

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ГИДРОГЕНОЛИЗА 2,4,6,8,10,12-ГЕКСАБЕНЗИЛ-2,4,6,8,10,12- ГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА

В.В. Малыхин, А.И. Калашников, С.В. Сысолятин, И.А. Сурмачева, Г.В. Сакович

Исследован состав продуктов восстановительного гидрогенолиза 2,4,6,8,10,12-гексабензил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана при использовании различных источников брома.

Методы синтеза 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (HNIW, CL-20, ГАВ), мощного взрывчатого соединения, включают три основных этапа: построение гексаазаизовюрцитанового каркаса, перефункционалирование заместителей при атомах азота и нитролиз полученных соединений до ГАВ [1,2]. Способ, разработанный в нашей стране, также предусматривает ряд стадий [3] (рисунок 1).

Первый этап синтеза – получение гексабензилгексаазаизовюрцитана (ГБ) взаимодействием глиоксаля с бензиламином. Так как прямое нитрование ГБ не приводит к образованию ГАВ (в условиях реакции происходит разрушение гексаазаизовюрцитанового каркаса), необходимо проведение промежуточной стадии синтеза по замене бензильных групп при атоме азота на ацильные группы. Эта стадия реализуется в процессе гидродебензилирования-ацелирования, при этом происходит гидрогенолиз бензильных групп и ацелирование образующихся аминов уксусным ангидридом. Бензильные группы при атомах азота шестичленного цикла более устойчивы к этому процессу, и для их замены на формильные группы проводится вторая стадия гидродебензилирования в муравьиной кислоте. Последующее нитрование полученного 4,10-диформил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (ДФТА), приводит к ГАВ. ДФТА является наиболее

удобным предшественником ГАВ, так как при его применении удастся синтезировать целевой нитрамин с высоким выходом и чистотой [1].

4,10-Дибензил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан (ДБТА) получают с выходом 80 % при проведении гидрогенолиза ГБ в смеси уксусного ангидрида и диметилформамида в присутствии палладиевого катализатора и бромбензола. При проведении реакции параллельно происходит разрушение изовюрцитанового каркаса с образованием бензилацетамида, который является каталитическим ядом, и может приводить к снижению выхода ДБТА [4].

Исходя из предположения, что бромбензол в процессе гидрогенолиза, образуя бромистоводородную кислоту, способствует деградации изовюрцитанового каркаса, а также накоплению в реакционной массе значительного количества бензилацетамида, нами была исследована возможность использования других источников брома. Снижение количества бензилацетамида позволит многократно использовать катализатор гидрирования.

Гидрирование ГБ проводили при температуре 50 °С и давлении 1 – 5 кг/см². В качестве бромлирующих агентов были использованы 1,1-дибромэтан, бромистый метилен, этилбромид, бромформ, бромистый натрий, бромистый калий, тетраметиламмоний бромистый, аммоний бромистый.

