

ПОЛУЧЕНИЕ 1,3-ДИАЗИДО-2-НИТРО-2-АЗАПРОПАНА (DANP) ИЗ ДИГИДРОКСИМЕТИЛНИТРАМИНА

Е.О. Данилова, С.Г. Ильясов

Предложен альтернативный способ получения 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропана, перспективного жидкого компонента высокоэнергетических конденсированных систем, включающий последующие стадии: ацетилирование дигидроксиметилнитрамина; хлорирование 1,3-диацетокси-2-нитро-2-азапропана; азидирование до DANP. Метод синтеза является селективным, и позволяет выделить 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропан в чистом виде без примесей.

Ключевые слова: азидоалкилнитрамины, 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропан, DANP, жидкое ВВ, пластификатор.

Алифатические азиды являются перспективными компонентами высокоэнергетических конденсированных систем. Азидная группа способствует повышению скорости горения и разлагается с выделением низкомолекулярного азота, что снижает температуру пламени и повышает бездымность. Не менее важным свойством линейных азидоалкилнитраминов является их совместимость с полимерными связующими, что дает возможность изготавливать качественные составы без введения дополнительных пластификаторов [1,2].

Одним из таких представителей азидоалкилнитраминов является DANP и, кроме того, это один из наиболее мощных жидких ВВ [1].

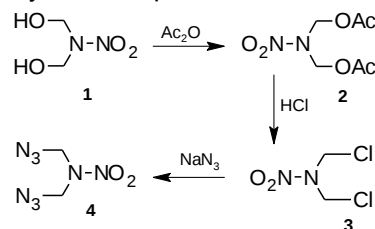
В настоящее время в литературе описан метод синтеза DANP из уротропина [3]. Недостатком этого метода является то, что при нитролизе уротропина азотной кислотой в уксусном ангидриде совместно образуются два продукта: 1,7-диацетокси-2,4,6-тринитро-2,4,6-триазагептан (DACTH) и 1,3-диацетокси-2-нитро-2-азапропан (DACNP). Причем DACNP, являющийся исходным при получении DANP, образуется как второстепенный продукт с низким выходом (9 %). 1,3-Диазидо-2-нитро-2-азапропан полученный, таким способом, очищают путем вакуумной перегонки или колоночной хроматографии. Общий выход продукта составляет 1,5 % [4].

Мы предположили, что данный азидоалкилнитрамин можно синтезировать из дигидроксиметилнитрамина, который вполне доступен и его получают способом, описанным в литературе [5].

Целью работы является разработка селективного метода синтеза 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропана из дигидроксиметилнитрамина **1**.

Синтез DANP включает в себя несколько стадий: 1) получение 1,3-ди-ацетокси-2-

нитро-2-азапропана; 2) хлорирование диацетоксипроизводного до дихлорметилнитрамина; 3) получение 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропана. Схему синтеза можно представить следующим образом:



На первой стадии проводили ацетилирование дигидроксипроизводного избытком уксусного ангидрида (мольное соотношение 1:4) при комнатной температуре в течение 48 ч. Окончание реакции контролировали методом тонкослойной хроматографии – r_f 0,66 (этиловый спирт : бензол в соотношении 1:5). Конечный продукт выделяли путем вакуумной перегонки, в результате чего получили 1,3-диацетокси-2-нитро-2-азапропан (DACNP) с выходом 40 %.

Хлорирование DACNP проводили газобразным HCl в среде диоксана при температуре 5÷15 °С [4]. После удаления растворителя и вакуумной пергонки сырьца выход соединения **3** составил 70 %.

Третью стадию – азидирование дихлорметилнитрамина, осуществляли в водно-ацетоновом растворе при комнатной температуре избытком азидата натрия в течение 3 ч [3,6]. Экстракцией реакционной массы и последующим удалением растворителя был выделен DANP с выходом 46 %.

1,3-Диазидо-2-нитро-2-азапропан представляет собой жидкость желтого цвета. ИК-спектр имеет характерную для азидоалкилнитраминов полосу поглощения в области 2100÷2110 см⁻¹. Анализ соединения **4** методом ТСХ показал наличие одного продукта – r_f 0,72 (этиловый спирт : бензол в соотноше-

нии 1:5). При работе с DANP необходимо учитывать его чувствительную природу к механическим воздействиям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полученные соединения идентифицировали методами ИК- и ЯМР- спектроскопии (^1H , ^{13}C , ^{15}N), данные анализа соответствуют значениям, приведенным в литературе [4]. Регистрацию ИК-спектров проводили на Фурье-спектрометре «ФТ-801». ЯМР-спектры регистрировали на «Bruker AM-400» спектрометре. В качестве эталона при измерении химических сдвигов использовали тетраметилсилан (^{13}C , 100,6 МГц; ^1H 400,13 МГц) и аммиак (^{15}N , 50,67 МГц).

