

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследованиями показано, что при взаимодействии динитромочевины с *t*-бутиламином в водной среде при мольном соотношении 1:1 реагента и субстрата образуется *t*-бутиламинная соль динитромочевины, а при 1:2 – ди-*t*-бутиламинная соль динитромочевины. Соли синтезированы впервые. Структура солей идентифицирована ИК-спектроскопией и ЯМР-спектроскопией, состав исследован элементным анализом.

2. Макрокинетическими исследованиями показано, что в водной среде избыток *t*-бутиламина стабилизирует ди-*t*-бутиламинную соль динитромочевины в интервале температур от 20 °С до 60 °С, она практически не разлагается в течение 10 ч.

При 80 °С наблюдается снижение интенсивности максимума поглощения (272 нм) со 100 % до 88 % в течение 10 ч.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Il'yasov S. G., Sakovich G. V., Lobanova A. A. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics –2013 . DOI: 10.1002/prep.201200030. – 2013. – Vol. 38. – P. 327-334.

2. Ильясов С.Г., Лобанова А.А., Попов Н.И., Сатаев Р.Р. // Журнал органической химии . – 2002. – V. 38. – P. 1739.

3. Il'yasov S. G., Lobanova A. A. // Russ. J. Org. Chem. – 2002. – V. 38. – P. 1806.

4. Ильясов С.Г., Лобанова А.А., Багрянская И.Ю., Рыбалова Т.В., Гатилов Ю.В. // ЖСХ. – 2009. – Т. 50. – № 6. – С. 1115.

**Ильясов Сергей Гаврилович**, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией синтеза высокоэнергетических соединений, доктор химических наук, доцент Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), ilyasow@ipcet.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел.(факс) (3854) 305937.

**Ильясов Дмитрий Сергеевич**, младший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), il.dmitriy.scientist@mail.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 301980.

УДК 662.413

## ПОЛУЧЕНИЕ 1,3-ДИАЗИДО-2-НИТРО-2-АЗАПРОПАНА ИЗ N,N'-ДИНИТРОМОЧЕВИНЫ

Е.О. Данилова, С.Г. Ильясов

*Предложен способ получения 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропана (DANP) взаимодействием N,N'-динитромочевины с параформом (триоксиметиленом) и хлористым тионилем в среде органического растворителя, с последующим азидированием полученного продукта хлорметилированием в среде вода – органический растворитель.*

**Ключевые слова:** азидоалкилнитрамина, N,N'-динитромочевина, 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропан, DANP, жидкое ВВ, пластификатор.

### ВВЕДЕНИЕ

1,3-Диазидо-2-нитро-2-азапропан – одно из наиболее мощных жидких ВВ, представляющее интерес в качестве высокоэнергетического пластификатора для различных энергонасыщенных конденсированных систем [1, 2].

На данный момент в литературе описаны следующие возможные схемы синтеза 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропана: из уротропина [3], дигидроксиметил-нитрамина [4], мочевины [5, 6] (рисунок 1–3):

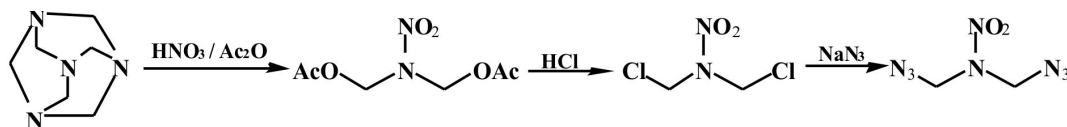


Рисунок 1 – Схема синтеза 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропана из уротропина (общий выход – 1,5 % [3])

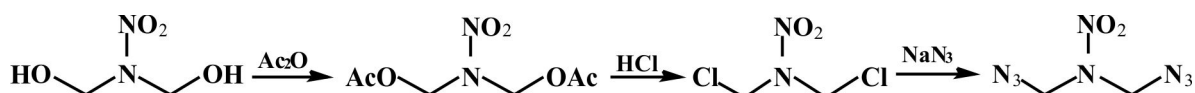


Рисунок 2 – Схема синтеза 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропана из дигидроксиметилнитрамина (общий выход – 13 %)

