

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ 1,3-ДИАЗИДО-2-НИТРО-2-АЗАПРОПАНА

Е.О. Шестакова, С.Г. Ильясов

Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук,
г. Бийск

В статье рассмотрены методы получения 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропана (DANP) из мочевины и ее производных. В результате исследований был разработан метод получения DANP из N,N' -динитромочевины, который позволил уменьшить количество стадий до трех, исключить использование уксусного ангидрида и его смеси с азотной кислотой из процесса, сократить время и повысить суммарный выход до 31 %. Отмечено, что использование чистой N,N' -динитромочевины увеличивает стабильность промежуточных продуктов в синтезе DANP и делает процесс очистки (1,3-диацетокси- и 1,3-дихлор-2-нитро-2-азапропана) методом вакуумной перегонки более технологичным, а используемые замещенные нитрамины более доступными. Полученный результат открывает новые возможности для создания соединений с заданной структурой и свойствами, представляющих интерес для оборонных отраслей промышленности.

Ключевые слова: алифатические нитрамины, 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропан, N,N' -динитромочевина, 1,3-дигидрокси-2-нитро-2-азапропан, 1,3-дихлор-2-нитро-2-азапропан.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время химия азидоалкилнитраминов и их производных, таких как гидрокси-, ацетокси-, нитрокси-, галоидалкилнитрамины, успешно развивается и решает сложные задачи создания соединений с заданной структурой и свойствами для оборонных отраслей промышленности, а также веществ с повышенной биологической активностью [1]. Так, например, азидоалкилнитрамины представляют интерес в качестве исходных соединений в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с замещенными ацетиленами, в результате которой образуются вещества, одновременно содержащие в своей структуре азидную, 1,2,3-триазольную и нитраминную группы и отличающиеся высоким содержанием азота, низкой чувствительностью и высокой энергетикой [2]. Галоидалкилнитрамины вступают в реакцию алкилирования с солями замещенных 1,2,4-триазолов, 4,5-(2,4-)динитроимидазолов, 3,5-(3,4-)динитро-пиразолов и др., в результате которой образуются соответствующие моно и бис(замещенные)-алкилнитрамины [3-6]. Соединения, насыщенные такими фрагментами, привлекательны в качестве компонентов энергетических конденсированных систем.

Таким образом, следует отметить, что высокая реакционная способность азидоалкилнитраминов и промежуточных соединений в их синтезе вызывает интерес исследователей к постоянному поиску, разработке и совершенствованию методов их получения в плане экономичности, упрощения технологической схемы и повышения качества. Поэтому целью данной работы является разработка удобного и доступного метода получения азидометилнитрамина – 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропана (DANP), а также ключевых соединений в его синтезе, таких как 1,3-

дигидрокси-, 1,3-диацетокси- и 1,3-дихлорпроизводного.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Метод получения DANP через 1,3-диацетокси-2-нитро-2-азапропан

Анализ литературных данных показал, что образование DANP идет посредством нитролиза уротропина смесью азотной кислоты с уксусным ангидридом через последовательное превращение выделенного 1,3-диацетокси-2-нитро-2-азапропана в 1,3-дихлорпроизводное и его азидирование [7, 8]. Также известно, что на основе мочевины, через продукт ее нитрования - N,N' -динитромочевину (ДНМ) [9, 10], может быть получено соединение - 1,3-дигидрокси-2-нитро-2-азапропан [10, 11], ацилированием которого возможен синтез 1,3-диацетокси-2-нитро-2-азапропана. Таким образом, за основу исследования была выбрана схема, представленная на рис. 1.

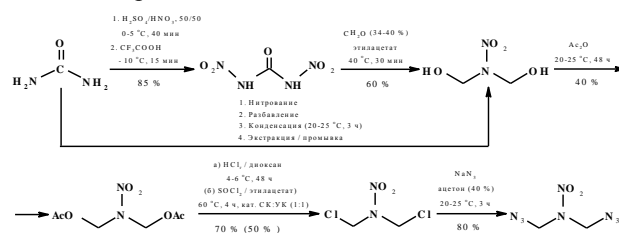


Рис. 1. Схема синтеза DANP через 1,3-диацетокси-2-нитро-2-азапропан

Стадия 1. Синтез ДНМ

Синтез ДНМ проводили известным методом [9] - нитрованием мочевины серно-азотной смесью (САС) состава 50/50, с усовершенствованием стадии выделения: по окончании выдержки к реакционной массе для снижения вязкости добавляли трифторуксусную кислоту (ТФУК), выдерживали некоторое

время, отфильтровывали осадок, промывали ТФУК и сушили под вакуумом. В результате выход чистой ДНМ составил 85 %, что обеспечивает прирост на 18÷45 % по сравнению с литературными методами (40 % [12], 64 % [13], 67 % [14]). Отсутствие в ДНМ минеральных кислот положительно сказалось на стабильности последующих соединений в синтезе DANP.

