

Методы синтеза полициклических нитраминов

С.В.Сысолятин, Г.В.Сакович, В.Н.Сурмачёв

Институт проблем химико-энергетических технологий

Сибирского отделения Российской академии наук

659322 Бийск Алтайского края, ул. Социалистическая, 1, факс (3854)30–4725

Проанализированы литературные данные по методам синтеза полициклических нитраминов. Обсуждены достоинства, недостатки и перспективы двух основных подходов к получению остова молекулы: конденсации аминов или амидов с карбонильными соединениями и последовательного формирования полициклического каркаса с введением реакционноспособных терминальных заместителей.

Библиография — 64 ссылки.

Оглавление

I. Введение	724
II. Синтез полициклических нитраминов конденсацией аминов и их производных с формальдегидом	724
III. Синтез полициклических нитраминов конденсацией аминов и их производных с глиоксалем	725
IV. Другие методы синтеза полициклических нитраминов	729

I. Введение

В настоящее время полициклические нитрамины (ПЦНА) приобретают большое значение как перспективные высокоэнергетические соединения, превосходящие по некоторым свойствам другие взрывчатые вещества. Они имеют высокую плотность, что улучшает их взрывчатые характеристики без увеличения чувствительности к механическим воздействиям. Высокое содержание водорода в ПЦНА (в отличие от ароматических гетероциклических соединений) приводит к повышению теплоты взрывчатого превращения и снижению средней молекулярной массы продуктов взрыва.

Полициклические нитрамины удовлетворяют требованиям, предъявляемым к перспективным компонентам высокоэнергетических композиций: они обладают оптимальным кислородным балансом, умеренной энтальпией образования и высокой плотностью.

Исследований, посвященных получению ПЦНА, сравнительно немного, причем большинство из них касается методов синтеза 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекана (гексанитрогексаазаизовюрцитана, ГАВ, CL-20, HNIW).¹ В настоящем обзоре систематизированы известные методы синтеза ПЦНА, включающие подходы к созданию полициклического каркаса и

способы замещения функциональных групп при атомах азота на нитрогруппы.

Каркасы большинства известных полициклических нитраминов синтезируют в одну стадию. Этот путь наиболее удобен для технологической реализации и, как правило, представляет собой конденсацию аминов или амидов с карбонильными соединениями.

На следующей стадии осуществляют введение нитрогрупп. Для этого используют реакции замещения *N*-алкильных и функциональных (*N*-ацильных, *N*-сульфонильных) групп.^{2–6} Достаточно хорошо исследован нитролиз защищенных вторичных аминов для синтеза циклических нитраминов.⁷ Из алкильных заместителей легче всего замещается *трет*-бутильная группа. В ряду ацильных заместителей (СНО, Ас, EtCO, Me₂NCO, ROCO, ArCO) наиболее легко замещается на нитрогруппу ацетильная группа, а замещение формильной и пропионильной групп требует более жестких условий. Наиболее предпочтительна для замещения на нитрогруппу сульфогруппа, которая подвергается нитролизу в очень мягких условиях.

Таким образом, основная задача синтеза ПЦНА состоит в создании полициклического каркаса с подходящими для замещения на нитрогруппы заместителями при атомах азота. Самым простым методом построения гексаазаизовюрцитанового каркаса является конденсация глиоксала с бензиламином или его производными. Прямой нитролиз гексабензилгексаазаизовюрцитана не приводит к образованию ГАВ, и большая часть исследований по этой тематике посвящена превращению бензильных групп в заместители, пригодные для замещения на нитрогруппы.¹

II. Синтез полициклических нитраминов конденсацией аминов и их производных с формальдегидом

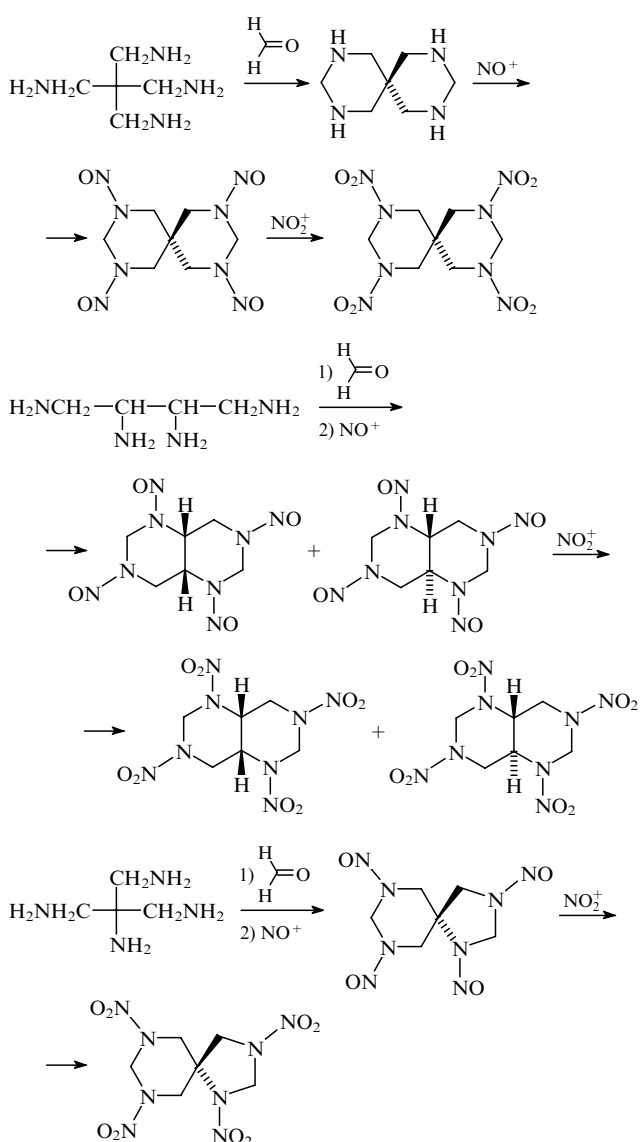
Полициклический каркас нитраминов можно сформировать конденсацией тетраминов с формальдегидом. Продукты конденсации являются лабильными веществами, и их обычно

С.В.Сысолятин. Доктор химических наук, директор ИПХЭТ СО РАН. Телефон: (3854)30–4672, e-mail: cherry@yourline.ru
Область научных интересов: органический синтез, химия полициклических нитраминов.
Г.В.Сакович. Академик, советник РАН. Телефон: (3854)30–5998, e-mail: ipcet@mail.ru
Область научных интересов: высокоэнергетические материалы.
В.Н.Сурмачёв. Младший научный сотрудник того же института. Телефон: (3854)35–6059.
Область научных интересов: органический синтез, химия полициклических нитраминов.