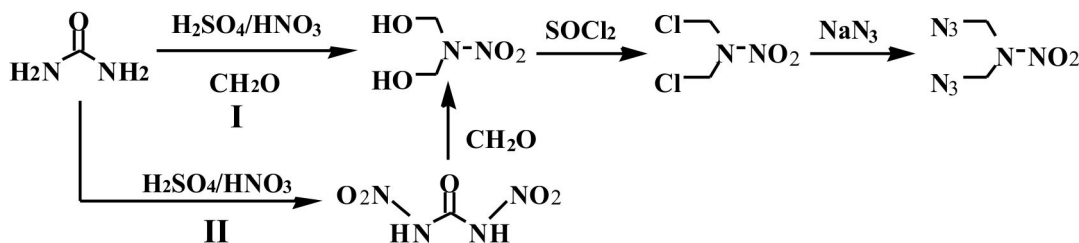


Рисунок 3 – Схема синтеза 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропана из мочевины (общий выход: I – 17 %, II – 25%)

Из представленных схем синтеза 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропана (рисунок 1–3) видно, что ключевым соединением является – 1,3-дихлор-2-нитро-2-азапропан.

В литературе описано несколько подходов к синтезу N,N'-дихлорметилнитрамина: путем расщепления N,N'-диацетоксиметилнитрамина хлористым водородом (рисунок 1, 2) [7]; взаимодействием N,N'-дигидроксиметилнитрамина с тионил хлоридом (рисунок 3) [8]; посредством обработки первичных нитрамина параформом и хлористым тионил в среде органического растворителя [9].

До этого момента хлорметилирование первичных нитрамина было изучено подробно [8–10], но целенаправленный синтез 1,3-дихлор-2-нитро-2-азапропана посредством обработки N,N'-динитромочевины параформом (или триоксиметиленом) и тионил хлоридом в среде органического растворителя в этих работах не обсуждался. Поэтому целью данного исследования является разработка условий синтеза 1,3-дихлорпроизводного данным способом с последующим азидированием до целевого продукта – 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропана.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Регистрацию ИК-спектров проводили на Фурье-спектрометре «ФТ-801».

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  и  $^{15}\text{N}$  снимали на спектрометре «Bruker AM-400» в растворе  $\text{DMSO}-d_6$ . В качестве эталона при измерении химических сдвигов использовали тетраметилсилан ( $^{13}\text{C}$ , 100,6 МГц;  $^1\text{H}$  400,13 МГц) и аммиак ( $^{15}\text{N}$ , 50,67 МГц).

**N,N'-Динитромочевина.** Получали по методике [11 а], промывали трифторуксусной

кислотой и сушили под вакуумом [11 б].

#### 1,3-Дихлор-2-нитро-2-азапропан.

а) В трехгорлую колбу емкостью 50 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 35 мл этилацетата и при температуре от минус 5 °С до 0 °С растворяют 15 г (0,1 моля) N,N'-динитромочевины, затем последовательно дозируют 9 г (0,3 моля) параформа (или 50 %-ный раствор триоксана 9 г (0,1 моля) в этилацетате) и 35,7 г (0,3 моля) тионил хлорида. Реакционную массу нагревают до 35÷40 °С и выдерживают 2 ч. Далее реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, отфильтровывают непрореагировавший параформ, отгоняют растворитель при 60 °С и перегоняют остаток под вакуумом, при этом отбирают фракцию с температурой в парах 84÷85 °С/4÷6 мм рт. ст. (533,29÷799,93 Па). Получают 4,77 г бесцветной жидкости ( $n_D^{25}$  1,5056), которая при стоянии кристаллизуется, выход чистого продукта составляет 30 % (45%).

б) В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 45 мл 1,2-дихлорэтана и при температуре от минус 15 °С до минус 10 °С добавляют 15 г (0,1 моля) N,N'-динитромочевины, затем к суспензии последовательно дозируют 50 %-ный раствор триоксана 9 г (0,1 моля) в дихлорэтано и 35,7 г (0,3 моля) тионил хлорида. Реакционную массу выдерживают в интервале от минус 5 °С до 0 °С в течение 20 мин, затем медленно нагревают до 35÷40 °С и выдерживают 2 ч. Далее реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, отгоняют растворитель при 60 °С и перегоняют как описано выше. Получают 7,15 г бесцветной жидкости ( $n_D^{25}$  1,5056), которая при стоянии кристаллизуется, выход чи-

стого продукта составляет 45 % (сырца 70 %).

Температура плавления  $28 \div 29,5^\circ\text{C}$ .

ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : (сильный (s) / средний (m) / слабый (w)): 1578 s, 1283 s ( $-\text{NNO}_2$ ); 1448 m, 1418 m ( $-\text{CH}_2-$ ); 750 m ( $-\text{Cl}$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 5,865 (m;  $\text{CH}_2$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 59,42 ( $\text{CH}_2$ ).

