

Т. И. Годовикова, С. А. Возчикова, Е. Л. Игнатьева,
Л. И. Хмельницкий, Б. Л. Корсунский

РЕАКЦИИ 2,4-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 5-НИТРО-1,2,3-ТРИАЗОЛ- 1-ОКСИДОВ

3*. ДЕСТРУКТИВНОЕ НИТРОВАНИЕ НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ 2-АЦЕТОНИЛТРИАЗОЛ- И АЗОТРИАЗОЛОКСИДОВ

Изучено деструктивное нитрование ацетонилтриазол- и азотриазол-оксидов до соответствующих тринитрометильных производных.

Ключевые слова: нитротриазолоксиды, оксипропильная группировка, тринитрометильные и ацетонильные производные, деструктивное нитрование, окисление.

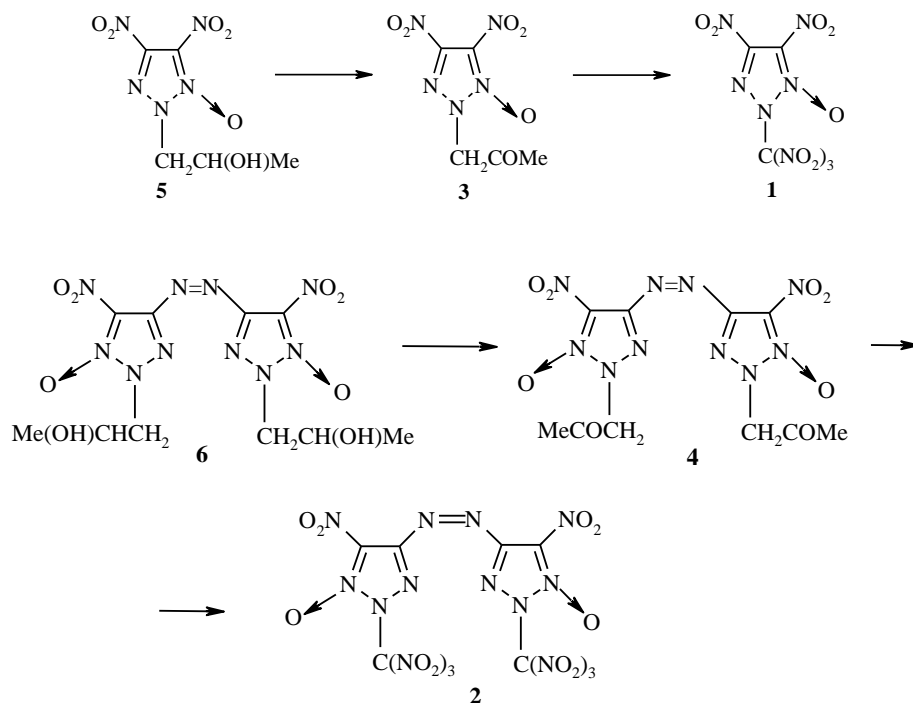
Ранее нами было осуществлено окисление замещенных аминотриазолоксидов до динитропроизводных триазол- и азотриазолоксидов [1, 2].

Настоящее сообщение посвящено разработке метода синтеза полинитротриазолоксидов на основе реакции деструктивного нитрования соответствующих ацетонильных производных. Деструктивное нитрование нитрокарбонильных соединений различных классов является новым, достаточно общим методом получения полинитропроизводных [3, 4], причем показано что большое число гетероатомов в цикле, а также наличие высокоакцепторных заместителей значительно повышают способность соединения к указанной реакции. В частности, на ее основе хорошо разработан и широко применяется метод синтеза N-полинитрометилазолов, 1,2,4-триазолов, тетразолов [4]. В ряду 1,2,3-триазол-1-оксидов до наших работ деструктивное нитрование не изучалось.

С целью синтеза 4,5-динитро-2-тринитрометил-1,2,3-триазол-1-оксида (**1**) и 4,4'-азо-5-нитро-2-тринитрометил-1,2,3-триазол-1-оксида (**2**) объектами исследования были выбраны 2-ацетонил-4,5-динитро-1,2,3-триазол-1-оксид (**3**) и 4,4'-азо-2-ацетонил-5-нитро-1,2,3-триазол-1-оксид (**4**), которые были получены нами при окислении реактивом Джонса (хромовый ангидрид в водном растворе серной кислоты [5, 6]) 4,5-динитро-2-(2-оксипропил)-1,2,3-триазол-1-оксида (**5**) и 4,4'-азо-5-нитро-2-(2-оксипропил)-1,2,3-триазол-1-оксида (**6**).

Реактив Джонса, добавленный к раствору спирта в ацетоне, обладает преимуществом быстрого окисления в мягких условиях. Этот метод предпочтительнее, если отсутствуют легко окисляющиеся функциональные группы и реакцию проводят с небольшим количеством вещества [5].

