

А. В. Шастин, Т. И. Годовикова, С. П. Голова,
Л. И. Хмельницкий, Б. Л. Корсунский

НИТРОМЕТИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 1,3,5-ТРИАЗИНА. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

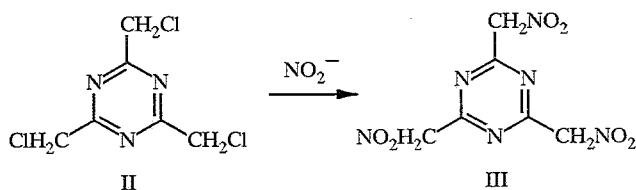
Исследована реакция деструктивного нитрования 2,4,6-трис[ди(карбокси)метил]-1,3,5-гексагидротриазина и его эфиров. Впервые синтезирован первый представитель нитрометильных производных 1,3,5-триазина — 2,4,6-трис(нитрометил)-1,3,5-триазин.

Как видно из фундаментальных обзоров [1, 2], а также из работ [3—5], посвященных 1,3,5-триазинам, сведения о нитрометильных производных этих соединений в литературе отсутствуют. Ранее мы впервые сообщили о синтезе [6, 7] и свойствах [7, 8] 2,4,6-трис(тринитрометил)-1,3,5-триазина (I). Настоящая статья посвящена синтезу нитрометил- и динитрометилзамещенных 1,3,5-триазина.

Реакционная способность 1,3,5-триазинов связана как с особенностями строения цикла, так и с природой заместителя. Электроноакцепторные свойства триазинового кольца в алкилзамещенных триазинах повышают кислотность атомов водорода в группах α -CH₂, что позволяет проводить реакции их алкилирования, ацилирования, конденсации [2 (с. 472), 9, 10].

Особый интерес в синтетическом плане представляют нитрометильные производные 1,3,5-триазина, имеющие подвижный атом водорода. Ориентируясь на доступность исходных веществ и проанализировав литературные данные по 1,3,5-триазинам, мы выбрали четыре основных подхода к синтезу целевых соединений.

1. Нуклеофильное замещение атомов хлора в 2,4,6-трис(хлорметил)-1,3,5-триазине (II) на нитрогруппу:

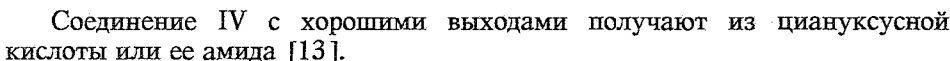


Исходный триазин II легко получается из хлорацетонитрила [11].

Реакцию соединения II с нитритами натрия и калия проводили в водно-спиртовом (2 : 1) растворе при комнатной температуре (10 ч) и при кипячении (2 ч). Во всех опытах конечный продукт представлял собой кристаллическую массу, в ИК спектре которой отсутствовали полосы поглощения нитрогруппы, но присутствовали полосы поглощения карбоксильной группы.

Из литературы известно [12], что взаимодействие некоторых бензилгалогенидов с нитритом натрия в ДМФА или ДМСО часто приводит не к соответствующим фенилнитрометанам, а к бензойным кислотам. Мы провели реакцию бензилхлорида с нитритом натрия в системе вода—этанол, 1 : 2, и в качестве основного продукта выделили с 50% выходом бензойную кислоту, совпадающую по своим характеристикам с заведомым образцом.

2. Тримеризация хлординитроацетонитрила (IV) с последующим восстановлением атомов хлора:



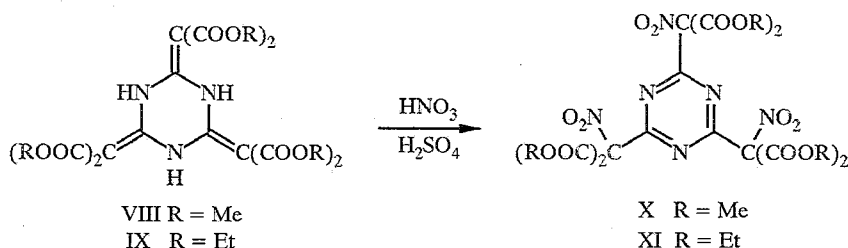
Действие ацетата натрия на продукт взаимодействия нитрила IV со спиртом в присутствии HCl (20 °C, 2 ч) приводило к бурной реакции, сопровождающейся сильным разогреванием и выделением окислов азота. Экстракцией реакционной смеси органическими растворителями не удалось выделить индивидуальных веществ. Нитрил IV в присутствии хлорсульфоновой кислоты не изменялся, независимо от продолжительности реакции (48 ч при температуре от 0 до 20 °C).