### 1,3-Диазидо-2-нитро-2-азапропан.

К 25%-ному раствору 2,45 г (0,038 моля) азидата натрия в 8 мл воды дозируют в течение 30 мин 25%-ный раствор 2 г (0,013 моля) 1,3-дихлор-2-нитро-2-азапропана в 8 мл ацетона при комнатной температуре с охлаждением. Реакционную массу выдерживают 3 ч при комнатной температуре и экстрагируют хлористым метиленом ( $3 \times 10$  мл). Органический слой промывают водой ( $2 \times 10$  мл), сушат сульфатом магния и концентрируют. Получают 1,4 г 1,3-дiazидо-2-нитро-2-азапропана в виде бесцветной жидкости ( $n_D^{25}$  4).

1,5256) с выходом 65 %.

ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : (сильный (s) / средний (m) / слабый (w)): 2108 s ( $-\text{N}_3$ ); 1563 s, 1236 s ( $-\text{NNO}_2$ ); 1455 m, 1431 m ( $-\text{CH}_2-$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 5,36 (s;  $\text{CH}_2$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 64,88 (s;  $\text{CH}_2$ ).

Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$  ( $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 349,9 ( $-30,6$ ) ( $\text{NNO}_2$ ), 244,1 ( $-136,4$ ) ( $\text{N}_\beta$ ), 220,1 ( $-160,4$ ) ( $\text{N}_\gamma$ ), 192,1 (188,4) ( $\text{NNO}_2$ ), 77,1 ( $-303,4$ ) ( $\text{N}_\alpha$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез 1,3-дiazидо-2-нитро-2-азапропана из N,N'-динитрометилена включает в себя две стадии: 1) хлорметилирование N,N'-динитрометилена – получение 1,3-дихлор-2-нитро-2-азапропана; 2) азидирование 1,3-дихлорпроизводного до DANP (рисунок 4).

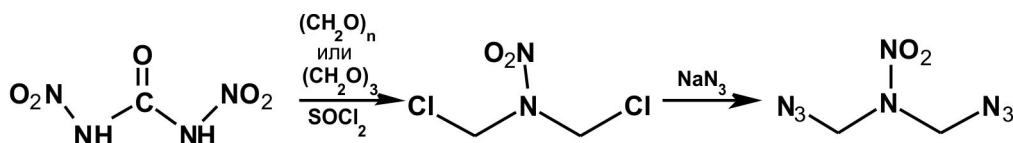


Рисунок 4 – Схема синтеза 1,3-дiazидо-2-нитро-2-азапропана из N,N'-динитрометилена

В ходе работы было исследовано два пути синтеза 1,3-дихлор-2-нитро-2-азапропана: 1) взаимодействием N,N'-динитрометилена с параформом и хлористым тионилем (соотношение компонентов – 1:3:3); 2) взаимодействием N,N'-динитрометилена с триоксиметиленом и хлористым тионилем (соотношение компонентов – 1:1:3).

На легкость протекания реакции хлорметилирования влияет природа растворителя и растворимость исходного нитрамина в нем. В качестве растворителя были рассмотрены этилацетат, в котором исходная N,N'-динитрометилена легко растворима и дихлорэтан, в котором она труднорастворима [12 а]. Синтез проводили при температуре  $35 \div 40^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, продукт хлорирования выделяли путем отгонки растворителя и последующей вакуумной перегонки.

Проведение синтеза 1,3-дихлор-2-нитро-2-азапропана по первому пути, используя в качестве реакционной среды этилацетат или дихлорэтан, приводит к протеканию реакции в гетерогенной среде, это связано с

плохой растворимостью параформа в органических растворителях. В обоих случаях избыточное количество параформа по окончании реакции отфильтровывают и выделяют 1,3-дихлорпроизводное: при использовании этилацетата – с выходом 30 %, а при использовании дихлорэтана – 15 %.

Проведение синтеза 1,3-дихлор-2-нитро-2-азапропана по второму пути, используя в качестве реакционной среды дихлорэтан, приводит к протеканию реакции в гетерогенной среде, за счет плохой растворимости исходной N,N'-динитрометилена. Следует отметить, что при дозировке кристаллического триоксиметилена к суспензии N,N'-динитрометилена в дихлорэтана реакция протекает стремительно с последующим выбросом реакционной массы, а дозировка дихлорэтанового раствора триоксиметилена приводит к увеличению времени дозировки при интенсивном охлаждении реакционной массы в интервале температур от минус  $15^\circ\text{C}$  до минус  $10^\circ\text{C}$  (выход 45%). В тоже время, использование этилацетата в качестве реакционной среды позволяет проводить реакцию хлорметилирования в гомогенной

среде в более мягких условиях (температура дозирования компонентов – от минус 5°C до 0°C) с выходом 1,3-дихлор-2-нитро-2-азпропана 45 %.