Стадия 2. Синтез 1,3-дигидрокси-2-нитро-2-азапропана.

1,3-Дигидрокси-2-нитразапропан получали без выделения ДНМ и с выделением ДНМ.

В основе первого способа лежит литературная методика [11], по которой без выделения ДНМ в чистом виде, а именно: разбавлением нитромассы водой с последующей конденсацией продуктов гидролиза с водным раствором формальдегида и экстракцией этилацетатом, получали 1,3-дигидрокси-производное. В данном методе была введена промывка водой экстракта, что позволило снизить кислотность.

Кроме того, нами был предложен другой вариант ведения процесса – с выделением ДНМ в кристаллическом виде. При этом ДНМ растворяли в этилацетате, добавляли водный раствор формальдегида и выдерживали в течение 30 мин при 38÷40 °С. В обоих случаях органический слой отделяли, высушивали сульфатом магния (это позволило снизить влажность до 2÷3 %), отгоняли растворитель и получали 1,3-дигидроксипроизводное в виде бесцветной жидкости, стабильной при хранении в течение длительного времени. В результате, при сохранении выхода на том же уровне 60 %, удалось сократить время реакции с 3 ч до

30 мин и исключить операцию экстракции.

Стадия 3. Синтез 1,3-диацетокси-2-нитро-2-азапропана

Нами было рассмотрено получение 1,3-диацетокси-2-нитро-2-азапропана ацилированием 1,3-дигидроксипроизводного с использованием в качестве ацилирующего агента уксусного ангидрида. Реакцию проводили в избытке уксусного ангидрида в условиях комнатной температуры [15]. Время реакции контролировали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). После окончания процесса реакционную массу разбавляли водой, экстрагировали хлористым метиленом и последующее выделение проводили известным способом [7, 8]. Выход сырца 1,3-диацетоксипроизводного составил 70 %. Применение исходного соединения с меньшей кислотностью позволяет проводить очистку сырца 1,3-диацетоксипроизводного методом вакуумной перегонки в более технологичных условиях – температура в парах 142÷150 °С, остаточное давление 5÷6 мм рт. ст. (666,61÷799,93 Па) (121 °С / 0,3 мм рт. ст. (39,99 Па) [7, 8]). В результате 1,3-диацетокси-2-нитразапропан был выделен в виде бесцветной жидкости, которая при стоянии кристаллизуется с выходом 40 % (9 % [8], 35÷39 % [7]). Ис-

пользование 1,3-дигидроксипроизводного с повышенной кислотностью при выделении целевого продукта в тех же условиях может привести к его разложению в кубе и разгерметизации системы.

Разработанный нами метод синтеза 1,3-диацетокси-2-нитро-2-азапропана является селективным за счет использования в качестве исходного соединения 1,3-дигидроксипроизводного. Также метод является более технологичным и безопасным за счет устранения недостатков известного способа, основанного на нитролизе уротропина смесью уксусного ангидрида и азотной кислоты.

Стадия 4. Синтез 1,3-дихлор-2-нитро-2-азапропана

Хлорирование 1,3-диацетоксипроизводного проводили с использованием в качестве хлорирующих агентов газообразного хлороводорода в среде диоксиана [8] и хлористого тионила в этилацетате (катализатор – смесь концентрированной серной и уксусной кислот, соотношение 1 : 1, в количестве 2 % от массы исходного соединения) при температуре 4÷6 °С и 60 °С соответственно. О завершении реакции судили по ТСХ. После окончания хлорирования в обоих случаях растворитель отгоняли и очищали сырец 1,3-дихлор-2-нитро-2-азапропана вакуумной перегонкой – температура в парах 84÷85 °С, остаточное давление 4÷6 мм рт. ст. (533,29÷799,93 Па) (лит. 61÷64 °С / 0,4÷0,5 мм рт. ст. (53,33÷66,66 Па) [8]). В результате 1,3-дихлор-2-нитро-2-азапропан был выделен с выходом 70 % и 50 % (лит. 52 % [8]).

