

ЭТИЛИРОВАНИЕ 3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛ-5-ОНА ДИЭТИЛСУЛЬФАТОМ

И.А. Крупнова, Г.Т. Суханов, Ю.В. Филиппова, А.Г. Суханова,
К.К. Босов, В.А. Истошина

Этилирование 3-нитро-1,2,4-триазол-5-она диэтилсульфатом в щелочной среде неселективно и проходит по атомам азота N1 и N4 цикла с преимущественным образованием продукта N4-замещения. Соотношение изомерных N-этил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-онов составляет 0,60 / 0,40. В смеси продуктов алкилирования зафиксирована незначительная доля (до 3 %) продукта дизамещения – 1,4-диэтил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-она.

Ключевые слова: 3-нитро-1,2,4-триазол-5-он, N-этил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-оны, 1,4-диэтил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-он.

ВВЕДЕНИЕ

Нитротриазолон (НТО) интенсивно исследуется как индивидуальное взрывчатое вещество (ВВ), компонент малочувствительных взрывчатых составов (МЧВС) и твердых ракетных топлив. НТО является двухосновой кислотой ($pK_{a1} = 3,76$; $pK_{a2} = 11,25$), что негативно сказывается на эксплуатационных характеристиках корпусов и зарядов, имеющих в составе нитротриазолон. Введение алкильного заместителя позволяет снизить кислотность системы. В связи с этим широко исследуется модификация 3-нитро-1,2,4-триазол-5-онов [1–3]. Наиболее эффективным, а в некоторых случаях единственным способом модификации азотистых гетероциклов является реакция алкилирования. Такой способ применяется и для нитротриазолонов [4–9]. Алкилирование нитротриазолонов может протекать по нескольким реакционным центрам: эндоциклическим атомам азота гетероцикла и экзоциклическому атому кислорода.

На процессы алкилирования азотистых гетероциклов существенное влияние оказывает нуклеофильность субстрата и активность электрофильного реагента. Так, при алкилировании достаточно сильного нуклеофила (3-нитро-1,2,4-триазола) жестким алкилирующим агентом (диметилсульфатом (ДМС)) реакция завершается быстро и с высоким выходом продуктов N-замещения [10]. Взаимодействие 3-нитро-1,2,4-триазола с более мягким алкилирующим агентом (диэтилсульфатом (ДЭС)) в условиях аналогичных взаимодействию с ДМС завершается неполной конверсией ДЭС [11]. Метилирование более слабого нуклеофила (3-нитро-1,2,4-триазол-5-она (1)) сильным ДМС протекает в мягких условиях и с высоким выходом [12].

В настоящей работе изучено этилирование 3-нитро-1,2,4-триазол-5-она (1) ДЭС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В продуктах реакции моновалентной соли триазолона 1 фиксируются два продукта N-монозамещения: изомерные 4-этил-(2) и 1-этил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-оны (3). Соотношение продуктов алкилирования 2, 3, определенных по интегральным интенсивностям квадруплетов метиленовых групп этильных заместителей, составляет 0,56 / 0,44. В смеси N-этилнитротриазолонов 2, 3 обнаружена незначительная доля (до 3 %) продукта диэтилирования – 1,4-диэтил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-она (4).

Процесс взаимодействия нитротриазолона 1 с ДЭС проводят в течение трех суток при комнатной температуре. При этом наряду с процессом N-замещения в среде воды протекает гидролиз алкилирующего реагента, что связано с низкой нуклеофильностью исходного субстрата.

В результате, даже несмотря на использование избытка триазолонового субстрата и продолжительное время процесса, по окончании реакции методом ГЖХ обнаружен непрореагировавший ДЭС.

Этим объясняется низкий выход продуктов реакции – N-этилнитротриазолонов 2-4, не превышающий 13,5 %. Гидролиз ДЭС становится преобладающим, образующаяся в результате этилсерная кислота вступает в обменную реакцию с исходной натриевой солью нитротриазолона 1, приводя к водорастворимому этилсульфату натрия и выпадению в кристаллическом виде исходного нитротриазолона 1 с выходом 41,5 %.

ЭТИЛИРОВАНИЕ 3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛ-5-ОНА ДИЭТИЛСУЛЬФАТОМ