Учитывая высокую реакционную способность тринитрометильных групп в триазине I по отношению к нуклеофильным реагентам (вода, спирты, амины) [7, 8] и литературные данные по превращению тринитрометильного фрагмента в динитрометильный, мы смоделировали условия восстановления соединения I: 1) восстановление нельзя проводить в нуклеофильной среде, т. е. использовать водные, спиртовые, аминные растворы; 2) восстановитель должен быть слабым нуклеофилом, чтобы свести к минимуму процессы замещения тринитрометильных групп; 3) восстановитель должен представлять собой объемную молекулу, чтобы избежать замещения за счет стерических затруднений.

1255

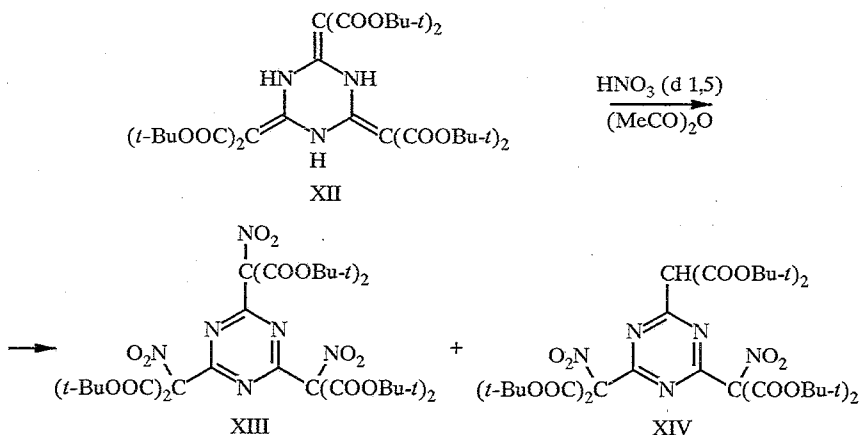
групп. Сигналы нитрогрупп присутствовали и в спектре ЯМР ^{14}N . Попытка очистки соединения VII перекристаллизацией привела к разложению вещества. Таким образом, судя по нашим данным, получить триазины III и V нитрованием гексакислоты VI мало вероятно.

Ранее нами было показано, что эфиры (VIII, IX) гексакислоты VI при действии смеси концентрированных азотной и серной кислот с высокими выходами превращаются в соответствующие 2,4,6-трис[ди(алкоксикарбонил)нитрометил]-1,3,5-триазины (X, XI) [6], которые могли бы быть предшественниками триазина III.



Попытки омылить эфиры X и XI в кислотных или щелочных условиях оказались безуспешными.

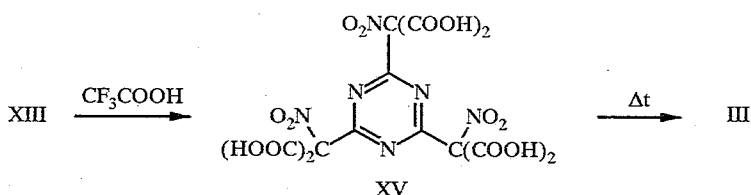
Соответствующий третбутиловый эфир (XII) гексакислоты VI при нитровании действием конц. $\text{HNO}_3 + \text{As}_2\text{O}$ дает смесь триазинов XIII и XIV с общим выходом 95%:



Попытки повысить выход продукта XIII за счет увеличения продолжительности реакции или количества HNO_3 приводят только к разложению реакционной смеси. Более мягкие условия нитрования с использованием HNO_3 (d 1,42) позволяют избежать разложения, однако общий выход соединений XIII и XIV снижается на 5...10% и до 15...20% возрастает содержание триазина XIV в продуктах реакции.