1,3-Диацетокси-2-нитро-2-азапропан

(2). В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой и термометром, помещают 110,16 г (1,08 моль) уксусного ангидрида, охлаждают льдосолевой баней до температуры минус 5 ± 0 °C и дозируют 32,94 г (0,27 моль) дигидроксиметилнитрамина. Реакционную массу выдерживают 48 ч при комнатной температуре, разбавляют 100 мл воды и экстрагируют хлористым метиленом (3×50 мл). Органический слой промывают водой (2×40 мл), затем перемещают в трехгорлую колбу (250 мл) и нейтрализуют 60 мл 6 %-ного водного раствора NaOH при охлаждении, затем снова промывают водой (2×40 мл). Экстракт сушат MgSO_4 , растворитель отгоняют под вакуумом, остаток подвергают вакуумной перегонке, отбирая фракцию с температурой в парах 142 ± 150 °C/ 5 ± 6 мм рт. ст. Получают 22,25 г бесцветного маслообразного продукта, n_D^{22} 1,454. Выход 40 %. ИК, см^{-1} (сильная (s)/средняя (m)/слабая (w)): 3064 m, 1753 s, 1572 s, 1466 m, 1433 m, 1391 w, 1369 m, 1300 s, 1224 s, 1210 s, 1197 s, 1120 s, 960 s, 870 m, 831 m, 770 m. ^1H ЯМР (DMSO- d_6): 5,79 (s; 4 H, CH_2), 2,098 (s; 6 H, $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$). ^{13}C ЯМР (DMSO- d_6): 170,8 ($\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 71,8 (CH_2), 20,9 ($\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$). ^{15}N ЯМР: 346,3 (NNO_2), 194,5 (NNO_2).

1,3-Дихлоро-2-нитро-2-азапропан (3).

Хлорирование 1,3-диацетокси-2-нитро-2-азапропана проводят, как описано в литературе [4]. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, барбатором, помещают 40 %-ный раствор 22,25 г (0,108 моль) DACNP в 40 мл диоксана и насыщают его безводным газообразным хлороводородом при охлаждении льдосолевой баней и температуре 5 ± 15 °C в течение 45 минут. Реакционную массу выдерживают при температуре 4 °C 48 ч. Растворитель отгоняют, остаток перегоняют под вакуумом, при этом отбирают фракцию с температурой в парах 84 ± 85

°C/ 4 ± 6 мм рт. ст. Получают 12 г бесцветной жидкости, которая при стоянии кристаллизуется, Т пл $28 \pm 29,5$ °C, n_D^{25} 1,5056. Выход продукта 70 %. ИК, см^{-1} : 3064 m, 1734 w, 1563 s, 1456 m, 1431 m, 1395 w, 1363 w, 1333 m, 1283 s, 1221 s, 1182 s, 1126 s, 990 m, 953 m, 890 s. ^1H ЯМР (DMSO- d_6): 5,865 (m; CH_2). ^{13}C ЯМР (DMSO- d_6): 59,42 (CH_2).

1,3-Диазидо-2-нитро-2-азапропан (4). В трехгорлую колбу емкостью 50 мл, снабженную мешалкой и термометром, помещают 25 %-ный раствор 2,56 г (0,039 моль) азидата натрия в 8 мл воды и дозируют к нему в течение 30 минут 25 %-ный раствор 2 г (0,013 моль) дихлорметилнитрамина **3** в 8 мл ацетона при комнатной температуре с охлаждением водяной баней. Реакционную массу выдерживают 3 ч при комнатной температуре и экстрагируют хлористым метиленом (3×10 мл). Раствор хлористого метилена промывают водой (2×10 мл), сушат MgSO_4 и концентрируют. Получают 1,04 г 1,3-дiazидо-2-нитро-2-азапропана в виде светло-желтой жидкости с выходом 46 %, n_D^{22} 1,5256. ИК, см^{-1} : 2108 s, 1734 w, 1563 s, 1456 m, 1431 m, 1395 w, 1363 w, 1333 m, 1283 s, 1221 s, 1182 s, 1126 s, 990 m, 953 m, 890 s. ^1H ЯМР (DMSO- d_6): 5,36 (s; CH_2). ^{13}C ЯМР (DMSO- d_6): 64,88 (s; CH_2). ^{15}N ЯМР: 349,9 (NNO_2), 244,1 (N_β), 220,1 (N_γ), 192,1 (NNO_2), 77,1 (N_α).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных экспериментов, был разработан селективный метод синтеза – 1,3-дiazидо-2-нитро-2-азапропана из дигидроксиметил-нитрамина, не требующий дополнительной очистки. Общий выход продукта составил 13 %, в отличие от DANP полученного из уротропина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зиновьев В.М., Куценко Г.В. // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. – 2009. – № 2. – С. 11 – 31.
2. Косточко А.В., Баранова Н.В., Бандорин В.Г., Кленько А.В. // Материалы докладов Международной научно-технической и методической конференции «Современные проблемы специальной технической химии», Казань. – 2006. – С. 43 – 49.
3. Пат. 4085123 США, МКИ С 07С 117/00, 260/349, 149/92. Flanagan J.E., Frankel M.B. – № 734495; заявлено 21.10.1976; опубликовано 18.04.1978.
4. Klapötke T.M., Krumm B., Steeman F.X. // Propellants Explos. Pyrotech. – 2009. – Vol. 34. – P 13 – 23.
5. Ильясов С.Г., Лобанова А.А., Попов Н.И., Сатаев Р.Р. // Журнал органической химии. – 2002. – Т. 38. – С. 1739 – 1748.
6. Witucki E.F., Frankel M.B. // Journal of Chemical and Engineering Data. – 1979. – Vol. 24, № 3. – P 247 – 249.