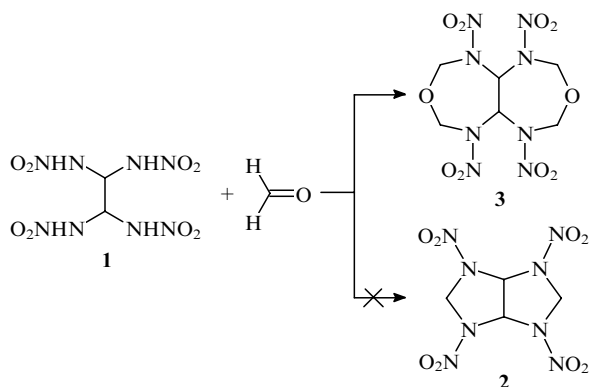
Дата поступления 10 апреля 2007 г.

превращают в соответствующие нитрозопроизводные, которые легко нитруются до соответствующих нитраминов.

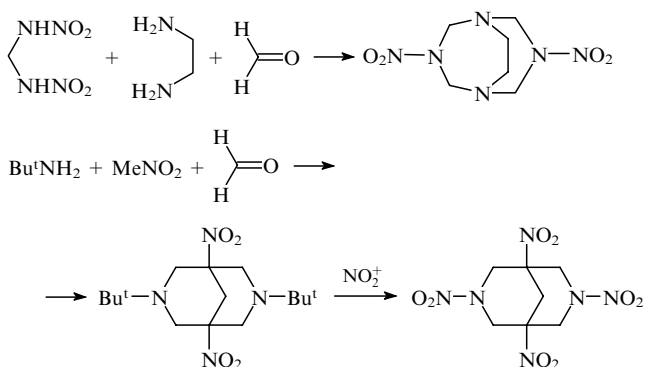
Таким способом был синтезирован^{8–10} ряд бициклических нитраминов.



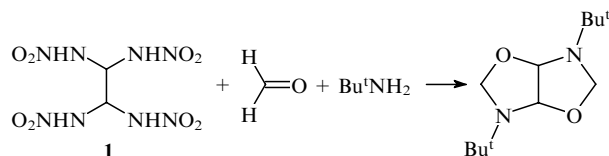
При взаимодействии 1,1,2,2-тетракис(нитрамино)этана (1) с формалином вместо ожидаемого 2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октана (2) образуется бициклическое соединение 3, содержащее в семичленных гетероциклах атомы азота и кислорода.¹¹



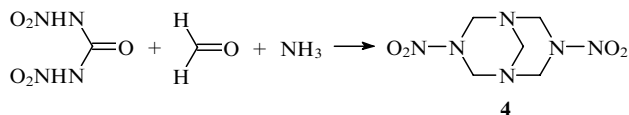
Синтез каркаса бициклических нитрамин можно осуществить аминотетраметилированием соединений с подвижным атомом водорода (конденсацией Манниха):^{2, 12}



Взаимодействие нитраминоэтана 1 с формалином и трет-бутиламином неожиданно приводит к отщеплению нитраминных групп.¹³



Реакция *N,N'*-динитромочевина, аммиака и формальдегида дает динитропентаметилентетрамин 4 — исходное соединение для синтеза октогена.¹⁴ Предполагается, что в процессе синтеза *N,N'*-динитромочевина подвергается гидролизу до нитрамида.

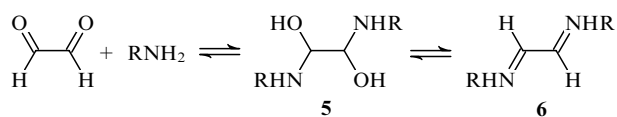


При всей простоте и, следовательно, привлекательности синтеза ПЦНА конденсацией производных аминов с формальдегидом следует отметить, что этим методом не удалось получить соединения, обладающие высокими взрывчатыми характеристиками.

III. Синтез полициклических нитрамин конденсацией аминов и их производных с глиоксальем

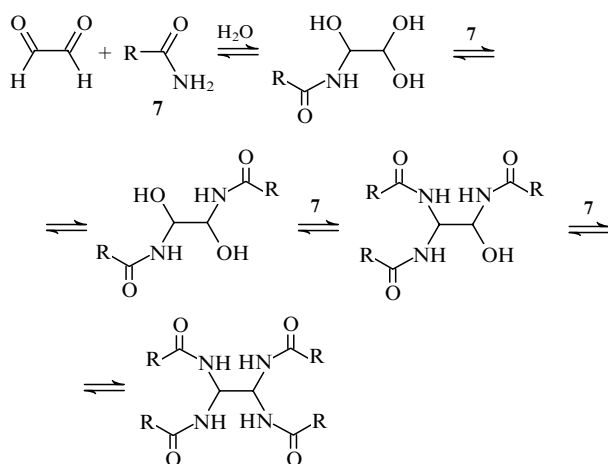
Глиоксаль широко используется для синтеза азотсодержащих гетероциклических соединений.^{15, 16} В водном растворе глиоксалия существует равновесие между гидратом глиоксалия и его гидратированными олигомерными производными.¹⁷

Конденсация глиоксалия с первичными аминами протекает преимущественно с образованием 1,2-диаминоэтиленгликолей 5, которые легко отщепляют воду, превращаясь в сопряженные диимины 6.^{18, 19}



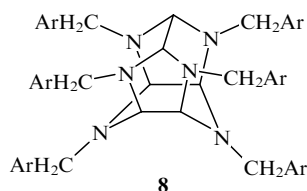
R = Buⁿ, Buⁱ, Bu^t, cyclo-C₆H₁₁, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-HOC₆H₄.