Смесь триазинов XIII и XIV легко разделяется перекристаллизацией из этанола, в котором не растворяется эфир XIII. При омылении триазина XIII трифторуксусной кислотой образуется соответствующая гексакислота (XV), декарбоксилирование которой при нагревании в этаноле или метаноле приводит к целевому продукту III с выходом 80%.

Триазин III, судя по спектру ЯМР, существует исключительно в нитрометильной форме. Это соединение является сильной CH -кислотой и легко дает трилитиевую соль (XVI) при обработке метилатом или этилатом лития в соответствующем спирте.



Наши многочисленные попытки пронитровать триазин III или его трилитиевую соль XVI не привели к получению продукта V — во всех случаях было выделено полимерное соединение не установленного строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Specord в таблетках КВг. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{14}N получены на приборе Bruker AM-300 (300, 75,5, 21,67 МГц соответственно), внутренний стандарт ТМС. Температуры плавления определены на нагревательном столике типа Voetius со скоростью нагрева $4^\circ\text{C}/\text{мин}$ вблизи точки плавления.

Синтез 2,4,6-трис[ди(*трет*-бутоксикарбонил)метил]-1,3,5-гексагидротриазина (XII) описан в работе [7].

Нитрование гексакислоты VI смесью концентрированных азотной и серной кислот. К охлажденной до 0°C смеси 10 мл азотной (d 1,51) и 40 мл серной (d 1,84) кислот добавляют при перемешивании гексакислоту VI, приготовленную из 2,9 г (4 ммоль) гексаэфира XII. Перемешивание продолжают 6 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают конц. H_2SO_4 , экстрагируют 60...80 мл горячего CCl_4 , экстракт очищают от следов H_2SO_4 встряхиванием со свежепрокаленным сульфатом магния. Выпавшие при охлаждении фильтрата кристаллы отфильтровывают, высушивают на воздухе. Получают 0,7 г соединения VII, содержащего (судя по спектральным характеристикам) до 10% триазина I, $T_{\text{пл}} 67...72^\circ\text{C}$ (разл.). ИК спектр: 1620, 1605, 1560, 1300, 1280, 1000, 980 cm^{-1} . Спектр ПМР (CDCl_3): 7,54 м. д. (1H, с, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 166,87 (N—C—CH, $^2J_{\text{CH}} = 3,5$ Гц); 164,95 (C=N); 120,86 [$\text{C}(\text{NO}_2)_3$]; 107,58 м. д. [$\text{HC}(\text{NO}_2)_2$], $^1J_{\text{CH}} = 173,1$ Гц. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3): -42,78 (NO_2 в $\text{C}(\text{NO}_2)_3$); -32,70 м. д. (NO_2 в $\text{CH}(\text{NO}_2)_2$). Найдено, %: C 15,75; H 2,02; N 33,22. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_{11}\text{O}_{16}$. Вычислено, %: C 14,91; H 0,20; N 31,89.

2,4,6-Трис[ди(*трет*-бутоксикарбонил)нитрометил]-1,3,5-триазин (XIII) и 2,4-бис[ди(*трет*-бутоксикарбонил)нитрометил]-6-ди(*трет*-бутоксикарбонил)метил]-1,3,5-триазин (XIV). К смеси 120 мл уксусного ангидрида, 120 мл абс. CCl_4 и 45 мл HNO_3 (d 1,51) при охлаждении ($0...10^\circ\text{C}$) и перемешивании добавляют 14,5 г (20 ммоль) гексаэфира XII в 40 мл CHCl_3 . Перемешивают при этой температуре 1,5...2 ч, убирают охлаждение и перемешивают еще 30 мин при $18...20^\circ\text{C}$. Выливают реакционную смесь в 500 мл ледяной воды, перемешивают 1 ч, органический слой отделяют, водный экстрагируют CHCl_3 (3×100 мл). Вытяжки объединяют с органическим слоем, промывают водой (3×100 мл) и один раз водным раствором бикарбоната натрия. Высушивают хлористым кальцием, удаляют растворитель в вакууме и к остатку добавляют 150 мл этанола. Нагревают содержимое колбы до 60°C , осадок отфильтровывают, промывают спиртом и высушивают на воздухе. Получают 14,6 г (85%) триазина XIII. Из фильтрата при охлаждении выпадает триазин XIV, его отфильтровывают, промывают спиртом и высушивают на воздухе. Выход 1,1 г (10%).

