

А. В. Шастин, Т. И. Годовикова, Б. Л. Корсунский

ТРИЗАМЕЩЕННЫЕ 1,3,5-ТРИАЗИНЫ

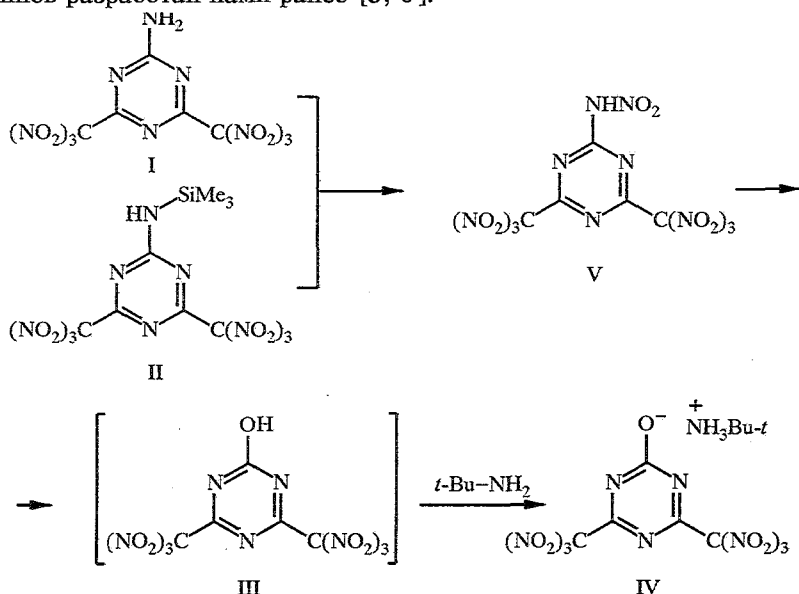
4\*. СИНТЕЗ

2-НИТРОАМИНО-4,6-БИС(ТРИНИТРОМЕТИЛ)-1,3,5-ТРИАЗИНА

Изучено нитрование 2-амино-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазины и его производных по аминогруппе. Впервые синтезирован соответствующий 2-нитроаминотриазин.

Нитроамины проявляют высокую реакционную способность и поэтому представляют интерес в научном и прикладном отношениях [1]. В ряду 1,3,5-триазинов известны N-нитроамины. При нитровании 2,4,6-триаминотриазина (меламина) смесью азотной кислоты и уксусного ангидрида образуется 2,4-бис(нитроамино)-6-гидрокси-1,3,5-триазин (динитроаммелин) [2]. Триацетилмеламин в этих условиях превращается в 4,6-дигидрокси-2-нитроамино-1,3,5-триазин, а при взаимодействии с дымящей азотной кислотой получается N-нитро-N',N''-диацетилмеламин [3]. Описан также 2,4,6-трис(метилнитроамино)-1,3,5-триазин [4].

В настоящей работе изучено нитрование в различных условиях с применением ряда нитрующих агентов 2-амино- и 2-триметилсилиламино-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазинов (I и II). Метод синтеза указанных триазинов разработан нами ранее [5, 6].

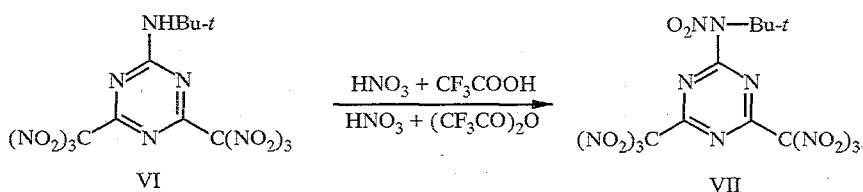


Многочисленные попытки осуществить прямое N-нитрование соединений I и II не привели к успеху. При действии смеси азотной кислоты и уксусного ангидрида амин I возвращался из реакции неизменным, а замещенный амин II превращался в него. При использовании смесей

\* Сообщение 3 см. [1].