В то же время взаимодействие глиоксалия с первичными амидами 7 в зависимости от соотношения реагентов и условий реакции приводит к продуктам разной степени замещения.^{20–25}



R = Me, Et, OMe, OEt, OPri, All, Bn, Ph.

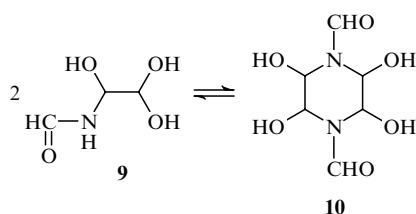
Соединения **5** и **6**, если R — бензильная или замещенная бензильная группа (R = ArCH₂), обычно служат предшественниками производных гексаазаизовюрцитана **8** (см.¹).



Ar = Ph, XC₆H₄ (X = 4-Me, 2-Me, 4-MeO, 2-MeO, 4-Prⁱ, 4-Cl, 2-Cl, 2-F, 2-Br), 3,4-(MeO)₂C₆H₃.

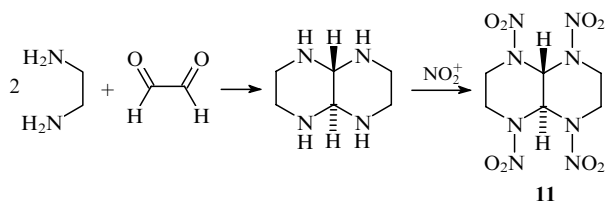
Недавно были синтезированы²⁶ подобные гексаазаизовюрцитаны с использованием других аминов (R — фурфурил, аллил, пропаргил, 3-пиридилметил, циннамил, 2-тиенилметил, 1-нафтилметил).

Димеризация соединения **9** приводит к производному пиперазина **10**.²⁷

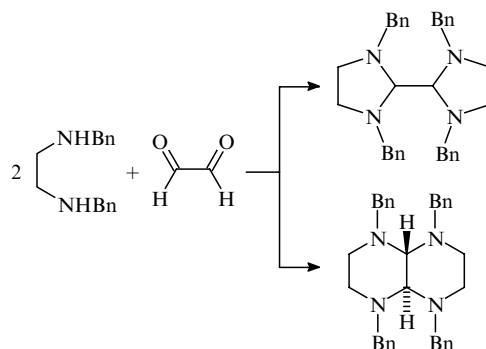


Полициклические структуры при этом не образуются.

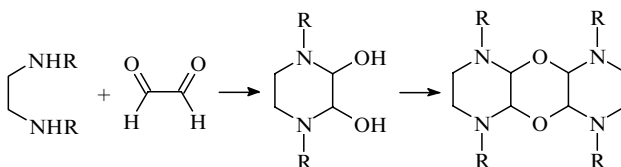
Взаимодействие этилендиаминa с глиоксалем протекает разными путями в зависимости от соотношения реагентов и условий проведения реакции. Так, при молярном соотношении 2:1 получается *транс*-сочлененный тетраазадекалин, нитрование которого дает²⁸ 2,5,7,10-тетранитро-2,5,7,10-тетраазабицикло[4.4.0]декан (**11**).



Реакция *N,N'*-дибензилэтилендиаминa с глиоксалем в соотношении 2:1 приводит к циклическим продуктам различного строения, содержащим конденсированные и неконденсированные гетероциклы.²⁹

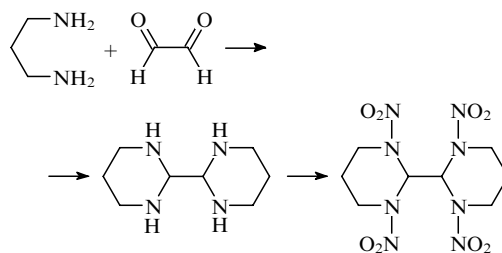


При молярном соотношении реагентов 1:1 с невысоким выходом (<10%) получается трициклическое соединение.^{30, 31}

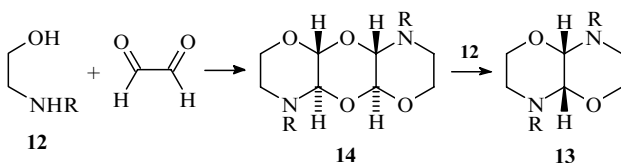


R = Me, Prⁱ, Bn.

Удлинение углеводородной цепочки между аминогруппами в диаминах приводит к формированию соединений с неконденсированными 1,3-диазациклами.³²

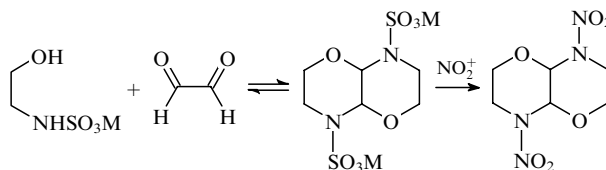


При взаимодействии глиоксала с аминоэтанолами **12** образуются оксаазаби- (**13**) и -трициклические (**14**) соединения.³³



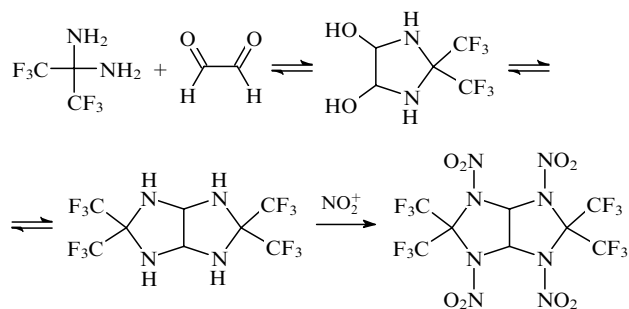
R = Me, Et, Buⁿ, Ph.

Использование в реакции конденсации *N*-(2-гидроксиэтил)сульфата позволяет осуществить синтез бициклического каркаса и легко произвести замену сульфогруппы на нитрогруппу.³⁴

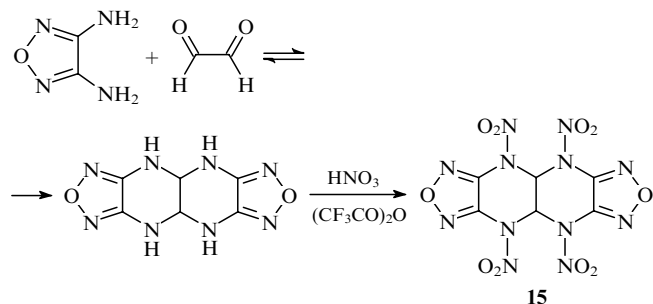


M = Na, K.