Триазин XIII: $T_{\text{пл}} 155...157^\circ\text{C}$. ИК спектр: 1760, 1570, 1550, 1250, 820 cm^{-1} . Спектр ПМР (CDCl_3): 1,48 м. д. (54H, с, 18 CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 169,45 (C=N), 157,36 (COO), 100,53 (C— NO_2), 67,26 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 27,36 м. д. (CH_3). Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3): -17,93 м. д. (NO_2). Найдено, %: C 50,44; H 6,66; N 9,42. $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{N}_6\text{O}_{18}$. Вычислено, %: C 50,34; H 6,33; N 9,78.

Триазин XIV: $T_{\text{пл}} 108...110^\circ\text{C}$. ИК спектр: 1760, 1550, 1250, 820 cm^{-1} . Спектр ПМР (CDCl_3): 1,42 м. д. (54H, с, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 173,49 (CH—C=N, $^2J_{\text{CH}} = 10,2$ Гц); 169,21 (CNO₂—C=N); 163,32 (CH—C—OOC, $^2J_{\text{CH}} = 8,2$ Гц); 157,71 (CNO₂COOC); 100,71 (CNO₂); 83,48 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 63,12 (CH, $^1J_{\text{CH}} = 134,04$ Гц); 27,87 и 27,44 м. д. (CH_3). Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3): -17,68 м. д. (NO_2). Найдено, %: C 53,27; H 6,50; N 8,49. $\text{C}_{36}\text{H}_{55}\text{N}_5\text{O}_{16}$. Вычислено, %: C 53,12; H 6,81; N 8,60.

2,4,6-Трис(нитрометил)-1,3,5-триазин (III). К смеси 70 мл CF_3COOH и 70 мл сухого CHCl_3 добавляют при перемешивании 30,8 г (36 ммоль) триазина XIII. Реакционную массу перемешивают при комнатной температуре 2 ч. Осадок отфильтровывают, высушивают на воздухе, затем растворяют в 100 мл метанола или этанола и нагревают до кипения. Охлаждают льдом, выпавший осадок отфильтровывают, высушивают на воздухе. Получают 7,43 г (80%) триазина III с $T_{\text{пл}} 155^\circ\text{C}$ (разл.). ИК спектр: 3020, 2960, 1530, 1410, 1350, 1300, 900 cm^{-1} . Спектр ПМР $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$: 6,06 м. д. (6H, с, 3 CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$: 171,71 (C=N, д, $^2J_{\text{CH}} = 6,3$ Гц); 80,94 м. д. (CH_2 , т, $^1J_{\text{CH}} = 150,2$ Гц). Спектр ЯМР ^{14}N $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$: -8,57 м. д. (NO_2). Найдено, %: C 27,96; H 2,29; N 32,30. $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$. Вычислено, %: C 27,91; H 2,34; N 32,56.

