

УДК 547.233:542.91

А. Н. Гафаров, Г. Т. Шакирова

РЕАКЦИИ УКСУСНОГО АНГИДРИДА С СОЛЯМИ

N-АЛКИЛ-N-(2-ГИДРОКСИЭТИЛ) АММОНИЯ

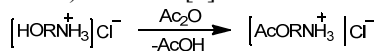
Ключевые слова: этаноламины, ацетилирование, соли N-алкил-N-(2-ацетоксиэтил)аммония, N-алкил-N-(2-ацетоксиэтил)нитрамина.

Методом ИК-спектроскопии исследованы реакции уксусного ангидрида с солями N-алкил-N-(2-гидроксиэтил)аммония. Установлено, что наряду с ацетилированием гидроксильной группы протекает ацетилирование аммониевой группировки. Добавление в реакционную систему серной кислоты устраняет ацетилирование аммониевой группировки и ускоряет ацетилирование гидроксильной группы. Введение в реакционную массу нитрующих агентов приводит к образованию N-алкил-N-(2-ацетоксиэтил)нитрамина.

Keywords: ethanolamines, acetylation, salts N-alkyl-N-(2-acetoxyethyl) ammonium, N-alkyl-N-(2-acetoksietil) nitramines.

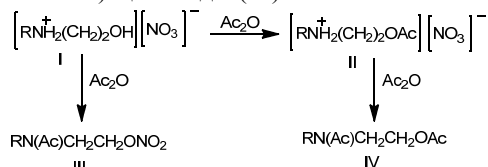
By IR spectroscopy investigated the reactions of acetic anhydride was with the salts of N-alkyl-N-(2-hydroxidethyl) ammonium. Found that in addition to by acetylation of the hydroxyl group occurs acetylation ammonium groups. Adding to the reaction system of sulfuric acid removes ammonium group and acetylation accelerates the acetylation of the hydroxyl group. Introduction to the reaction mass nitrating agents results in the formation of N-alkyl-N-(2-acetoksietil) nitramines.

Соли N-алкил-N-(2-ацетоксиэтил)аммония являются структурными аналогами ацетилхолина и представляют интерес в качестве потенциальных биологически активных соединений. Хлориды N-(ацетоксиалкил)-аммония получают ацетилированием уксусным ангидридом хлоридов N-(гидроксиалкил)аммония [1].



Учитывая значение этой реакции для синтеза биологически активных соединений, в данной работе изучено взаимодействие уксусного ангидрида с нитратами, хлоридами и сульфатами N-алкил-N-(2-гидроксиэтил)аммония. За протекающими процессами следили методом ИК-спектроскопии по появлению поглощений сложноэфирной, амидной, нитратной и нитраминной группировок в реакционной смеси, а также по снижению интенсивности и исчезновению в этой смеси поглощений гидроксильной и аммониевой группировок.

Установлено, что при действии уксусного ангидрида на нитраты N-алкил-N-(2-гидроксиэтил)аммония (I) при температуре 40–60°C, кроме ожидаемых нитратов N-алкил-N-(2-ацетоксиэтил)аммония (II), образуются N-алкил-N-(2-нитроксиэтил)ацетамиды (III) и N-алкил-N-(2-ацетоксиэтил)ацетамиды (IV).

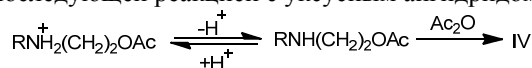


При взаимодействии уксусного ангидрида с хлоридами N-алкил-N-(2-ацетоксиэтил)аммония (V) при температуре выше 40°C наряду с образованием ожидаемого хлорида N-алкил-N-

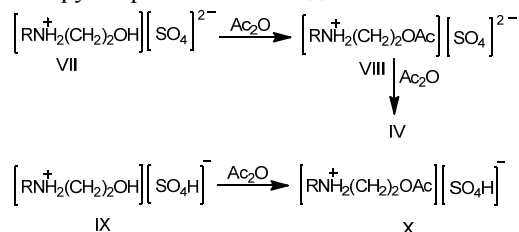
(ацетоксиэтил)аммония (VI) наблюдается ацетилирование аммониевой группировки с образованием N-ацетоксиэтилацетамидов IV.