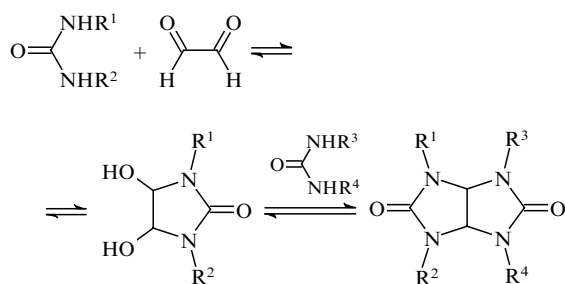
2,2-Диаминогексафторпропан является устойчивым соединением (в отличие от диаминометана) и при взаимодействии с глиоксалем дает бициклический продукт, нитрованием которого получают бициклический нитрамин.³⁵



Слабоосновный диаминофуразан также легко вступает в реакцию конденсации с глиоксалем.^{36,37} Нитрование продукта конденсации приводит к ряду нитропроизводных, в том числе и к полностью пронитрованному соединению **15**.

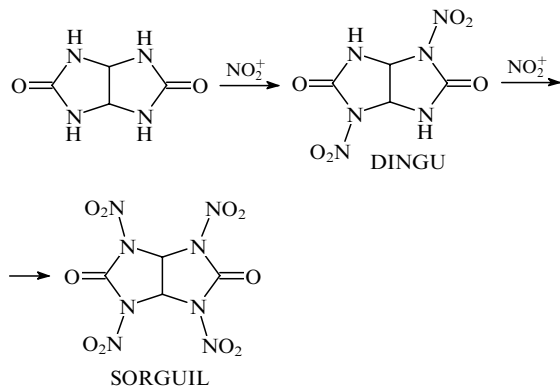


Очень легко протекает взаимодействие глиоксала с производными мочевины, приводящее к производным гликольурила.^{38–41}

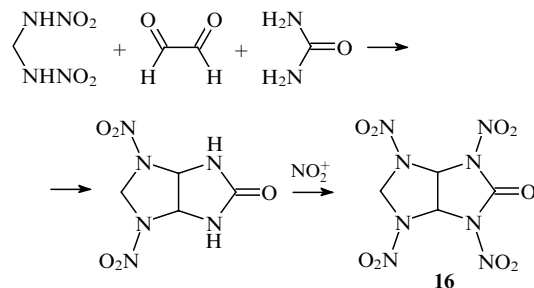


$R^1, R^2, R^3, R^4 = H, Me, Et, Ph, CH_2OH$.

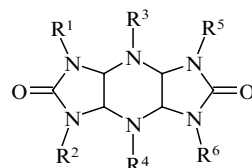
Нитрованием гликольурила был получен ряд его нитропроизводных, из которых выделяются по взрывчатым характеристикам DINGU и SORGUIL (TENGU).^{42,43}



С целью синтеза 2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октана предпринимались попытки совместной конденсации аминов и амидов с глиоксалем или формальдегидом. Так, путем конденсации *N,N'*-динитрометилendiамина, мочевины и глиоксала был получен⁴⁵ 2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3-он (**16**).

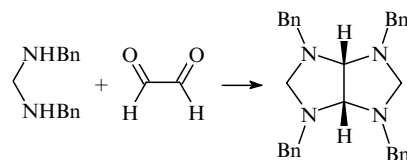


Аналогичным образом синтезирован⁴⁶ ряд трициклических производных мочевины **17a–e**.

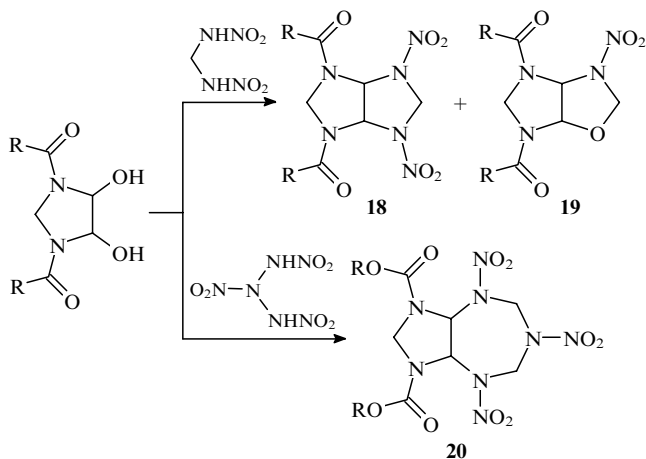


Соединение 17	17a–e					
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
a	H	H	H	H	H	H
b	NO ₂	H	NO ₂	NO ₂	NO ₂	H
c	NO ₂	H	NO ₂	NO ₂	H	NO ₂
d	NO ₂	NO ₂	NO ₂	NO ₂	H	NO ₂
e	NO ₂	NO ₂	NO ₂	NO ₂	NO ₂	NO ₂

В ходе поиска методов синтеза бициклических нитраминнов изучали конденсацию производных метилendiамина с глиоксалем. Конденсацией *N,N'*-дибензидиаминметана с глиоксалем была получена⁴⁷ *cis*-сочлененная бициклическая система.



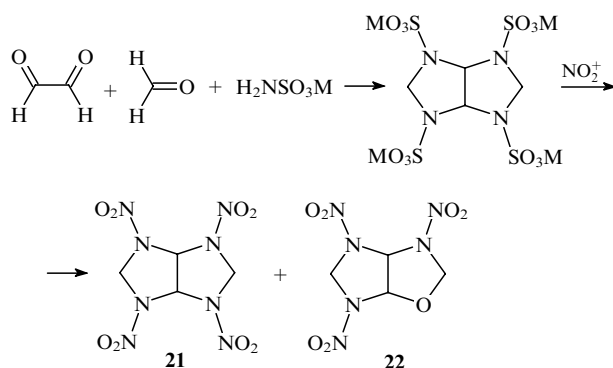
Взаимодействием *N,N'*-диацил-4,5-дигидроксиимидазолидина (полученного конденсацией метилendiамида с глиоксалем) с динитраминами синтезирован^{48–51} ряд бициклических структур **18–20**. Однако произвести замену ацильных заместителей при атомах азота на нитрогруппу в этих соединениях не удалось.