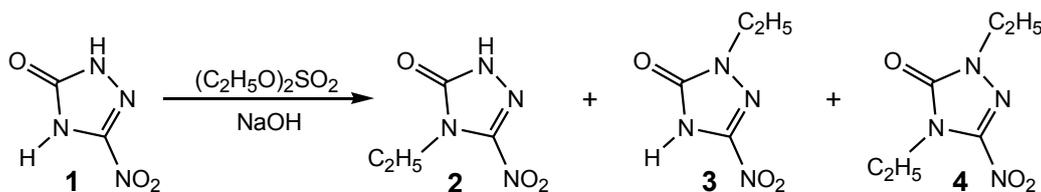


Схема 1 – Этилирование 3-нитро-1,2,4-триазол-5-она диэтилсульфатом

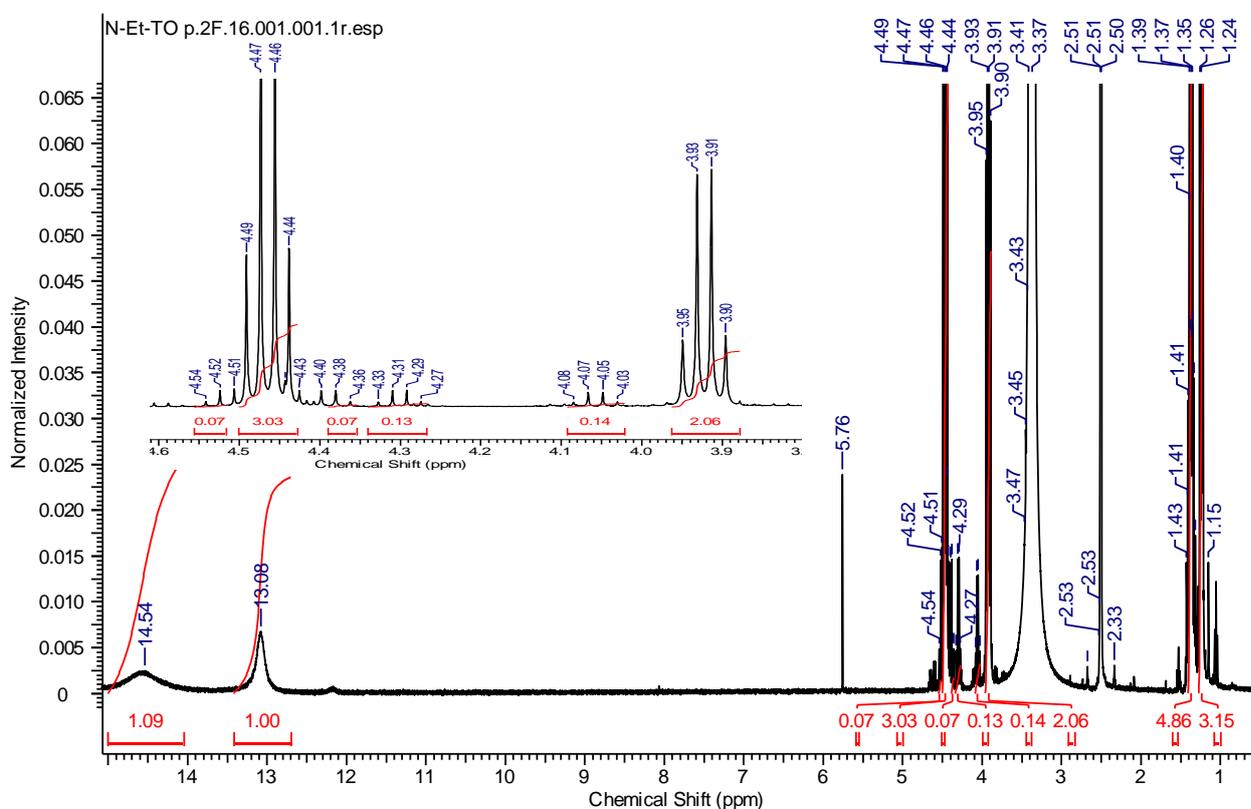
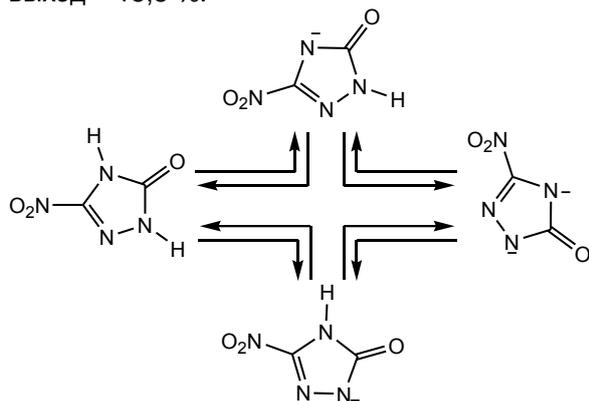


Рисунок – Спектр ЯМР¹H изомерных N-этил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-онов

Увеличение температуры реакции привело к закономерному сокращению времени реакции до 1,5 ч. При этом состав продуктов алкилирования и выход изменились незначительно. Соотношение изомеров **2** / **3** по данным спектра ЯМР¹H составляет 0,60 / 0,40, выход – 15,8 %.



Незамещенный по атомам азота N1 и N4 нитротриазолон **1** диссоциирует последовательно давая моно- и дианион. Первой ступенью диссоциации является отщепление протона от атома азота N4, что подтверждено данными УФ-спектров и величинами рK_a 3-нитро-1,2,4-триазол-5-она и его монометильных производных [9].

