

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 сложно-эфирной, 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-ацетоксиэтил)аммония при ацетилировании уксусным ангидридом солей N-алкил-N-(2-гидроксиэтил)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, %	Tпл, °C	г/см ³	ИКC, ν, см ⁻¹
NNO ₂ COO	70	1,2094	1,4560	1520 1740
92	1,4680	1,4680	1520 1760	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-нитрокси-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 диэтаноламина при охлаждении и перемешивании прикапывали 16 мл 36%-ной соляной кислоты, после чего смесь упаривали при уменьшенном давлении. К остатку, представляющему гидрохлорид диэтаноламина, 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 диэтаноламина 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.