$R = Me, Et$.

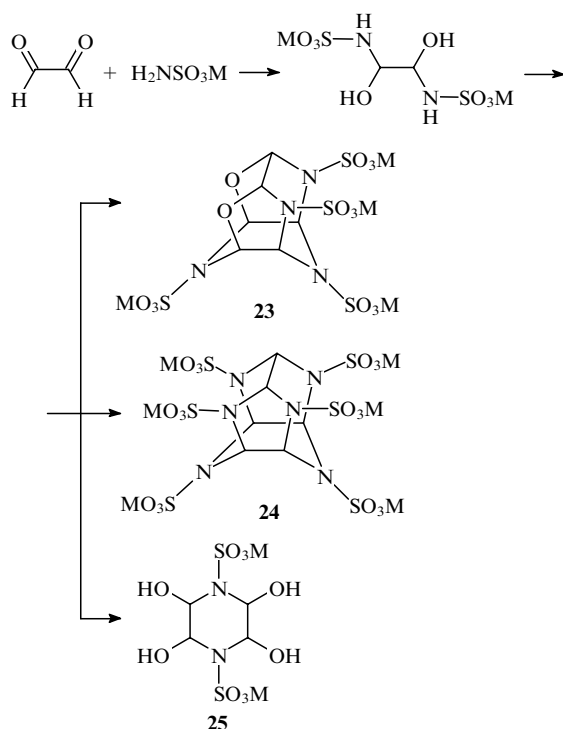
Особого внимания заслуживает конденсация глиоксаля с солями сульфаминовой кислоты. Сульфогруппа легко замещается на нитрогруппу, что делает ее наиболее перспективной защитной группой из применяемых для синтеза полициклических нитрамин. При конденсации солей сульфаминовой кислоты с карбонильными соединениями образуются не только моно- и би-, но и тетрациклические продукты.

При совместной конденсации глиоксаля и формальдегида с солями сульфаминовой кислоты и последующем нитровании бициклического продукта концентрированной азотной кислотой при -30°C получается 2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан (**21**) (или, при 0°C , его оксааналог **22**).⁵²



M = Na, K.

Взаимодействие глиоксаля с солями сульфаминовой кислоты протекает разными путями^{52, 53} в зависимости от соотношения реагентов и условий проведения процесса.

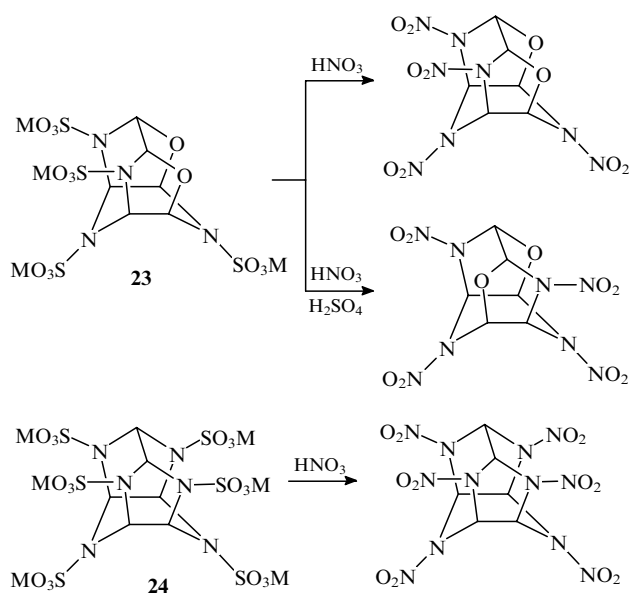


M = Na, K.

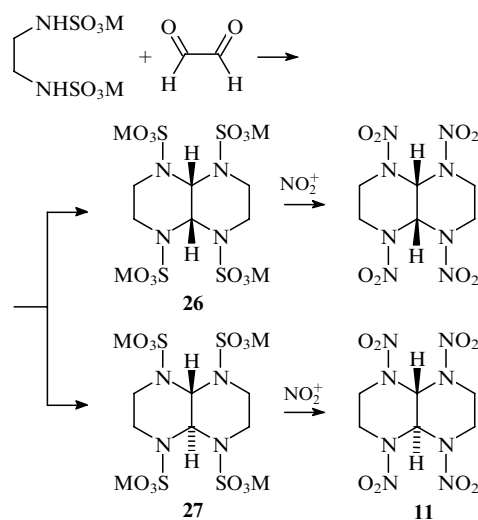
Соединения **23** и **24** со структурой изовюрцитана образуются в кислой среде (pH 2.8–4.0) при $50-65^{\circ}\text{C}$. При более низких температуре и кислотности преимущественно полу-

чаются соли 2,3,5,6-тетрагидроксипиперазин-1,4-дисульфокислоты (**25**).

Нитролиз сульфонов **23** и **24** смесями на основе азотной кислоты протекает в относительно мягких условиях и приводит к нитраминам изовюрцитанового строения.^{52–54}



При взаимодействии соли этилендиаминсульфокислоты с глиоксалем при различных температурах образуются *цис*-(**26**) и *транс*-сочлененные (**27**) производные тетраазадекалина, нитрованием которых получены соответствующие бициклические нитраminy.⁵⁵

