

Реакционная способность функциональных производных N,N-диалкилнитраминов в значительной степени определяется взаимным расположением в молекуле нитраминной и функциональной группировок. В частности, соединения, содержащие при одном и том же углеродном атоме нитраминную и нитратную группировку или нитраминную группу и атом хлора, при взаимодействии со спиртами легко замещают функциональную группу на алкоксильную. Аналогичная реакция ацетокси-метилнитраминов протекает в присутствии серной кислоты [1]. где $X = Cl, ONO_2, OCOCH_3$ Нитрамины, содержащие в заместителе в положении 2 атом хлора, нитратную или ацетатную группировки в нейтральной среде интерферентны по отношению к спиртам. В присутствии едкого калия в метиловом спирте N-алкил-N-(2-хлор-этил)нитрамина (I) и N-алкил-N-(2-нитроксиэтил)-нитрамина (II) превращаются в N-алкил-N-винил-нитрамина (IV) [2]. N-Алкил-N-(2-ацетоксиэтил)нитрамина (III) в метапольном растворе в присутствии серной кислоты подвергаются переэтерификации с образованием N-алкил-(2-гид-роксиэтил)нитр-аминов (V) [3].

Возможность замещения функциональных групп в нитраминах I, II, III на алкоксильные радикалы нами изучена на примере реакции этиленгликоля с функциональными производными N-метил-N-этилнитрамина (VI) и N,N-бис-диэтил-нитрамина (VII) при температуре 120-150°C в присутствии серной кислоты или хлорида цинка. В результате реакций были получены, соответственно, 3-окси-6-нитро-6-азагептан-1-ол (VIII) и 3,9-диокси-6-нитро-6-азаундекан-1,11-ди-ол (IX). где $X = Cl, ONO_2, OAc$. Наиболее высокие выходы целевых продуктов VIII и IX были достигнуты при этерификации 2-хлорэтилнитраминов VI ($X=Cl$) и VII ($X=Cl$) при пятикратном избытке гликоля при температуре 120-135°C в течение 3-5 часов. Этерификация 2-нитроксиэтилнитраминов VI ($X=ONO_2$) и VII ($X=ONO_2$) этиленгликолем сопровождается термодеструктивными процессами, которые успешно устраняются добавлением в реакционную массу хлорида алюминия. Возможно, в последнем случае в условиях реакции нитратная группа замещается на атом хлора с образованием термически более стабильных 2-хлорэтил-нитраминов VI ($X=Cl$) и VII ($X=Cl$), которые в дальнейшем подвергаются этерификации этиленгликолем. Реакция 2-ацетоксиэтилнитраминов VI ($X = OAc$) и VII ($X = OAc$) с этиленгликолем, вероятно, протекает через промежуточную стадию переэтерификации с образованием 2-нитрамино-спиртов X и XI с последующей конденсацией их с избытком этиленгликоля. В качестве альтернативного метода получения гидроксиэтиловых эфиров нитраминоспиртов нами изучено взаимодействие нитраминоспиртов X и XI с 2-хлорэтанолом в условиях, аналогичных этерификации 2-хлорэтил-нитраминов этиленгликолем. 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 образо-

анием 2-гидрокси-этиловых эфиров VIII и IX. Экспериментальная часть 2-Нитроксиэтилнитрамина VI ($X=ONO_2$) и VII ($X=ONO_2$) были получены по известным методикам [4,5] нитрованием, соответственно, N-метилэтанолamina и диэтанолamina. 2-Хлорэтил-нитрамина VI ($X=Cl$) и VII ($X=Cl$) синтезированы методами, описанными в работе [6] из соответствующих 2-нитроксиэтилнитраминов. 2-Ацетоксиэтилнитрамина VI ($X=OAc$) и VII ($X=OAc$) получены способами, разработанными в работе [7]. 2-Гидроксиэтилнитрамина X и XI получены из 2-нитроксиэтилнитраминов VI ($X=ONO_2$) и VII ($X=ONO_2$) восстановлением нитратных группировок гидразин-гидратом [6]. Температурные и временные параметры этерификации функциональных производных N-алкил-N-этилнитраминов подобраны на основе ранее проведенных исследований свойств 2-хлорэтил-нитраминов [6]. За ходом реакции этиленгликоля с функциональными производными N-алкил-N-этилнитраминов следили методом ИК-спектроскопии по снижению интенсивности поглощения нитратной группы при 1650 см^{-1} , ацетатной группы в области $1740\text{--}1760\text{ см}^{-1}$ и связи C-Cl при 650 см^{-1} , а также по появлению поглощений гидроксильной группы в области $3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ и 1080 см^{-1} и эфирной группы C-O-C при 1130 см^{-1} . ИК-спектры продуктов реакции снимались на приборе UR-20 в тонкой пленке, толщина слоя $0,03\text{ мм}$. 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 $13,85\text{ г}$ ($0,1\text{ моль}$) N-метил-N-(2-хлорэтил)нитрамина (VI, $X=Cl$), 31 г ($0,5\text{ моль}$) этиленгликоля и $1,3\text{ г}$ 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. $118\text{--}120^\circ\text{C}/1\text{ мм}$. $n_{20D} 1,4810$, $d_{204} 1,2309$. Найдено, %: C $36,64$; H $7,41$; N $17,19$. $C_5H_{12}N_2O_4$. Вычислено, %: C $36,58$; H $7,32$; N $17,07$. ИК-спектр (см^{-1}): 1623 (NO_2); $3200\text{--}3600$, 1080 (OH); 1130 (C-O-C). б) Смесь 12 г ($0,1\text{ моль}$) 3-нитро-3-азабутан-1-ола и $40,252$ ($0,5\text{ моль}$) 2-хлорэтанола $1,3\text{ г}$ 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% , $d_{204} 1,2547$; $n_{20D} 1,4920$. Найдено, %: C $40,41$; H $7,62$; N $11,65$. $C_8H_{18}N_2O_6$. Вычислено, %: C $40,33$; H $7,59$; N $11,76$. ИК-спектр (см^{-1}): 1623 (NO_2); $3200\text{--}3600$, 1080 (OH); 1130 (C-O-C). Выводы Функциональные группы производных N-алкил-N-этилнитраминов, 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-гидрокси-этоксилную группировку с образованием 2-гидроксиэтиловых эфиров нитраминоспиртов. Альтернативным способом синтеза последних является конденсация 2-

гидроксиэтилнитраминов с 2-хлорэтанолом в аналогичных условиях.