Стадия 5. Синтез 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропана

Азидирование 1,3-дихлор-2-нитро-2-азапропана проводили избытком азидата натрия (соотношение компонентов 1:3) в среде 40 %-ного водного раствора ацетона при комнатной температуре [7]. Окончание реакции контролировали по пробе Бельштейна. Затем реакционную массу экстрагировали хлористым метиленом, экстракт промывали водой, высушивали и отгоняли растворитель. В результате DANP получали в виде бесцветной жидкости, не требующей дополнительной очистки, с выходом 80 %.

Структура DANP была подтверждена методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и ГХ-МС спектрометрии.

Несмотря на то, что данный метод многостадийный и суммарный выход DANP, составляющий 12 % ниже, чем в известных способах [7, 8], имеет следующие достоинства:

- использование в качестве исходного сырья мочевины вместо уротропина способствует замене взрывоопасной и нестабильной нитрующей смеси уксусного ангидрида и азотной кислоты на более технологичную САС и исключает стадию дополнительной очистки DANP;

- использование чистой ДНМ увеличивает стабильность промежуточных продуктов в синтезе DANP и делает процесс очистки (1,3-диацетокси- и

1,3-дихлорпроизводных) методом вакуумной перегонки более технологичным (остаточное давление 4÷6 мм рт. ст. вместо 0,3÷2 мм рт. ст.), а используемые полупродукты более доступными.

Метод получения DANP через 1,3-дигидрокси-2-нитро-2-азапропан

С целью исключения уксусного ангидрида из процесса нами был разработан метод получения DANP через 1,3-дигидрокси-2-нитро-2-азапропан, схема которого приведена на рис. 2.

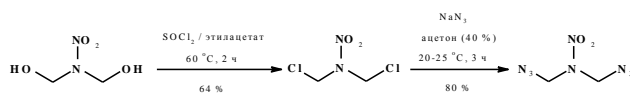


Рис. 2. Схема синтеза DANP через 1,3-дигидрокси-2-нитро-2-азапропан

В этом методе дихлорпроизводное получали хлорированием 1,3-дигидрокси-2-нитро-2-азапропана избытком хлористого тионила. Так как 1,3-дигидроксипроизводное использовали в виде раствора в этилацетате с содержанием воды до 3 %, что способствует разложению хлористого тионила, поэтому брали его 4-х кратный избыток по отношению к исходному соединению. Поскольку 1,3-дигидрокси-2-нитро-2-азапропан нестабилен в кислой среде и в ходе реакции возможно его разложение, дозировку к хлористому тионилу проводили медленно (около 1 ч) при 20÷25 °С, затем выдерживали 1 ч при этой же температуре, после чего постепенно нагревали до 60 °С и выдерживали еще 2 ч (окончание реакции контролировали по ТСХ). 1,3-Дихлор-2-нитро-2-азапропан выделяли вышеописанным способом с выходом 64 % и азидировали до целевого продукта.

Разработанный метод позволил сократить одну стадию, исключив тем самым уксусный ангидрид из процесса, что привело к увеличению суммарного выхода до 26 %. На данный способ получения DANP оформлен патент [16].

Метод получения DANP через ДНМ

С целью упрощения схемы синтеза DANP была рассмотрена возможность совмещения стадий гидроксиметилирования и хлорирования за счет обработки непосредственно ДНМ параформом (или триоксиметиленом) и хлористым тионилем в среде органического растворителя. Схема синтеза DANP приведена на рис. 3.

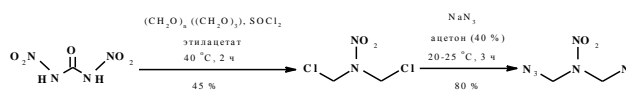


Рис. 3. Схема синтеза DANP через ДНМ

В качестве растворителя были рассмотрены дихлорэтан и этилацетат. Известно, что на легкость протекания реакции хлорметилирования влияет природа растворителя и растворимость исходных компонентов

в нем. В первом случае, ввиду низкой растворимости параформа и ДНМ в органических растворителях, реакция идет в гетерофазе. Проведение синтеза по второму пути в среде дихлорэтана приводит к протеканию реакции в гетерофазе за счет плохой растворимости ДНМ и требует точного соблюдения температурного режима при дозировке раствора триоксиметиленом, так как возможно бурное разложение реакционной массы. В тоже время, при использовании этилацетата, реакция протекает в гомогенной среде и в более мягких условиях (дозировка компонентов около 0 °С).