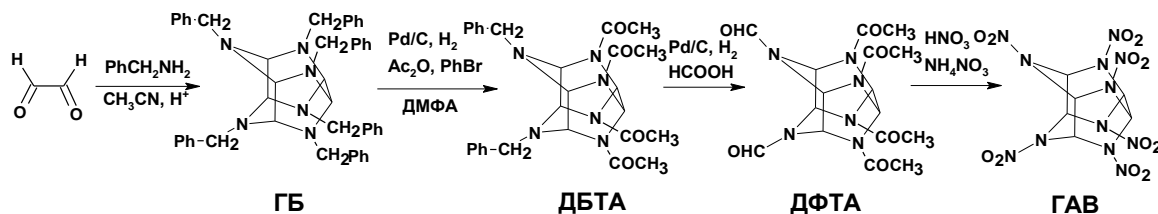


Рисунок 1. Получение 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана

Таблица 1

Состав продуктов гидрирования ГБ

Источник брома	Выход ДБТА крист. %	Состав реакционной массы после отделения ДБТА									
		Бензил-ацетамид %	Vn ₂ Ac ₄ (ДБТА) %	Vn ₄ Ac ₂ %	Vn ₃ Ac ₃ %	VnAc ₅ %	Vn ₂ EtAc ₃ %	VnEtAc ₄ %	EtAc ₅ %	Et ₂ Ac ₄ %	Неид. прим. %
C ₆ H ₅ Br	80	37,1	16,7	7,5		15,4			3,3		20,0
нет ¹	0	1,5	18,7 ²	2,8	48,6		12,3	1,6			14,5
CH ₃ CHBr ₂	78	22,3	2,3	4,8		16,3	9,3	0,8			55,8
CH ₂ Br ₂	78	16,0	20,6 ²			8,4	19,4	2,6 ³			33,0
C ₂ H ₅ Br	75	8,3	25,2 ²			26,8	9,1	3,6 ³	1,6	1,1	24,3
CHBr ₃	65	9,0	20,5 ²		18,6	1,9	39,0	2,7 ²			8,3
NaBr	73	6,8	38,4		6,8	7,8	13,2	12,6		2,0	7,2 ⁴
KBr ¹	0	2,2	19,8 ²	9,2 ²	42,2		15,8				10,8
Me ₄ NBr	75	4,6	22,3 ²			0,7	12,7	15,1 ³	1,5	2,9	40,2
NH ₄ Br	78	23,0	14,6			19,4			2,0	4,4	36,6 ⁵

Примечания: Заместители в гексаазизовюрцитановом каркасе: Vn – бензил; Et – этил, Ac – ацетил; ¹ – анализировалась вся реакционная масса; ² – два изомера; ³ – три изомера; ⁴ – в том числе бензилтетраацетилгексаазизовюрцитан, VnAc₄ (2,0 %), бензилдиэтил-триацетилгексаазизовюрцитан, VnEt₂Ac₃ (4,1 %); ⁵ – в том числе гексаацетилгексаазизовюрцитан Ac₆ (7,1 %)

Кроме того, для сравнения результатов проводили гидрирование с бромбензолом, а также гидрирование без бромлирующего агента. Образующийся во время реакции ДБТА отделяли вместе с катализатором, а оставшийся раствор анализировали с помощью ВЭЖХ с масс-селективным детектором (ХИ).

Исследование состава продуктов гидрирования показывает наличие в растворе помимо бензилацетамида целого ряда производных гексаазизовюрцитана (см. таблицу 1).

Полученные результаты указывают на то, что при гидрогенолизе ГБ реализуется ряд параллельно протекающих процессов:

- гидрогенолиз бензильных групп как в положении 2,6,8,12 (преимущественно), так и в положениях 4,10;
- восстановление ацетильных групп.
- деструкция ГБ с образованием бензилацетамида.

При замене бромбензола другими бромлирующими агентами снижается содержание бензилацетамида в реакционной массе, однако это не приводит к увеличению выхода ДБТА. Происходит изменение состава и соотношения продуктов гидрогенолиза. Проведение реакции без бромлирующего агента приводит к получению в основном трибензилтриацетилгексаазизовюрцитана – продукта неполного гидрогенолиза. При использовании бромистого калия гидрирование идет таким же образом, что связано с его низкой растворимостью в реакционной смеси. В то же время бромистый натрий, имеющий лучшую растворимость, приводит к получению ДБТА с выходом 73 %.

При использовании в качестве источника брома 1,1-дибромэтана, бромистого метилена, этилбромидом состав продуктов гидриро-

вания существенно не меняется. Бромформ способствует восстановлению ацетильных групп и накоплению в реакционной массе значительных количеств этилпроизводных гексаазизовюрцитана.

Использование солей бромистоводородной кислоты также катализирует кроме основной реакции восстановления ацетильных групп. Это выражается в образовании этил- и диэтилпроизводных гексаазизовюрцитана.

При снижении давления водорода до 0,1 кг/см² состав продуктов гидрирования существенно не изменялся. Также не обнаружено значительных изменений при многократном повторном использовании катализатора (n=1-10).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. В. Сысолятин, А. А. Лобанова, Ю. Т. Черникова, Г. В. Сакович, // Успехи химии. – 2005. - № 8. - С. 830.
2. Nielsen A. T., Chafin A. P, Christian S. L., et al. // Tetrahedron, 54. – 1998. – № 39. - P. 11793-11812.
3. Пат. 2199540 Россия С. В. Сысолятин, А. А. Лобанова, Ю. Т. Черникова / Б. И. 2003. № 6.
4. Bellamy, A.J. // Tetrahedron. – 1995. – Vol.51. – No.16. – P. 4711-4722.