Ацетилирование аммониевой группы можно предотвратить добавлением в реакционную систему серной кислоты. Образование ацетамидов IV, возможно, обусловлено равновесной депротонизацией аммониевых ионов солей II и VI с образованием N-алкил-N-(2-ацетоксиэтил)аммония и последующей реакцией с уксусным ангидридом.



Аналогичные результаты были получены при взаимодействии уксусного ангидрида с сульфатами N-алкил-N-(2-гидроксиэтил)аммония (VII). Наряду с образованием сульфатов N-алкил-N-(2-ацетоксиэтил)аммония наблюдается ацетилирование аммониевой группировки с образованием амидов VI. Выход последних возрастает по мере повышения температуры и продолжительности реакции. При добавлении в реакционную массу серной кислоты или применении в качестве исходного продукта гидросульфата N-алкил-N-(2-гидроксиэтил)аммония ацетилирование аммониевой группировки не наблюдается.

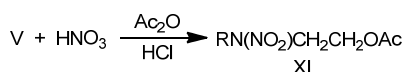


Образование солей N-алкил-N-(2-ацетокси-этил)аммония при ацетилировании уксусным ангидридом солей N-алкил-N-(2-гидрокси-этил)аммония было доказано превращением их в 1-ацетокси-3-нитро-3-азаалканы (XI). При добавлении концентрированной азотной кислоты в реакционную массу, содержащую хлориды V, уксусную кислоту и уксусный ангидрид ацетоксиэтилнитрамина XI образуются с выходом 70–90%.

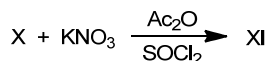
Таблица 1 – Ацетокси-3-нитро-азаалканы

Формула	Выход, %	T _{пл} , °C	d ₄ ²⁰ , г/см ³	n _D ²⁰	ИКC, ν, см ⁻¹	
					NO ₂	COO
$\text{MeN}(\text{CH}_2)_2\text{OAc}$ NO ₂	70	-	1,209 4	1,456 0	1520	1740
$\text{O}_2\text{NN}[(\text{CH}_2)_2\text{OAc}]_2$	92	-	1,468 0	1,468 0	1520	1760
$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OAc} \\ \\ \text{NO}_2 \end{array} \right]_2$	85	152	-		1510	1740

Выделяющийся при этом хлористый водород выполняет роль катализатора нитрования [2].



Сульфаты VIII и гидросульфаты X в присутствии уксусного ангидрида азотной кислотой не нитруются. Реакцию удалось провести с помощью нитрата калия в присутствии избытка уксусного ангидрида и каталитического количества тионилхлорида.



Очевидно, в данном случае в результате ионного обмена между нитратом калия и гидросульфатами X образуются нитраты N-алкил-N-(2-ацетоксиэтил)аммония (II), которые далее трансформируются в нитраминах XI.

1-Ацетокси-3-нитро-3-азаалканы (XI) применяются в качестве исходных субстратов при синтезе 3-нитро-3-азаалкан-1-олов [3]. Известные методы получения XI основаны на ацетоллизе 1-нитроксид-3-нитро-3-азаалканов [4]. Последние являются взрывчатыми веществами, чувствительными к механическим и термическим воздействиям [2]. Разработанный нами способ получения 1-ацетокси-3-нитро-3-азаалканов выгодно отличается от известных доступностью и безопасностью исходных соединений и может служить основой для промышленных технологических процессов.

Экспериментальная часть

За ходом реакции уксусного ангидрида с солями N-алкил-N-(2-ацетоксиэтил)аммония следили методом ИК-спектроскопии по снижению интенсивности поглощения гидроксильной группы в области 3200–3500 см⁻¹ и аммониевой группировки в диапазоне 2400–2500 см⁻¹, а также по появлению и возрастанию интенсивности поглощения ацетатной группы в области 1740–1760 см⁻¹, амидной группы в

диапазоне 1630–1640 см⁻¹, нитратной группы при 1650 см⁻¹ и нитраминной группы при 1510–1520 см⁻¹. ИК-спектры реакционных смесей снимали на приборе UR-20 в тонкой пленке, толщина слоя 0,03 мм. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах проводили в соответствии с литературными данными [5].