Реакцию хлорметилирования проводили при температуре 38÷40 °С, так как ниже реакция идет медленно при том же выходе, а при более высокой - наблюдается снижение выхода. В результате, 1,3-дихлор-2-нитро-2-азапропан был выделен с выходом 45 % и проазидирован до целевого продукта.

Таким образом, разработан перспективный метод получения DANP, который позволил уменьшить количество стадий до трех, исключить использование уксусного ангидрида и его смеси с азотной кислотой из процесса, сократить время и повысить суммарный выход до 31 %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Съемку УФ-спектров осуществляли на спектрофотометре «Cary 50» фирмы «Varian». Температуру плавления определяли на приборе для определения точки плавления – столик Кофлера. Показатели преломления определяли на приборе RX-5000- α -Plus фирмы ATAGO. ИК-спектры соединений записывали на Фурье-спектрометре ФТ-801 в таблетках с КВг. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N регистрировали на спектрометре AM-400 фирмы «Bruker». В качестве эталона при измерении химических сдвигов использовали тетраметилсилан (^{13}C , 100,6 МГц; ^1H 400,13 МГц) и аммиак (нитрометан) (^{15}N , 50,67 МГц). Определение чистоты DANP проводили на газовом хроматографе Agilent 7890 А с помощью масс-детектора MSD Agilent 5975 С. Анализ методом ТСХ с использованием алюминиевых пластин Merk 60 F₂₅₄. Для проведения лабораторных экспериментов были использованы реактивы марок «Ч», «ЧДА», «ХЧ», «ОСЧ 0» и импортные. Работа выполнена при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Получение ДНМ

К 40 мл серно-азотной смеси состава H_2SO_4 : $\text{HNO}_3 = 50 : 50$ ($\rho = 1,756 \text{ г/см}^3$) при перемешивании и минус 5÷0 °С дозируют 10 г (0,167 моль) мочевины. Нитромассу выдерживают 40 мин при 0÷5 °С [7], охлаждают до минус 5 °С, добавляют ТФУК (40 мл), охлаждают до минус 15 °С ÷ минус 10 °С и выдерживают еще 15 мин, после чего осадок отфильтровывают на воронке Шотта и промывают ТФУК (10 мл). Вы-

ход ДНМ 21,25 г (85 %) [15]. УФ-спектр (H_2O): $\lambda_{max} = 274$ нм, ($\varepsilon = 13000$ л/(моль·см)). ИК-спектр, cm^{-1} (сильная (s)/средняя (m)/слабая (w)): 3300s, 3194 s, 3043 s, 2757 w, 1740 s, 1606 s, 1480 m, 1450 m, 1316 s, 1106 s. 1018 w, 962 m, 868 w, 789 m, 755 w, 728 w, 672 m.

Получение 1,3-дигидрокси-2-нитро-2-азапропана

К этилацетату (121 мл) при перемешивании и минус 5 ± 0 °С дозируют 21,25 г (0,15 моль) ДНМ, затем при 0 ± 10 °С - 17,00 г (0,57 моль) 37 %-ного формальдегида. Реакционную массу выдерживают 30 мин при 38 ± 40 °С, охлаждают до комнатной температуры и разделяют образовавшиеся слои. Органический слой сушат сульфатом магния и отгоняют растворитель под вакуумом. Получают 20,75 г продукта в виде бесцветной маслообразной жидкости с выходом 60 %. $n_D^{20} = 1,4980$. ИК-спектр, cm^{-1} : 3442 s, 3035 w, 2980 w, 2829 w, 1530 s, 1468 m, 1451 w, 1395 m, 1288 s, 1277 s, 1231 w, 1207 m, 1181 w, 1150 m, 1083 s, 1045 m, 1023 m, 966 m, 937 m, 904 w, 853 m, 771 m, 723 w, 699 m, 680 w, 652 m.