Исходя из вышесказанного, оптимальными параметрами реакции хлорметилирования являются: реакционная среда – этилацетат, температура дозирования компонентов – от минус 5°C до 0°C, температура реакции – в интервале от 35°C до 40°C, время выдержки – 2 ч.

Азидирование полученного 1,3-дихлор-2-нитро-2-азпропана проводили в водно-ацетоновом растворе при комнатной температуре в течение 3 ч, в результате чего был получен 1,3-дiazидо-2-нитро-2-азпропан с выходом 65 %. Таким образом, общий выход метода синтеза DANP из N,N'-динитромочевины (рисунок 4) составил 29 %.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования были разработаны оптимальные условия получения промежуточного продукта – 1,3-дихлор-2-нитро-2-азпропана взаимодействием N,N'-динитромочевины в среде этилацетата с триоксиметиленом и хлористым тионом. Данный подход дает возможность упростить схему синтеза DANP.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зиновьев В.М., Куценко Г.В. Высокоэнергетические пластификаторы смесевых ракетных твердых топлив и баллистических порохов нового поколения // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. – 2009. – № 2. – С. 11–31.
2. Косточко А.В., Баранова Н.В., Бандорин В.Г., Кленько А.В. Некоторые мировые тенденции в области создания высокоэнергетических порохов и зарядов нового поколения: материалы докладов Международной научно-технической и методической конференции «Современные проблемы специальной технической химии», Казань. – 2006. – С. 43–49.
3. Klapötke T.M., Krumm B., Steeman F.X. Preparation, characterization, and sensitivity data of some azidomethyl nitramines // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2009. – № 34. – P. 13–23.
4. Данилова Е.О., Ильясов С.Г. Получение 1,3-дiazидо-2-нитро-2-азпропана (DANP) из дигидроксиметилнитрамина // Ползуновский вестник. – 2010. – Вып. 3. – С. 19–20.

5. RU 2440974, МПК C07C 247/04, C07B 47/00, C06B 25/34. Способ получения 1,3-дiazидо-2-нитро-2-азпропана. Ильясов С.Г., Данилова Е.О.; заявлено 04.10.2010, заявка № 2010140563; опубликовано 27.01.2012.

6. Il'yasov S.G., Danilova E.O. Preparation of 1,3-diazido-2-nitro-2-azapropane from urea // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2012. – № 37. – P. 427–431.

7. Majer J., Denkstein J. Synthesen auf dem gebiet der nitramine. III. N-chlormethylnitramine // *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* – 1966. – Vol. 31. – P. 2547–2556.

8. Фридман А.Л., Коньшина Л.О., Петухов С.А. N-Галоген-N-нитрамина. V. Хлор метилирование первичных нитрамина и их производных // *Журнал органической химии*. – 1975. – Т. 11, вып. 6. – С. 1187–1190.

9. А. с. 407884 СССР, МКИ С 07С 87/22, 111/00. Способ получения хлорметилнитрамина / А.И. Спиридонов, И.А. Устюжаников (СССР). – № 1736171/23-4; заявлено 10.01.1972, опубликовано 10.12.1973.

10. Гафаров А.Н., Шакирова Г.Т. Функционально замещенные алифатические нитрамина: материалы докладов Международной научно-технической и методической конференции «Современные проблемы специальной технической химии», Казань: Изд. КГТУ. – 2006. – С. 43–49.

11. а) Лобанова А.А., Попов Н.И., Сатаев Р.Р., Ильясов С.Г. Химия нитропроизводных мочевины. I. Синтез N,N'-динитромочевины // *Журнал органической химии*. – 2000. – Т. 36, вып. 2. – С. 188–191. б) Goede P., Wingborg N., Bergman H., Latypov N. Syntheses and analyses of N,N'-dinitrourea // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2001. – № 26. – P. 17–20.

**Данилова Елена Олеговна**, инженер лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), danilovalina@mail.ru, ул. Социалистическая, 1, г. Бийск, Алтайский край, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-69-80.

**Ильясов Сергей Гаврилович**, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией синтеза высокоэнергетических соединений, доктор химических наук Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), ilyasow@ipcet.ru, ул. Социалистическая, 1, г. Бийск, Алтайский край, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-57-70.