N,N-бис(2-ацетоксиэтил)нитрамин.

а) К 10,5 г диэтанолamina при охлаждении и перемешивании прикапывали 16 мл 36%-ной соляной кислоты, после чего смесь упаривали при уменьшенном давлении. К остатку, представляющему гидрохлорид диэтанолamina, при перемешивании и охлаждении при температуре не выше 40°C добавляли 60 мл уксусного ангидрида и 0,15–0,20 г (5–6 капель) 98%-ной серной кислоты. Затем реакционную массу перемешивали в течение 1,0–1,5 часа. К образовавшейся смеси хлорида N,N-бис(ацетокси-этил)аммония с уксусной кислотой и уксусным ангидридом при охлаждении и перемешивании при температуре не выше 25°C прикапывали 14 мл 98%-ной азотной кислоты. После этого реакционную массу выдерживали при 45–55°C в течение 1,0–1,5 часа. После охлаждения до 25°C реакционную массу слили в холодную воду. Выделившийся продукт экстрагировали хлороформом, раствор промывали водой до нейтральной реакции и сушили над сульфатом магния. После упаривания растворителя получено 21,6 г (92%) N,N-бис(ацетокси-этил)нитрамина.

б) 10,5 г диэтанолamina при охлаждении и перемешивании прикапывали 11 мл 96%-ной серной кислоты. К образовавшейся смеси добавляли 60 мл уксусного ангидрида и перемешивали при температуре 50°C в течение 2 часов до образования гомогенного раствора. Затем в реакционную массу добавили 40 г нитрата калия, перемешивали при температуре 45°C в течение 15 минут и добавили 0,15–0,20 мл тионилхлорида. После выдержки при температуре 50–55°C в течение 1,5 часа массу охладили до 20°C и слили в охлажденную до 0°C воду. Выделившийся продукт экстрагировали хлороформом, промыли водой до нейтральной реакции и сушили над сульфатом магния. После упаривания растворителя получено 16 г (68%) N,N-бис-(ацетоксиэтил)нитрамина.

Выводы

Ацетилирование уксусным ангидридом хлоридов и сульфатов N-алкил-N-(2-гидрокси-этил)аммония в присутствии серной кислоты протекает селективно без образования амидопроизводных. Образующиеся хлориды и сульфаты N-алкил-N-(ацетоксиэтил)аммония при действии нитрующих агентов в присутствии уксусного ангидрида и ионов хлора превращаются в ожидаемые 1-ацетокси-3-нитро-3-азаалканы.

Литература

1. Д.А.Нестеренко, О.М.Савченко, Л.Т.Еременко. Изв. АН СССР, сер. хим., №5, 1100-1104 (1970).
2. Е.Ю.Орлова Химия и технология бризантных взрывчатых веществ, Химия, Л., 1981, 312с.

3. Fluer H., Chemistry of trinitrometane. IV. Preparation of N-nitro-N-trinitroethylamine alcohols / H.Fluer, W.A.Swartz // J. Organic Chem., - 1962, - V 27. - №4 – p.- 1455-1457
4. M.Z. Wolfrom, Acetolysis of nitrate esters/ M.Z. Wolfrom R.S. Bower, G.G. Maher, R. Simpl // J. Amer. Chem. Soc., 1951, - V.73, -№2, -p.874-875
5. Л. Белаи Инфракрасные спектры сложных молекул, ИИЛ, М., 1963, 428 с.

© **А. Н. Гафаров** – д-р хим. наук, проф. каф. химия технология органических соединений азота КНИТУ, xtoca@kstu.ru;
Г. Т. Шакирова – канд. хим. наук, инженер той же кафедры.