Получение 1,3-диацетокси-2-нитро-2-азапропана

К 69,36 г (0,68 моль) уксусного ангидрида при температуре минус 5 ± 0 °С и перемешивании дозируют 20,74 г (0,17 моль) 1,3-дигидрокси-2-нитро-2-азапропана, дают температуре реакционной массы самопроизвольно подняться до комнатной, после чего выдерживают в течение 48 ч (окончание реакции контролируют по ТСХ, элюент - этанол : бензол, 1:5, r_f 0,66), затем по каплям добавляют 70 мл воды, экстрагируют хлористым метиленом (3×40 мл) и промывают экстракт водой (2×30 мл). Экстракт переносят в колбу, при охлаждении и перемешивании нейтрализуют 6 %-ным водным раствором гидроксида натрия, после отделения водного слоя снова промывают водой (2×30 мл). Экстракт сушат сульфатом магния и отгоняют растворитель под вакуумом. Сырец очищают вакуумной перегонкой, отбирая фракцию с температурой в парах 142 ± 150 °С / 5 ± 6 мм рт. ст. (в холодильник следует подавать теплую воду (40 °С)). Получают 14 г бесцветной жидкости с выходом 40 %, которая при стоянии кристаллизуется. $n_D^{22} = 1,4540$. Т. пл. 29 ± 30 °С. ИК, cm^{-1} : 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): 5,78 (s; 4 H, CH_2), 2,07 (s; 6 H, $OC(O)CH_3$). ^{13}C ЯМР (DMSO- d_6): 170,8 ($OC(O)CH_3$), 71,8 (NCH_2O), 20,9 ($OC(O)CH_3$). ^{15}N ЯМР: 346,3 (-34,2) (NNO_2), 194,5 (-186) (NNO_2).

Получение 1,3-дихлор-2-нитро-2-азапропана

а) Раствор 14 г (0,067 моль) 1,3-диацетокси-2-нитро-2-азапропана в 20 мл диоксана насыщают безводным газообразным хлороводородом при 5 ± 15 °С и охлаждении льдосолевой баней в течение

1 ч 30 мин. Реакционную массу выдерживают при температуре 4 ± 6 °С в течение 48 ч и отгоняют растворитель под вакуумом [13]. Сырец очищают вакуумной перегонкой, при этом отбирают фракцию с температурой в парах 84 ± 85 °С / 4 ± 6 мм рт. ст. (в холодильник следует подавать теплую воду (40 °С)). Получают 7,56 г бесцветной жидкости с выходом 70 %, которая при стоянии кристаллизуется. $n_D^{25} = 1,5056$. Т. пл. $28 \pm 29,5$ °С. ИК-спектр, cm^{-1} : 3063 m, 1572 s, 1447 m, 1418 m, 1326 m, 1270 s, 1169 w, 1064 m, 906 s, 868 w, 762 m, 695 s, 603 s. 1H ЯМР (DMSO- d_6): 5,86 (s; 4H, $ClCH_2N(NO_2)$). ^{13}C ЯМР (DMSO- d_6): 59,42 ($ClCH_2N(NO_2)$).

б) К 121,38 г (1,02 моль) хлористого тионила при комнатной температуре дозируют 50 %-ный раствор 1,3-диацетокси-2-нитро-2-азапропана 14 г (0,068 моль) в этилацетате и добавляют в качестве катализатора 0,28 мл смеси серной и уксусной кислот (соотношение 1:1 (об.)), 2 % от массы исходного соединения). Реакционную массу выдерживают при 58 ± 60 °С в течение 4 ч (окончание реакции контролируют методом ТСХ, элюент - этанол : бензол (1 : 10), r_f 0,76) и охлаждают до комнатной температуры. Конечный продукт выделяют вышеописанным способом, выход 5,4 г (50 %).

в) К 80,92 г (0,68 моль) хлористого тионила при комнатной температуре в течение 1 ч дозируют 50 %-ный раствор 1,3-дигидрокси-2-нитро-2-азапропана 20,75 г (0,17 моль) в этилацетате и выдерживают 1 ч. Реакционную массу нагревают 40 ± 60 мин до 60 °С, выдерживают 2 ч и охлаждают до комнатной температуры. Конечный продукт выделяют выше описанным способом, выход 17,32 г (64 %).

г) К этилацетату (50 мл) при минус 5 ± 0 °С дозируют 21,25 г (0,15 моль) ДНМ, затем 50 %-ный раствор триоксиметилена 12,75 г (0,15 моль) в этилацетате и 50,58 г (0,43 моль) хлористого тионила. Реакционную массу постепенно нагревают до 38 ± 40 °С, выдерживают 2 ч и охлаждают до комнатной температуры. Конечный продукт выделяют выше описанным способом, выход 10,14 г (45 %).