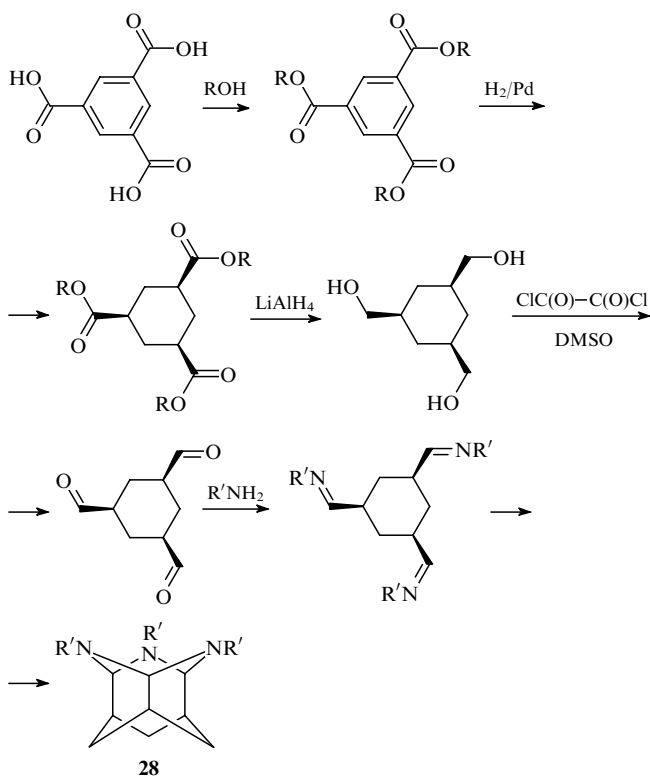


M = Na, K.

Таким образом, взаимодействием аминов и их производных с глиоксалем удастся получить широкий круг ПЦНА различного строения. Некоторые из них представляют практический интерес и выпускаются промышленностью. Основное направление работ в ближайшие годы связано с поиском экономичных двухстадийных методов синтеза гексанитрогексаазаизовюрцитана — наиболее мощного взрывчатого вещества из числа синтезированных ПЦНА, а также изучение применения ПЦНА и их предшественников в качестве биологически активных веществ.

IV. Другие методы синтеза полициклических нитраминов

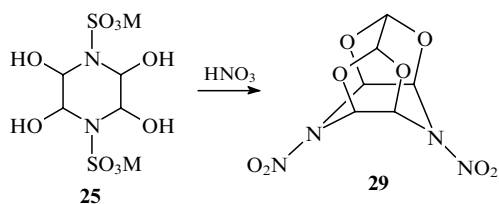
В работах^{56,57} предложен следующий способ построения каркаса 3,5,12-триазавюрцитана **28**:



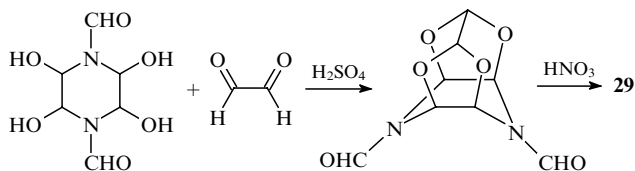
R = Me, Et, Prⁿ; R' = Me, Et, Bn, 4-MeOC₆H₄CH₂, 4-Me₂NC₆H₄CH₂.

Однако попытки провести реакции замещения у атомов азота в соединении **28** закончились неудачей.

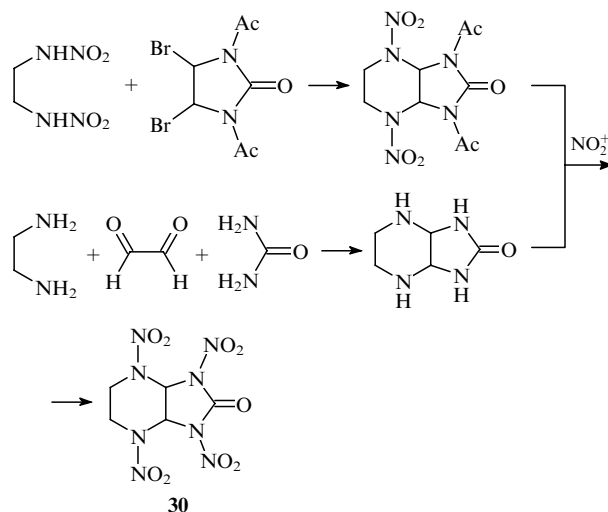
Нитрованием продукта конденсации солей сульфаминовой кислоты с глиоксалем (**25**) получен 4,10-динитро-2,6,8,12-тетраокса-4,10-дiazатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекан (**29**).^{53, 54}



Это соединение может быть получено и другим способом.⁵⁸

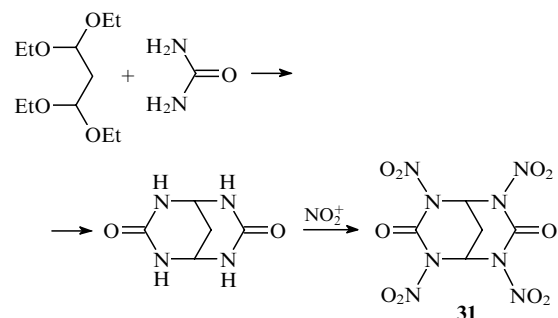


Алкилирование этилендинитрамина 1,3-диацетил-4,5-дибромимидазолидин-2-оном с последующим нитролизом дает бициклическое производное мочевины **30**. Синтез этого соединения также осуществлен нитрованием продукта конденсации этилендиамина и мочевины с глиоксалем.^{59, 60}

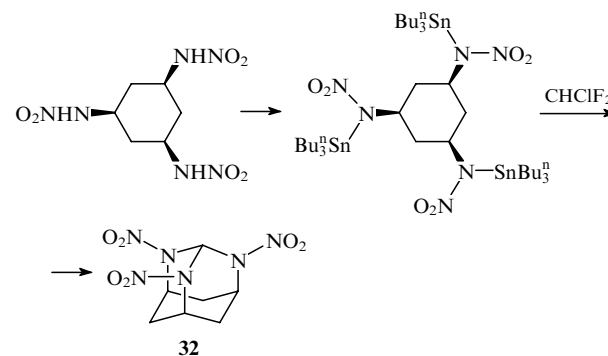


Конденсацией гликольурилы с формальдегидом синтезированы полициклические структуры, названные кукурбитурилами,⁶¹ а реакцией гликольурилы, формальдегида и диаминов — гексациклические системы.⁶² Ввести нитрогруппу в указанные соединения не удалось.