* Сообщение 2 см. [1].



При взаимодействии кетона **3** со смесью концентрированных азотной и серной кислот с выходом 50% был получен полинитротриазолоксид **1**.

Аналогичная реакция деструктивного нитрования азотриазолоксида **4** не проводилась ввиду нестабильности в серной кислоте исходного соединения. Поэтому в качестве нитрующих соединения **4** агентов были исследованы концентрированная (*d* 1.5) и 70% азотная кислота, а также следующие смеси: трифторуксусная кислота–азотная кислота (*d* 1.5), 3:2 (А); трифторуксусный ангидрид–азотная кислота (*d* 1.5), 3:2 (В); трифторуксусная кислота–азотная кислота (*d* 1.5)–четыреокись азота, 2:2:1 (С).

При нитровании азотриазолоксида **4** концентрированной (*d* 1.5) или 70% азотной кислотой образование новых продуктов было зафиксировано только хроматографически, выделить их не удалось.

За ходом реакций с использованием нитрующих смесей А–С следили с помощью УФ спектроскопии. В случае смеси В характер кривых УФ спектра реакционной массы изменялся через 5 ч, а новый пик с λ 315 нм (поглощение в этой области относится к соединениям с тринитрометильной группой, т. е. к продукту **2**) появлялся через 7.5 ч. Для смеси С аналогичные изменения в спектре наблюдались через 4.0 и 6.5 ч соответственно.

Наилучший выход полинитроазотриазолоксида **2** (41%) был достигнут при нитровании смесью А. При использовании смесей В и С выход продукта **2** составил 10 и 15 % соответственно.

В исследованных реакциях деструктивного нитрования соединений **3** и **4** образования соответствующих динитрометильных производных, как с помощью УФ спектроскопии, так и с помощью ТСХ, не было зафиксировано, что можно объяснить их высокой реакционной способностью, обусловленной, по-видимому, наличием в молекулах электроноакцепторных заместителей и N-оксидного фрагмента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрофотометре Specord IR-75 и UR-20 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^{13}C и ^{14}N получены на приборе Bruker AM-300 при частотах 75 и 21.67 МГц соответственно, внутренний стандарт TMS. УФ спектр снят на приборе Specord-UV в абсолютном этаноле. Масс-спектры получены на приборе фирмы Varian с прямым вводом образца в ионный источник при энергии ионизирующих электронов 70 эВ, ускоряющем напряжении 1.75 кВ и токе эмиссии 100 мА. Температуры плавления определены на столике типа Voetius со скоростью нагрева $4^\circ/\text{мин}$ в точке плавления. ТСХ проводилась на Silufol UV-254 (элюент хлористый метилен) с детектированием в УФ свете.

Синтез соединений **5** и **6** описан в работе [1].

Окисление триазолоксидов 5 и 6 реактивом Джонса (общая методика). К раствору в 20 мл ацетона 0.1 г (0.43 ммоль) триазолоксида **5** или 0.1 г (0.25 ммоль) азотриазолоксида **6** при $10\text{--}20^\circ\text{C}$ и перемешивании добавляют по каплям 0.13 или 0.40 мл, соответственно, смеси, приготовленной из 0.25 г хромового ангидрида, 0.25 мл конц. H_2SO_4 и 0.75 мл воды. Реакционную массу выдерживают 3 ч при той же температуре, контролируя ее состав с помощью ТСХ (элюент эфир), далее сульфат хрома отфильтровывают и промывают ацетоном (5 мл \times 3). Ацетон после промывки объединяют с фильтратом и высушивают прокаленным сульфатом магния. Растворитель удаляют на роторном испарителе, к остатку добавляют небольшое количество эфира или спирта и отфильтровывают образовавшийся осадок продукта. Получают:

2-ацетонил-4,5-динитро-1,2,3-триазол-1-оксид (3) из соединения **5** с выходом 0.07 г (70%). Т. пл. 98°C . ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3010, 2960, 1730, 1580, 1560, 1490, 1450, 1440, 1410, 1380, 1340, 1330, 1300, 1240, 1180, 1130, 1080, 1040, 980, 930, 800, 720. УФ спектр (MeOH), λ , нм: 228 и 335. Масс-спектр: 231 M^+ , 143 [$\text{M} - \text{NO}_2^\bullet - \text{CH}_3\text{CHO}$], 96 [$143 - \text{NO}_2^\bullet - \text{H}^\bullet$]. Найдено, %: C 25.75; H 1.95; N 30.37. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_6$. Вычислено, %: C 25.97; H 2.16; N 30.30;

4,4'-азо-2-ацетонил-5-нитро-1,2,3-триазол-1-оксид (4) из соединения **6** с выходом 0.07 г (70%). Т. пл. 177°C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2990, 2940, 1730, 1620, 1550, 1520, 1440, 1400, 1360, 1290, 1230, 1180, 1130, 1120, 1050, 1040, 990, 940, 860, 840, 810, 750. Масс-спектр: 398 M^+ , 352 [$\text{M} - \text{NO}_2^\bullet$], 341 [$\text{M} - \text{CH}_2\text{COCH}_3$], 335 [$352 - \text{HO}^\bullet$], 167 [$^*\text{N} = \text{NC}_2\text{HN}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)\text{N} \rightarrow \text{O}$], 57 [$^*\text{CH}_2\text{COCH}_3$]. Найдено, %: C 29.92; H 2.60; N 35.30. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_{10}\text{O}_8$. Вычислено, %: C 30.15; H 2.51; N 35.18.