Трилитиевая соль 2,4,6-трис(нитрометил)-1,3,5-триазина (XVI). К реакционной смеси, содержащей 50 мл этанола или метанола и 30...50 мг гидрида лития (избыток), добавляют 0,26 г (10 ммоль) триазина III при 18°C и перемешивании. После 2-часовой выдержки при этой температуре нагревают реакционную массу 15 мин при 50°C , охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают, промывают спиртом и высушивают при $100\text{--}150^\circ\text{C}$. Выход 0,27 г (~100%), $T_{\text{пл}} > 250^\circ\text{C}$ (разл.). Спектр ПМР (D_2O): 6,77 м. д. (3H, с, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O): 165,84 (C=N, $^2J_{\text{CH}} = 4,9$ Гц); 122,57 м. д. (CH, $^1J_{\text{CH}} = 186,38$ Гц). Спектр ЯМР ^{14}N (D_2O): -46,71 м. д. (NO_2). Найдено, %: C 26,08; H 0,98; N 30,39. $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_6\text{O}_6\text{Li}_3$. Вычислено, %: C 26,11; H 1,09; N 30,45.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Comprehensive Heterocycl. Chem./ Ed. Katritzky A. R., Rees C. W. — Oxford etc.: Pergamon Press, 1984. — Part 2B. — Vol. 3. — P. 462.
2. Rapoport L., Smolin E. M. Heterocyclic compounds. XIII. s-Triazine and derivatives. — New York; London: Wiley, 1959. — 668 p.
3. Мартин Д., Брауэр М., Панкратов В. А. // Успехи химии. — 1978. — Т. 47. — С. 1814.
4. Зильберман Е. Н. // Химия нитрилов. — М.: Химия, 1972. — С. 374.
5. Мельников Н. Н. // Пестициды. — М.: Химия, 1987. — С. 639.
6. Shastin A. V., Godovikova T. I., Golova S. P., Kuz'min V. S., Khmel'nitskii L. I., Korsunskii B. L. // Mendeleev Commun. — 1995. — N 1. — P. 17.
7. Шастин А. В., Годовикова Т. И., Голова С. П., Хмельницкий Л. И., Корсунский Б. Л. // ХГС. — 1995. — № 5. — С. 674.
8. Шастин А. В., Годовикова Т. И., Голова С. П., Поворин М. В., Дмитриев Д. Е., Декаприлевич М. О., Стреленко Ю. А., Стручков Ю. Т., Хмельницкий Л. И., Корсунский Б. Л. // ХГС. — 1995. — № 5. — С. 679.
9. Grundmann C., Weisse G. // Chem. Ber. — 1951. — Bd 84. — S. 864.
10. Grundman C., Mini V. // J. Org. Chem. — 1964. — Vol. 29. — P. 678.
11. Schaefer F. C., Peters G. A. // J. Org. Chem. — 1961. — Vol. 26. — P. 2778.
12. Kornblum N., Larson H. O., Blackwood R. K., Mooberry D. D., Oliveto E. P., Graham G. E. // J. Amer. Chem. Soc. — 1956. — Vol. 78. — P. 1497.
13. Parker C. O. // Tetrahedron. — 1962. — Vol. 17. — P. 109.
14. Коршак В. В., Кутенов Д. Ф., Панкратов В. А., Анциферова Н. П., Виноградова С. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1973. — № 6. — С. 1408.
15. Meisenheimer J., Schwarz M. // Chem. Ber. — 1906. — Bd 39. — S. 2543.
16. Hantzsch A., Rinckenberger A. // Chem. Ber. — 1899. — Bd 32. — S. 628.
17. Meisenheimer J. // Chem. Ber. — 1903. — Bd 36. — S. 434.
18. Zeldin L., Shechter H. // J. Amer. Chem. Soc. — 1957. — Vol. 79. — P. 4708.
19. Glover D. J. // J. Org. Chem. — 1964. — Vol. 29. — P. 990.
20. Краюшкин М. М., Андреева Т. Г., Шварц И. Ш., Севостьянова В. В., Яровенко В. Н., Новиков С. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1980. — № 3. — С. 642.
21. Parker C. O., Emmons W. D., Rolewicz H. A., McCallum K. S. // Tetrahedron. — 1962. — Vol. 17. — P. 79.
22. Glover D. J., Kamlet M. J. // J. Org. Chem. — 1961. — Vol. 26. — P. 4734.
23. Петросян В. А., Словецкий В. И., Майрановский С. Г., Файнзильберг А. А. // Электрохимия. — 1970. — Т. 6. — С. 1595.
24. Петросян В. А., Словецкий В. И., Майрановский С. Г., Файнзильберг А. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1971. — № 8. — С. 1690.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 117913

Поступило в редакцию 25.12.96

Институт химической физики РАН
в Черноголовке, Черноголовка 142432