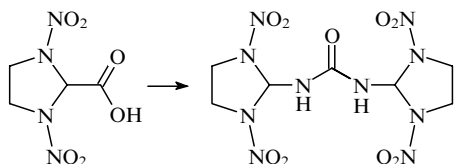
Взаимодействием мочевины с 1,1,3,3-тетраэтоксипропаном и последующим нитрованием получен 2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.1]нонан-3,7-дион (**31**).⁶⁰



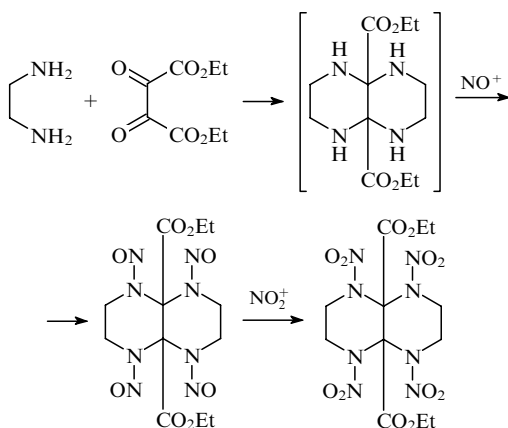
Алкилированием стannильного производного трис(нитрамино)циклогексана осуществлен синтез 2,4,10-тринитро-2,4,10-триазаадамантана (**32**).⁵⁶



Возможность введения аминогруппы к атому углерода, уже содержащему две нитраминогруппы, приведет к широкому ряду ПЦНА, включающим в свою структуру трис(нитрамино)метановый фрагмент, например к гексанитрогексаазаадамантану. Согласно расчетам, введение терминальных аминогрупп в структуру ПЦНА резко повышает плотность и взрывчатые характеристики вещества. Способность карбоксильной группы замещаться на аминогруппу делает ее предпочтительной в качестве исходной терминальной группы.⁶³



Взаимодействие этилендиамина с эфиром дикетоянтарной кислоты, фиксация продукта конденсации в виде нитрозамина и последующее нитрование раствором пентаоксида азота в азотной кислоте приводит к бициклическому нитрамину, содержащему карбоксильные группы.⁶³



Методы синтеза полициклических структур последовательным формированием скелета молекулы пока еще недостаточно разработаны, но весьма перспективны для создания разнообразных ПЦНА.

* * *

Анализ литературных данных позволяет выделить два основных метода синтеза ПЦНА: одностадийное построение полициклического остова молекулы конденсацией аминов и их производных с карбонильными соединениями и последовательное формирование полициклического каркаса. Большинство описанных в литературе ПЦНА получено первым способом. Второй метод пока недостаточно развит, но имеет большие перспективы и может приводить к ПЦНА разного строения.

Химия высокоэнергетических материалов, в частности методы их синтеза, — актуальная и активно развивающаяся область исследований, о чем свидетельствуют постоянно появляющиеся новые публикации (см., например, монографию⁶⁴).