азотной кислоты с трифторуксусной кислотой, ее ангидридом и серной кислотой, а также борфторида нитрония в ацетонитриле или азотной кислоты ( $d = 1,5$ ) получался только 2-гидрокси-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазин (III), выделенный в виде *трет*-бутиламмониевой соли (IV). Вполне вероятно, что в процессе этой реакции идет нитрование исходных соединений I и II до 2-нитроамино-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазина (V), который под действием присутствующих в нитрующих агентах окислов азота превращается в нестойкое соединение III.

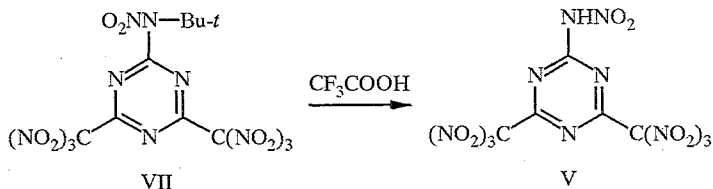
Предполагая, что основной причиной неудачи прямого нитрования триазинов I и II является нестабильность нитроамина V в выбранных условиях, мы применили промежуточную защиту нитроаминной группы. В качестве исходного соединения использовали 2-*трет*-бутиламино-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазин (VI). Его нитрование смесью азотной и трифторуксусной кислот или азотной кислоты и трифторуксусного ангидрида с хорошими выходами приводит к 2-*трет*-бутилнитроамино-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазину (VII).



Строение соединения VII подтверждено физико-химическими методами и данными элементного анализа. В его ИК спектре присутствуют полосы поглощения группы  $\text{NO}_2$  и триазинового цикла и отсутствуют полосы, характерные для группы  $\text{NH}$ , а в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  также сильнополюсный сигнал протона этой группы.

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  не противоречит структуре VII и содержит характерные сигналы атомов углерода триазинового цикла (162,72 и 161,81 м. д.), тринитрометильных групп (121,58), четвертичного атома углерода (67,78) и метильных групп (27,33). В спектре ЯМР  $^{14}\text{N}$  наблюдаются два сигнала разной интенсивности атомов азота нитрогрупп при -40,39 ( $\text{C}(\text{NO}_2)_3$ ) и -41,13 м. д. ( $\text{N}-\text{NO}_2$ ).

При кипячении триазина VII в трифторуксусной кислоте происходит снятие *трет*-бутильной защиты и с выходом 56% образуется нитроамина V.



Строение соединения V подтверждено спектральными методами и данными элементного анализа. Его ИК спектр содержит полосы поглощения групп  $\text{NH}$  и  $\text{NO}_2$ , а также триазинового цикла. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  имеется единственный синглетный сигнал протона группы  $\text{NH}$  (5,17 м. д.). В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  наблюдаются сигналы атомов углерода триазинового цикла (164,06 и 162,34 м. д.) и тринитрометильных групп (121,28 м. д.). В спектре ЯМР  $^{14}\text{N}$  сигналы атомов азота тринитрометильных группировок сдвинуты в более слабое поле (-45,56 м. д.) по сравнению с аналогичными сигналами триазина VII, а для группы  $\text{N}-\text{NO}_2$  этот сдвиг более значительный (-64,00 м. д.).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Синтез 2-амино-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазина I описан в работе [4], а получение 2-триметилсилиламино- и трет-бутиламино-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазинов II и VI в работе [5].

трет-Бутиламмониевая соль 2-гидрокси-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазина (IV). К раствору 394 мг (1 ммоль) триазина I или 4,66 мг (1 ммоль) триазина II в 4 мл  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  при 0 °С добавляют 0,5 мл  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1,5$ ). Реакционную смесь перемешивают 1 ч при температуре 18...20 °С, затем упаривают на ротонном испарителе. Остаток экстрагируют хлороформом, экстракт промывают минимальным количеством холодной воды (5 мл) и затем добавляют к нему 1 мл трет-бутиламина. Выпавший осадок продукта отфильтровывают, высушивают на фильтре и перекристаллизовывают из смеси хлороформ—этилацетат, 1 : 1. Получают 230 мг (50%) триазина IV.  $T_{\text{пл}}$  150 °С (разл.). ИК спектр: 3210, 3165, 3050, 2975, 2900, 2810, 1690, 1575, 1530, 1440, 1400, 1380, 1350, 1275, 1225, 1115, 765, 755  $\text{cm}^{-1}$ . Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 164,98; 163,34 (—C=N); 121,90 (C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); 51,58 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 29,53 м. д. (CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  [ $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ]: -35,47 ( $\Delta\nu_{1/2}$  4,5 Гц, NO<sub>2</sub>); -324,29 м. д. (уш. с.  $^+\text{NH}_3\text{C}_4\text{H}_9$ -трет). Найдено, %: С 23,26; Н 2,69; N 29,73.  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_{10}\text{O}_{13}$ . Вычислено, %: С 23,09; Н 2,58; N 29,91.