Этим объясняется тот факт, что процесс взаимодействия НТО с алкилирующими агентами в основных средах протекает с образованием смеси изомерных N-этилнитротриазолонов с большим содержанием продукта N4-замещения. Это хорошо согласуется с результатами исследования процесса метилирования НТО диметилсульфатом. Отличительной особенностью этилирования НТО по сравнению с аналогичным процессом его взаимодействия с диметилсульфатом является снижение доли N4-изомера с 73 % (для N-метилнитротриазолонов) до 0,56–0,60 % (для N-этилнитротриазолонов).

Отнесение изомерных *N*-этил-3-нитро-1,2,4-триазолов **2-4** проводили на основании сопоставления сигналов протонов в спектрах *N*-метил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-онов [9].

В спектре ЯМР¹H смеси изомерных *N*-этил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-онов **2-4** присутствуют протоны этильных заместителей в форме триплетов при 1,24 м.д. и 1,37 м.д. и квадруплетов при 3,91 м.д. и 4,46 м.д., а также характерные уширенные сигналы *N*-H протонов при 13,08 м.д. и 14,54 м.д.

Протоны этильных заместителей продукта дизамещения **4** смещены в область сильных полей относительно *N*1-изомера. Это подтверждено данными ЯМР¹H-спектров 1,4-диметил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-она [12].

В масс-спектрах продуктов этилирования НТО диэтилсульфатом **2, 3** присутствуют пики молекулярных ионов [M]⁺ с *m/z* 158, что подтверждает их структуру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Monah, K. / K. Monah, K. Bharamaramba, R. V. Venkataraman // Chem. Ind. – 1978. – P. 125.
2. Henbach, G. / G. Henbach, L. Emmel, A. Waltersdorfer // Ger. Offen 2725148; Chem. Abstr. – 1979. – Vol. 90. – P. 186956.
3. Iwai, S. / S. Iwai, M. Hatano, I. Ischikawa, T. Kawano // Japan Kokai Tokkyo Koho 78135981; Chem. Abstr. – 1979. – Vol. 90. – P. – 152195.
4. Manchot W., Noll R. Ann. – 1905. – Bd 343. – P. 1.
5. Чипен, Г. И. 1,2,4-Триазол-3-он и его нитро- и аминопроизводные / Г. И. Чипен, Р. П. Бокалдере // Химия гетероциклических соединений. – 1966. – № 1. – С. 110.
6. Kroger C. F., Mietchen K., Frank H., Siemer M. // Pflz S. Chem. Ber. – 1969. – Bd 102. – P. 755.
7. Чипен, Г. И. Алкилирование 5-нитро-1,2,4-триазол-3-она / Г. И. Чипен, Р. П. Бокалдере // Химия гетероциклических соединений. – 1969. – № 2. – С. 159.
8. Кофман, Т. П. α-Оксиды в реакции с *N*-H ксилотами гетероциклической серии. IV. Алкилирование 1-метил-3-нитро-1,2,4-триазол-5-она алкиленоксидами / Т. П. Кофман, И. В. Васильева, М. С. Певзнер // Химия гетероциклических соединений. – 1977. – № 10. – С. 1407.
9. Кофман, Т. П. / Т. П. Кофман, М. С. Певзнер, Л. Н. Жукова, Т. А. Кравченко, Г. М. Фролова // Журнал органической химии. – 1980. – Т. 16, вып. 2. – С. 420.
10. Суханов, Г. Т. Реакции производных 3-нитро-1,2,4-триазола с алкилирующими агентами. 1. Алкилирование в присутствии щелочи / Г. Т. Суханов, А. Ю. Лукин // Химия гетероциклических соединений. – 2005. – № 7. – С. 1020–1025.

11. Суханов, Г. Т. Реакции 3-нитро-1,2,4-триазолов с алкилирующими агентами. 9. *N*(1)-, *N*(2)- and *N*(4)-этил-3-нитро-5-*R*-1,2,4-триазолы алкилированием 3-нитро-1,2,4-триазолат-анионов диэтилсульфатом / Г. Т. Суханов, Ю. В. Филиппова, А. Г. Суханова // Химия гетероциклических соединений. – 2012. – № 9. – С. 1438–1444.

12. Кофман, Т. П. Метилирование 3-нитро-1,2,4-триазол-5-она / Т. П. Кофман, Л. Н. Жукова, М. С. Певзнер // Химия гетероциклических соединений. – 1981. – № 4. – С. 552–558.

Крупнова Ирина Александровна, аспирант, м.н.с., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: ipcet@mail.ru, тел.: (3854)301976.

Суханов Геннадий Тимофеевич, доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: ipcet@mail.ru, тел.: (3854)301976.

Филиппова Юлия Владимовна, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: ipcet@mail.ru, тел.: (3854)301976.

Суханова Анна Геннадьевна, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: ipcet@mail.ru, тел.: (3854)301976.

Босов Константин Константинович, кандидат технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: ipcet@mail.ru, тел.: (3854) 301976.

Истошина Вера Анатольевна, аспирант, м.н.с., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: ipcet@mail.ru, тел.: (3854)301976.