Получение 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропана

К 25 %-ному раствору 2,56 г (0,039 моль) азида натрия в воде (8 мл) дозируют в течение 30 мин 25 %-ный раствор 2 г (0,013 моль) 1,3-дихлор-2-нитро-2-азапропана в ацетоне (8 мл) при комнатной температуре с охлаждением. Получают 40 %-ный водный раствор ацетона. Реакционную массу выдерживают при комнатной температуре до окончания реакции (по отрицательной пробе на галоид) и экстрагируют хлористым метиленом (3×10 мл). Органический слой промывают водой (2×10 мл), сушат сульфатом магния и отгоняют растворитель под вакуумом. Получают 1,72 г DANP в виде бесцветной жидкости с выходом 80 %. $n_D^{23} 1,5256$. ИК-спектр, cm^{-1} : 3056 m, 2960 w, 2133 s,

2108 s, 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, 766 m, 632 m. ¹H ЯМР (DMSO-d₆): 5,36 (s, 4H, N₃CH₂N(NO₂)). ¹³C ЯМР (DMSO-d₆): 64,88 (N₃CH₂N(NO₂)). ¹⁵N ЯМР: 349,9 (– 30,6) (N_α), 244,1 (– 136,4) (N_β), 220,1 (– 160,4) (N_γ), 192,1 (188,4) (N_δ), 77,1 (– 303,4) (N_ε). МС (ES), m/z: 172,1 (2) [N₃CH₂NNO₂CH₂N₃]⁺, 130 (259) [N₃CH₂NNO₂CH₂]⁺, 75 (407) [NNO₂CH₂+H]⁺, 56 (86) [N₃CH₂]⁺, 46 (344) [NO₂]⁺, 30 (253) [NO], 28 (999) [N₂]⁺. Условия анализа: дозировка – 1 мкл; температура испарителя – 130 °С; деление потока – 200:1; скорость потока через колонку – 1 мл/мин; режим термостата: температура – 50÷130 °С, скорость – 10 °С/мин, выдержка – 60 мин; температура устройства сопряжения – 280 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований разработан метод получения 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропана непосредственно хлорметилированием ДНМ с последующим азидированием 1,3-дихлор-2-нитро-2-азапропана, что позволило уменьшить количество стадий до трех, сократить время процесса и повысить суммарный выход до 31 %. Использование чистой ДНМ увеличивает стабильность промежуточных продуктов в синтезе DANP и делает процесс очистки (1,3-диацетокси- и 1,3-дихлорпроизводных) методом вакуумной перегонки более технологичным, а используемые замещенные нитраминаы – более доступными, это открывает новые возможности для создания соединений с заданной структурой и свойствами для оборонных отраслей техники, а также веществ с повышенной биологической активностью.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Гафаров, А.Н., Шакирова Г.Т. Алифатические нитраминоспирты и их производные // *Изв. АН. Сер. Хим.* – 2009. – № 10. – С. 1939–1952.
- 2 Wang, Y., Xu K., Zhao F., Ji Y., Yi J., Xu S., Gao F., Chen B. Synthesis, crystal structure, and thermal behaviors of 3-nitro-1,5-bis(4,4'-dimethylazide)-1,2,3-triazolyl-3-azapentane (NDTAP) // *Propellants, Explos., Pyrotech.* – 2013. – Vol. 38. – P. 644–650.
- 3 Klapötke, T.M., Penger A., Pfluger C., Stierstorfer J., Suceska M. Advanced Open-Chain Nitramines as Energetic Materials: Heterocyclic-Substituted 1,3-Dichloro-2-nitrazapropene // *European Journal of Inorganic Chemistry.* – 2013. – P. 4667–4678.
- 4 Zhang, J., He C., Parrish D.A., Shreeve J.M. Nitramines with Varying Sensitivities: Functionalized Dipyrzoly-N-nitromethanamines as Energetic Materials // *Chem. Eur. J.* – 2013. – Vol. 19, № 27. – P. 8929–8936.
- 5 Shitov, O.P., Korolev V.L., Tartakovsky V.A. Synthesis of 1,2,4-triazolium 4-nitrimides with olyfunctionalized substituents // *Russian Chemical Bulletin, International Edition.* – 2009. – Vol. 58, № 11. – P. 2347–2355.
- 6 He, Chunlin, Zhao Gang, Hooper Joseph P., Shreeve Jean`ne M. Energy and biocides storage compounds: synthesis and characterization of energetic bridged bis(triiodoazoles) // *Inorganic Chemistry.* – 2017. – Vol. 56, № 21. – P. 13547–13552.
- 7 Пат. 4085123 США, МКИ⁷ С 07С 117/00, 260/349, 149/92. 1,3-Diaziido-2-nitrazapropene / Flanagan J.E., Frankel M.B.; заявитель