Нитрование триазолоксида 3. К смеси 4 мл концентрированной азотной кислоты (d 1.5) и 60 мл концентрированной серной кислоты (d 1.84) добавляют порциями 0.6 г (1.9 ммоль) триазолоксида **3** при $0\text{--}5^\circ\text{C}$ и интенсивном перемешивании. Реакционную массу выдерживают при комнатной температуре 15–16 ч, затем выливают на лед, кристаллы отфильтровывают и высушивают на воздухе. Получают:

4,5-динитро-2-тринитрометил-1,2,3-триазол-1-оксид (1) с выходом 0.3 г. Фильтрат экстрагируют гексаном (20 мл \times 2), растворитель удаляют и выделяют дополнительно 0.1 г целевого продукта. Общий выход 0.4 г (50%). Т. пл. $38\text{--}40^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650, 1620, 1595, 1575, 1540, 1495, 1470, 1365, 1320, 1280, 1270, 1170, 1060, 1040, 940, 875, 810, 795, 725. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3), δ , м. д.: -43.70 (4- NO_2), -49.88 (5- NO_2), -49.80 [$\text{C}(\text{NO}_2)_3$]. Масс-спектр: 324 M^+ , 232 [$\text{M} - \text{NO}_2^\bullet - \text{NO}_2^\bullet$], 186 [$232 - \text{NO}_2^\bullet$], 174 [$\text{M} - \text{C}(\text{NO}_2)_3$], 112 [$174 - \text{O}^\bullet - \text{NO}_2^\bullet$], 66 [$112 - \text{NO}_2^\bullet$]. Найдено, %: C 11.11; N 34.79. $\text{C}_3\text{N}_8\text{O}_{11}$. Вычислено, %: C 11.11; N 34.57.

Нитрование азотриазолоксида 4 (общая методика). К 0.5 мл смеси А, В или С добавляют 0.05 г (0.1 ммоль) соединения **4** при 0°C и перемешивании. Реакционную массу выдерживают 1 сут при комнатной температуре, выливают на лед и отфильтровывают выпавший осадок, который промывают водой и гексаном. При использовании нитрующей смеси А получают:

4,4'-азо-5-нитро-2-тринитрометил-1,2,3-триазол-1-оксид (2) с выходом 0.03 г (41%). Т. пл. 68–70 °С. Вещество нестабильно, разлагается при хранении. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1640, 1625, 1610, 1580, 1556, 1555, 1505, 1380, 1360, 1330, 1280, 1245, 1175, 1120, 1035, 950, 855, 825, 795, 745. Спектр ЯМР ^{13}C (CD_2Cl_2), δ , м. д.: 113.9 [$\text{C}(\text{NO}_2)_3$], 127.6 [$\text{C}-\text{NO}_2$], 147.9 [$\text{C}-\text{N}=\text{N}$]. Спектр ЯМР ^{14}N (CD_2Cl_2), δ , м. д.: – 37.90 [NO_2], – 47.81 [$\text{C}(\text{NO}_2)_3$].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т. И. Годовикова, С. А. Возчикова, Е. Л. Игнатъева, Л. И. Хмельницкий, Б. Л. Корсунский, *ХГС*, 1356 (1999).
2. Т. И. Годовикова, Е. Л. Игнатъева, С. П. Голова, В. С. Кузьмин, Л. И. Хмельницкий, *ЖОрХ*, **33**, 1209 (1997).
3. Е. Л. Голод, И. К. Кукушкин, И. К. Моисеев, И. В. Целинский, *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, **41**, **В. I.**, 22 (1997).
4. V. V. Semenov, S. A. Shevelev, L. G. Mel'nikova, *Mendeleev Commun.*, 58 (1993).
5. К. Бюлер, Д. Пирсон, *Органические синтезы*, Мир, Москва, 1973, **2**, 92.
6. Л. Физер, М. Физер, *Реагенты для органического синтеза*, Мир, Москва, 1971, **4**, 176.

*Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН,
Москва 117913
e-mail: ogv@sacr.ioc.ac.ru*

*Поступило в редакцию 12.01.2000
После доработки 13.10.2000*

*Институт проблем химической физики
РАН, Черноголовка 142432*