2-(трет-Бутилнитроамино)-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазин (VII). К раствору 720 мг (1,6 ммоль) триазина VI в 3 мл  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  или  $\text{CF}_3\text{COOH}$  при 0 °С добавляют 1,5 мл  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1,5$ ), перемешивают 1 ч при 18...20 °С и добавляют 5...6 мл холодной воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 2 мл охлажденной до 0 °С  $\text{CF}_3\text{COOH}$  и высушивают на фильтре в токе сухого азота или аргона. Получают 670 мг (84%) триазина VII.  $T_{\text{пл}}$  92 °С. Экстракцией фильтрата (вместе с кислотой от промывки осадка)  $\text{CHCl}_3$  можно довести выход продукта VII до количественного. ИК спектр: 1605, 1575, 1570, 1550, 1495, 1480, 1430, 1350, 1260, 1240, 1150, 1090, 1010, 960, 910  $\text{cm}^{-1}$ . Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,70 м. д. (9H, с, 3CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 162,72; 161,81 (—C=N); 121,58 (C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); 67,78 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 27,33 м. д. (CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): -40,39 (NO<sub>2</sub> в C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); -41,13 м. д. (N—NO<sub>2</sub>). Найдено, %: С 21,98; Н 1,54; N 31,31.  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_{11}\text{O}_{14}$ . Вычислено, %: С 21,83; Н 1,83; N 31,11.

2-Нитроамино-4,6-бис(тринитрометил)-1,3,5-триазин (V). Раствор 670 мг (1,35 ммоль) триазина VII в 5 мл трифторуксусной кислоты кипятят 15 мин, охлаждают, кристаллы отфильтровывают, промывают охлажденной  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (2 мл), высушивают на фильтре в токе сухого азота или аргона. Получают 0,59 г (56%) продукта V.  $T_{\text{пл}}$  69...70 °С (разл.). Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 5,17 м. д. (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 164,06; 162,34 (—C=N); 121,28 (C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>). Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): -45,56 (с,  $\Delta\nu_{1/2} = 2,25$  Гц, NO<sub>2</sub> в C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); -64,00 м. д. (уш. с, N—NO<sub>2</sub>). Найдено, %: С 14,08; Н 0,10; N 34,93.  $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_{11}\text{O}_{14}$ . Вычислено, %: С 13,68; Н 0,22; N 35,09.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шагин А. В., Годовикова Т. И., Корсунский Б. Л. // ХГС. — 1999. — № 1. — С. 72.
2. Химия нитро- и нитрозогрупп / Под ред. Г. Фойера, пер. с англ. — М., 1972. — Т. 1. — С. 467.
3. Atkinson E. R. // J. Amer. Chem. Soc. — 1951. — Vol. 73. — P. 4443.
4. Ritter H., Licht H. H. // Propellants. Explosives. Pyrotechnics. — 1993. — Vol. 18. — P. 81.
5. Шагин А. В., Годовикова Т. И., Голова С. П., Хмельницкий Л. И., Корсунский Б. Л. // ХГС. — 1995. — № 5. — С. 674.
6. Шагин А. В., Годовикова Т. И., Голова С. П., Поворин М. В., Дмитриев Д. Е., Декапрелевич М. О., Стреленко Ю. А., Стручков Ю. Т., Хмельницкий Л. И., Корсунский Б. Л. // ХГС. — 1995. — № 5. — С. 679.

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

Поступило в редакцию 30.01.98

Институт химической физики в Черноголовке,  
Черноголовка Московской обл. 142432, Россия