и патентообладатель Rockwell International Corporation. – № 734495; заявл. 21.10.1976; опубл. 18.04.1978.

8 Klapötke, T.M., Krumm B., Steeman F.X. Preparation, characterization, and sensitivity date of some azidomethyl nitramines // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* – 2009. – № 34. – P. 13–23.

9 Лобанова, А.А., Попов Н.И., Сатаев Р.Р., Ильясов С.Г. Химия нитропроизводных мочевины. I. Синтез ДНМ // *Журнал органической химии.* – 2000. – Т. 36, Вып. 2. – С. 188–191.

10 Il'yasov, S.G., Sakovich G.V., Lobanova A.A. Synthesis, structure, and properties of N,N'-dinitrourea // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* – 2013. – Vol. 38. – P. 327–334.

11 Ильясов, С.Г., Лобанова А.А., Попов Н.И., Сатаев Р.Р. Химия нитропроизводных мочевины. IV*. Взаимодействие N,N'-динитромочевины с формальдегидом // *Журнал органической химии.* – 2002. – Т. 38, Вып. 2. – С. 1800–1804.

12 Ye, C., Gao H., Twamley B., Shreeve J. Dense energetic salts of N,N'-dinitrourea (DNU) // *New J. Chem.* – 2008. – Vol. 32. – P. 317–322.

13 Шагин, А.В., Неделько В.В., Корсунский Б.Л. Синтез 4,5-дигидрокси-1,3-динитроимидазолин-2-она // *Известия академии наук. Серия химическая.* – 2009. – № 10. – С. 2121–2122.

14 Goede, P., Wingborg N., Bergman H., Latypov N. Syntheses and analyses of N,N'-dinitrourea // *Propellants, Explos., Pyrotechn.* – 2001. – Vol. 26. – P. 17–20.

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

16 Пат. 2440974 Российская Федерация, МПК⁷ C07C 247/04, C07B 47/00, C06B 25/34. Способ получения 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропана / Ильясов С.Г., Данилова Е.О.; заявитель и патентообладатель ИПХЭТ СО РАН. - № 2010140563; заявл. 04.10.2010; опубл. 27.01.2012.

Елена Олеговна Шестакова, кандидат технических наук, младший научный сотрудник лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН). Тел. (3854) 30-14-89. e-mail: danilovalina@mail.ru.

Сергей Гаврилович Ильясов, доктор химических наук, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией синтеза высокоэнергетических соединений. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН). Тел. (3854) 30-59-37. e-mail: ilysow@ipcet.ru.

SYNTHETIC METHODS FOR 1,3-DIAZIDO-2-NITRO-2-AZAPROPANE

E.O. Shestakova, S.G. Il'yasov

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Biysk

The synthetic methods for 1,3-diazido-2-nitro-2-azapropane (DANP) from urea and its derivatives are reviewed herein. A synthetic route to DANP from N,N' -dinitrourea has been devised on the basis of the study results, which can reduce the number of stages to the three, exclude acetic anhydride and its mixture with nitric acid from the process, shorten the synthesis time, and improve the total yield to 31%. Pure N,N' -dinitrourea used was noticed to enhance the stability of the intermediates in the DANP synthesis and make the purification process (1,3-diacetoxy- and 1,3-dichloro-2-nitro-2-azapropane) via vacuum distillation more high-tech and the used substituted nitramines more affordable. The findings open the door to designing compounds with tailored structure and properties, which are of interest to defense industry.

Index terms: aliphatic nitramines, 1,3-diazido-2-nitro-2-azapropane, N,N'-dinitrourea, 1,3-dihydroxy-2-nitro-2-azapropane, 1,3-dichloro-2-nitro-2-azapropane.

