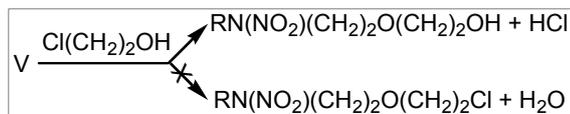
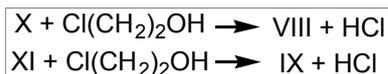




В данном случае имеются два теоретически вероятные направления реакции, приводящие к образованию, соответственно, 2-гидроксиэтиловых или 2-хлорэтиловых эфиров нитраминоспиртов V.



Эксперименты показали, что реакция идет по первому направлению, с образованием 2-гидроксиэтиловых эфиров VIII и IX.



### Экспериментальная часть

2-Нитроксиэтилнитрамина VI ( $\text{X}=\text{ONO}_2$ ) и VII ( $\text{X}=\text{ONO}_2$ ) были получены по известным методикам [4,5] нитрованием, соответственно, N-метилэтанолamina и диэтанолamina. 2-Хлорэтилнитрамина VI ( $\text{X}=\text{Cl}$ ) и VII ( $\text{X}=\text{Cl}$ ) синтезированы методами, описанными в работе [6] из соответствующих 2-нитроксиэтилнитраминол. 2-Ацетоксиэтилнитрамина VI ( $\text{X}=\text{OAc}$ ) и VII ( $\text{X}=\text{OAc}$ ) получены способами, разработанными в работе [7]. 2-Гидроксиэтилнитрамина X и XI получены из 2-нитроксиэтилнитраминол VI ( $\text{X}=\text{ONO}_2$ ) и VII ( $\text{X}=\text{ONO}_2$ ) восстановлением нитратных группировок гидразин-гидратом [6]. Температурные и временные параметры этерификации функциональных производных N-алкил-N-этилнитраминол подобраны на основе ранее проведенных исследований свойств 2-хлорэтилнитраминол [6].

За ходом реакции этиленгликоля с функциональными производными N-алкил-N-этилнитраминол следили методом ИК-спектроскопии по снижению интенсивности поглощения нитратной группы при  $1650\text{cm}^{-1}$ , ацетатной группы в области  $1740\text{--}1760\text{cm}^{-1}$  и связи C-Cl при  $650\text{cm}^{-1}$ , а также по появлению поглощений гидроксильной группы в области  $3200\text{--}3500\text{cm}^{-1}$  и  $1080\text{cm}^{-1}$  и эфирной группы C-O-C при  $1130\text{cm}^{-1}$ .

ИК-спектры продуктов реакции снимались на приборе UR-20 в тонкой пленке, толщина слоя 0,03 мм. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах проводили в соответствии с литературными данными [8].

Синтез 3-окси-6-нитро-6-азагептан-1-ола (VIII):

а) Смесь 13,85 г (0,1 моль) N-метил-N-(2-хлорэтил)нитрамина (VI,  $\text{X}=\text{Cl}$ ), 31 г (0,5 моль) этиленгликоля и 1,3 г хлорида цинка нагревают 5 часов при  $120\text{--}130^\circ\text{C}$ , после чего отгоняют избыток этиленгликоля при уменьшенном давлении, а

остаток перегоняют при остаточном давлении 1 мм рт. ст.

Получают 12 г (82%) 3-окси-6-нитро-6-азагептан-1-ола (VIII), т. кип.  $118\text{--}120^\circ\text{C}/1\text{ мм}$ .  $n_D^{20}$  1,4810,  $d_4^{20}$  1,2309. Найдено, %: C 36,64; H 7,41; N 17,19.  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 36,58; H 7,32; N 17,07. ИК-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1623 ( $\text{NNO}_2$ ); 3200-3600, 1080 (ОН); 1130 (C-O-C).

б) Смесь 12 г (0,1 моль) 3-нитро-3-азабутан-1-ола и 40,252 г (0,5 моль) 2-хлорэтанола 1,3 г хлорида цинка нагревали 3 часа при  $120\text{--}130^\circ\text{C}$ , после чего отгоняли избыток 2-хлорэтанола при уменьшенном давлении, а остаток перегоняли при остаточном давлении 1 мм рт. ст. Получено 11 г (75%) 3-окси-6-нитро-6-азагептан-1-ола (VIII).

Аналогичными способами был получен 3,9-диокси-6-нитро-6-азаундекан-1,11-диол (IX). Выход 90%,  $d_4^{20}$  1,2547;  $n_D^{20}$  1,4920. Найдено, %: C 40,41; H 7,62; N 11,65.  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$ . Вычислено, %: C 40,33; H 7,59; N 11,76. ИК-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1623 ( $\text{NNO}_2$ ); 3200-3600, 1080 (ОН); 1130 (C-O-C).

### Выводы

Функциональные группы производных N-алкил-N-этилнитраминол, содержащих в положении 2-этильного радикала атом хлора или гидроксильную, ацетатную и нитратную группировки, при взаимодействии с этиленгликолем при  $120\text{--}140^\circ\text{C}$  в присутствии кислотных катализаторов замещаются на 2-гидроксиэтоксильную группировку с образованием 2-гидроксиэтиловых эфиров нитраминоспиртов. Альтернативным способом синтеза последних является конденсация 2-гидроксиэтилнитраминол с 2-хлорэтанола в аналогичных условиях.

### Литература

1. Гафаров А. Н. Алифатические нитрамино-спирты и их производные / А.Н. Гафаров, Г. Т. Шакирова // Изв. АН, сер. хим. №10, 1939-1952 (2009).
2. Гафаров А. Н. Винилнитрамина / А. Н. Гафаров, Г. Т. Закирова, С. С. Новиков, В. А. Ермолаева, В. В. Воробьева // Журн. орг. химии, 1973, т. 9, №1, с. 46-50.
3. Feuer H. Chemistry of Trinitromethane N. Preparation of N-nitro-N-trinitroethylamine alcohols / H. Feuer, W. A. Swarts // J. Org. Chem, 1962, v. 27, №4, p. 1455-1457.
4. U.S. Pat. 2485855; Chem. Abstr., 1950, v. 44, p. 3516.
5. U.S. Pat. 2678946; Chem. Abstr., 1955, v. 49, p. 4704.
6. Гафаров А. Н. Синтез и свойства 2-хлорэтилнитраминол / А. Н. Гафаров, С. С. Новиков, Г. Т. Закирова, Н. П. Коновалова, Л. С. Васильева // Журн. орг. химии, 1973, т. 9, №1, с. 51-55.
7. Гафаров А. Н. Реакции уксусного ангидрида с солями N-алкил-N-(2-гидроксиэтил)аммония / А. Н. Гафаров, Г. Т. Шакирова // Вестник технологического университета, 2012, т. 15, №23, с. 7-9.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами // ИИЛ, М., 1963, с. 428.