Литература

- С.В.Сысолятин, А.А.Лобанова, Ю.Т.Черникова, Г.В.Сакович. *Успехи химии*, **74**, 830 (2005)
- J.H.Robson, J.Reinhart. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2453 (1955)
- Y.Ogata, Y.Sawaki, Y.Kuriyama. *Tetrahedron*, **24**, 3425 (1968)
- W.P.Norris. *J. Org. Chem.*, **25**, 1244 (1960)
- D.A.Levens, C.D.Bedford, S.J.Staats. *Propellants, Explos. Pyrotech.*, **8**, 74 (1983)
- R.L.Willer, R.L.Atkins. *J. Org. Chem.*, **49**, 5147 (1984)
- Л.Л.Кузнецов, Б.В.Гидаспов. *Нитрование ароматических соединений*. ЛТИ, Ленинград, 1977
- R.L.Willer. *J. Org. Chem.*, **49**, 5150 (1984)
- A.Edwards, G.A.Webb. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1989 (1977)
- Y.Zheng, J.Zhou, M.Zhang. *Acta Armamentarii*, **1**, 24 (1988)
- D.A.Cichra, H.G.Adolph. *J. Org. Chem.*, **47**, 2474 (1982)
- С.С.Новиков, А.А.Дудинская, Н.В.Макаров, Л.И.Хмельницкий. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1839 (1967)
- А.Л.Коваленко, Ю.В.Серов, И.В.Целинский. *Журн. общ. химии*, **61**, 2778 (1991)
- С.Г.Ильясов, А.А.Лобанова, Н.И.Попов, Р.Р.Сатаев. *Журн. орг. химии*, **38**, 1800 (2002)
- G.Mattioda, B.Metivier, J.P.Guette. *Chem.-Tech. (Heidelberg)*, **13**, 478 (1983)
- J.P.Guette, G.Mattioda, B.Metivier. *Actual. Chim.*, 23 (1982)
- E.B.Whipple. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7183 (1970)
- J.M.Kliegman, R.K.Barnes. *Tetrahedron*, **26**, 2555 (1970)
- J.M.Kliegman, R.K.Barnes. *Tetrahedron Lett.*, 1953 (1969)
- S.L.Vail, C.M.Moran, R.H.Barker. *J. Org. Chem.*, **30**, 1195 (1965)
- E.E.Gilbert. *J. Chem. Eng. Data*, **19**, 182 (1974)
- S.L.Vail, A.G.Pierce Jr. *J. Org. Chem.*, **37**, 391 (1972)
- G.F.Whitfield, R.Johnson, D.Swern. *J. Org. Chem.*, **37**, 95 (1972)
- P.M.Quan. *J. Org. Chem.*, **33**, 3937 (1968)
- J.M.Kliegman, R.K.Barnes. *J. Heterocycl. Chem.*, **7**, 1153 (1970)
- H.Gregoire, J.Guy, G.Roger. *Chem. — Eur. J.*, **12**, 3339 (2006)
- A.C.Currie, A.H.Dinwoodie, J.M.C.Thompson. *J. Chem. Soc. C*, 491 (1967)
- R.L.Willer. *Propellants, Explos. Pyrotech.*, **8**, 65 (1983)
- R.L.Willer, D.W.Moore, D.J.Vanderah. *J. Org. Chem.*, **50**, 2365 (1985)
- R.L.Willer, D.W.Moore, C.K.Lowe-Ma, D.J.Vanderah. *J. Org. Chem.*, **50**, 2368 (1985)
- A.T.Nielsen, R.A.Nissan, D.J.Vanderah, C.L.Coon, R.D.Gilardi, C.F.George, J.Flappen-Anderson. *J. Org. Chem.*, **55**, 1459 (1990)
- D.S.Black, D.C.Craig, O.Giitsidis, R.W.Reed, A.Salek, M.A.Safton. *J. Org. Chem.*, **54**, 4771 (1989)
- A.Le Rouzic, D.Raphalen, D.Papillon, M.Kefranto. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 1853 (1985)
- А.С.Ермаков, Е.Ю.Петров, Ю.А.Стреленко, Д.Б.Виноградов, В.А.Тартаковский. *Журн. орг. химии*, **41**, 1219 (2005)
- W.M.Koppes, M.Chaykovsky, H.G.Adolph, R.Gilardi, C.George. *J. Org. Chem.*, **52**, 1113 (1987)
- R.L.Willer. *J. Org. Chem.*, **50**, 5123 (1985)
- R.L.Willer. *Armada Int.*, **5**, 78 (1983)
- S.L.Vail, C.M.Moran, H.B.Moore, R.M.H.Kullman. *J. Org. Chem.*, **27**, 2071 (1962)
- J.Nematollahi, R.Ketcham. *J. Org. Chem.*, **28**, 2378 (1963)
- S.L.Vail, R.H.Barker, P.G.Mennitt. *J. Org. Chem.*, **30**, 2179 (1965)
- A.N.Kravchenko, O.V.Lebedeve, E.Ya.Marsareva. *Mendeleev Commun.*, 27 (2000)
- J.Boileau, E.Wimmer, M.Carail, R.Gallo. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 465 (1986)
- J.Boileau, M.Carail, E.Wimmer, R.Gallo, M.Pierrot. *Propellants, Explos. Pyrotech.*, **10**, 118 (1985)
- S.L.Vail, R.H.Barker, C.M.Moran. *J. Org. Chem.*, **31**, 1642 (1966)
- L.Wenjie, H.Guifen, C.Miaohong. In *Proceedings of International Symposium on Pyrotechnics and Explosives*. China Academic Publ., Beijing, China, 1987. P. 187
- V.F.Zhilin, G.F.Rudakov, A.V.Ladonin, V.P.Sinditskii, V.Yu.Egorshv, M.V.Berezin. In *34th Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 2003. P. 141/1; *Chem. Abstr.*, **140**, 341679 (2004)
- A.T.Nielsen, R.A.Nissan, A.P.Chafin, R.D.Gilardi, C.F.George. *J. Org. Chem.*, **57**, 6756 (1992)
- R.D.Gilardi, J.L.Flappen-Anderson, C.F.George. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **48**, 1872 (1992)
- R.D.Gilardi, C.F.George, J.L.Flappen-Anderson. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **48**, 1528 (1992)
- J.L.Flappen-Anderson, C.F.George, R.D.Gilardi. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **48**, 1530 (1992)
- R.D.Gilardi, C.F.George, J.L.Flappen-Anderson. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **48**, 1532 (1992)
- S.V.Sysolyatin, G.V.Sakovich, Yu.T.Chernikova, V.N.Surmachev, A.A.Lobanova. In *37th Annual Conference of ICT*. Karlsruhe, 2006. P. 141/1
- S.V.Sysolyatin, V.N.Surmachev, A.A.Lobanova, Yu.T.Chernikova, G.V.Sakovich. In *5th International High Energy Materials Conference and Exhibit, DRDL*. Hyderabad, 2005. P. 67

54. Ю.В.Гатилов, Т.В.Рыбалова, О.А.Ефимов, А.А.Лобанова, Г.В.Сакович, С.В.Сысолятин. *Журн. структ. химии*, **46**, 579 (2005)
55. С.В.Сысолятин, А.А.Лобанова, Ю.Т.Черникова. В кн. *Современные проблемы органической химии. (Тезисы докл. научной конференции)*. Новосибирск, 2001. С. СД51
56. A.T.Nielsen, A.P.Chafin, S.L.Christian, D.W.Moore, M.P.Nadler, R.A.Nissan, D.J.Vanderah, R.D.Gilardi, C.F.George, J.L.Flippen-Anderson. *Tetrahedron*, **54**, 11793 (1998)
57. A.T.Nielsen, S.L.Christian, D.W.Moore, R.D.Gilardi, C.F.George. *J. Org. Chem.*, **52**, 1656 (1987)
58. V.T.Ramakrishnan, M.Vedachalam, J.H.Boyer. *Heterocycles*, **31**, 479 (1990)
59. P.F.Pagoria, A.R.Mitchell, E.S.Jessop. *Propellants, Explos. Pyrotech.*, **21**, 14 (1996)
60. A.K.Sidker, G.M.Bhokare, D.B.Sazwade, J.P.Agrawal. *Propellants, Explos. Pyrotech.*, **26**, 63 (2001)
61. W.A.Freeman, W.L.Mock, N.-Y.Shih. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7367 (1981)
62. W.L.Mock, T.Manimaran, W.A.Freeman, R.M.Kuksuk, J.E.Maggio, D.H.Williams. *J. Org. Chem.*, **50**, 60 (1985)
63. С.В.Сысолятин, А.А.Лобанова, В.Н.Сурмачев, Ю.Т.Черникова. В кн. *Современные проблемы технической химии. (Материалы докл. научно-техн. конференции)*. Казань, 2004. С. 333
64. J.P.Agrawal, R.D.Hodgson. *Organic Chemistry of Explosives*. Wiley, New York, 2006

METHODS FOR THE SYNTHESIS OF POLYCYCLIC NITRAMINES

S.V.Sysolyatin, G.V.Sakovich, V.N.Surmachev

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies

Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

1, Ul. Sotsialisticheskaya, 659322 Biysk, Altai Territory, Russian Federation, Fax +7(3854)30-4725

Published data on the methods of synthesis of polycyclic nitramines are analysed. The advantages, drawbacks and prospects of two main approaches to the formation of the molecular cage, namely, amine or amide condensation with carbonyl compounds and successive formation of the polycyclic cage with introduction of reactive terminal substituents, are discussed.

Bibliography — 64 references.

Received 10th April 2007