REFERENCES

- 1 Gafarov, A.N. and G.T. Shakirova, «Aliphatic nitramino alcohols and their derivatives», *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, vol. 58, № 10, pp. 2001–2014, 2009.
- 2 Wang, Y., K. Xu, F. Zhao, Y. Ji, J. Yi, S. Xu, F. Gao and B.Chen, «Synthesis, crystal structure, and thermal behaviors of 3-nitro-1,5-bis(4,4'-dimethylazide)-1,2,3-triazolyl-3-azapentane (NDTAP)», *Propellants, Explos., Pyrotech.*, vol. 38, pp. 644–650, 2013.
- 3 Klapötke, T.M., A. Penger, C. Pflüger, J. Stierstorfer and M. Suceca, «Advanced Open-Chain Nitramines as Energetic Materials: Heterocyclic-Substituted 1,3-Dichloro-2-nitrazopropane», *European Journal of Inorganic Chemistry*, pp. 4667–4678, 2013.
- 4 Zhang, J., C. He, D.A. Parrish and J.M. Shreeve, «Nitramines with Varying Sensitivities: Functionalized Dipyrzoly-N-nitromethanamines as Energetic Materials», *Chem. Eur. J.*, vol. 19, № 27, pp. 8929–8936, 2013.
- 5 Shitov, O.P., V.L. Korolev and V.A. Tartakovsky, «Synthesis of 1,2,4-triazolium 4-nitrimides with olyfunctionalized substituents», *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, vol. 58, № 11, pp. 2347–2355, 2009.
- 6 He, Chunlin, Gang Zhao, Joseph P. Hooper and Jean'ne M. Shreeve, «Energy and biocides storage compounds: synthesis and characterization of energetic bridged bis(triiodoazoles)», *Inorganic Chemistry*, vol. 56, № 21, pp. 13547–13552, 2017.
- 7 Flanagan, J.E., Frankel M.B., «1,3-Diazido-2-nitrazopropane», U.S. Patent 4085123, April 18, 1978.
- 8 Klapötke, T.M., B. Krumm and F.X. Steeman, «Preparation, characterization, and sensitivity date of some azidomethyl nitramines», *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, № 34, pp. 13–23, 2009.
- 9 Lobanova, A.A., N.I. Popov, R.R. Sataev and S.G. Il'yasov, «Chemistry of Urea Nitro Derivatives. I*. Synthesis of N,N' -Dinitrourea», *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 36, pp. 164–167, 2000.
- 10 Il'yasov, S.G., G.V. Sakovich and A.A. Lobanova, «Synthesis, structure, and properties of N,N' -dinitrourea», *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 38, pp. 327–334, 2013.
- 11 Il'yasov, S.G., A.A. Lobanova, N.I. Popov and R.R. Sataev, «Chemistry of Urea Nitro Derivatives. IV*. Interaction of N,N' -Dinitrourea with Formaldehyde», *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 38, pp. 1739 – 1743, 2002.
- 12 Ye, C., H. Gao, B. Twamley and J. Shreeve, «Dense energetic salts of N,N' -dinitrourea (DNU)», *New J. Chem.*, vol. 32, pp. 317–322, 2008.
- 13 Shastin, A.V., V.V. Nedel'ko and B.L. Korsunskii, Synthesis of 4,5-dinitroimidazolidin-2-one, *Russ. Chem. Bull.*, vol. 58, № 10, pp. 2186-2187, 2009.
- 14 Goede, P., N. Wingborg, H. Bergman and N. Latypov, «Syntheses and analyses of N,N' -dinitrourea», *Propellants, Explos., Pyrotechn.*, vol. 26, pp. 17–20, 2001.
- 15 Il'yasov, S.G. and E.O. Danilova, «Preparation of 1,3-diazido-2-nitro-2-azapropane from urea», *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, № 37, pp. 427–431, 2012.
- 16 Il'yasov, S.G., Danilova E.O., «A method of producing 1,3-diazido-2-nitro-2-azapropane», RU Patent 2440974, January 27, 2012.

Shestakova Elena Olegovna, Candidate of Technical Sciences, Junior Research Scientist at the Laboratory of High-Energy Compounds Synthesis. Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS). tel. (3854) 30-14-89. e-mail: danilovalina@mail.ru.

Il'yasov Sergey Gavrilovich, Doctor of Chemical Sciences, Head of the Laboratory of High-Energy Compounds Synthesis. Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS). tel. (3854) 30-59-37. e-mail: ilysow@ipcet.ru.