

N,N-Диалкилнитраминами, содержащие в алкильных радикалах в α - или β -положениях атом хлора, нитратную или ацетатную группировки, реагируют со спиртами с замещением функциональных групп на алкоксильную группировку [1-4]. Температурные и временные параметры реакций, а также необходимость кислотного катализа зависят от природы функциональной группы (X) и положения его относительно нитраминной группировки (n). При $n = 1$ функциональные группы X замещаются на алкоксильную группу при температуре 40-60 °С, а при $n = 2$ - при температуре 110-140 °С. В данной работе нами изучена реакция спиртов с N-ацетоксиметил-N-(2-нитроксиэтил)-нитрамин (I). Наличие в структуре молекулы соединения I N-ацетоксиметильного и N-2-нитроксиэтильного фрагментов делает его перспективным субстратом при синтезе нитраминов различного строения. В частности, можно было прогнозировать возможность образования 1-нитрокси-3-нитро-3-аза-5-оксаалканов (II) при взаимодействии I с простейшими спиртами. Проведенными экспериментами было установлено, что метанол реагирует с I с образованием 1-нитрокси-3-нитро-3-аза-5-оксагексана при температуре 40-60 °С в течение 9-10 часов. Аналогичная реакция с гомологами метанола протекает в присутствии каталитических количеств серной кислоты в течение 6-7 часов. Выход 1-нитрокси-3-нитро-3-аза-5-оксаалканов (II) достигает 60-70% (табл. 1). Таблица 1 - 1-Нитрокси-3-нитро-3-азаалканы $O_2NOCH_2CH_2N(NO_2)CH_2OR$ (II) № соединения R Выход, % D204, г/см³ n20D ИКС, V, см⁻¹ C-O-C NNO2 ONO2 II (a) CH₃ 60 1,4330 1,4880 1100 1530 1635 II (б) C₂H₅ 60 1,3423 1,4860 1102 1530 1635 II (в) n-C₃H₇ 60 1,2658 1,4720 1100 1530 1640 II (г) n-C₄H₉ 70 1,2474 1,4780 1100 1530 1635 В изученных условиях замещение нитратной группы в I на алкоксильную не наблюдается. Из промывных вод синтеза II удалось выделить 2-нитро-3-аза-4-нитроксибутан-1-ол (III) и 2-нитрокси-этилнитрамин (IV). Образование последних можно объяснить протеканием побочной реакции переэтерификации. Полученные 1-нитрокси-3-нитро-3-аза-5-оксаалканы (II) могут найти применение в качестве промежуточных продуктов в органическом синтезе.

Экспериментальная часть N-Ацетокси-N-(2-нитроксиэтил)нитрамин (I) был получен нитролизом N,N'-метилден-бис-оксазолидина смесью азотной кислоты и уксусного ангидрида по способу, описанному в работе [5]. За ходом реакции I со спиртами следили методом ИК-спектроскопии по появлению поглощения эфирной группы C-O-C в области 1100 см⁻¹ и снижению интенсивности поглощения сложноэфирной группы -COO- в области 1740-1760 см⁻¹. Постоянство соотношения интенсивностей поглощения нитраминной группы NNO₂ в области 1530 см⁻¹ и нитратной группы ONO₂ в область 1635-1640 см⁻¹ указывает на отсутствие замещения нитратной группы на алкоксильную. ИК-спектры продуктов реакции снимались на приборе UR-20 в тонком слое. Толщина слоя 0,03 мм, отнесение полос поглощения проводили в соответствии с литературными данными [6]. Синтез 1-нитрокси-3-нитро-3-аза-5-оксагексана (II,

а) Раствор 8,92 г (0,04 моль) N-ацетоксиметил-N-(2-нитроксиэтил)нитрамина (I) в 30 мл метанола нагревают при 60 °С в колбе с обратным холодильником в течение 10 часов, после чего избыток метанола с примесью метилацетата и уксусной кислоты отгоняют на перегонном аппарате с нисходящим холодильником при нагревании на кипящей водяной бане. Кубовый остаток растворяют в метиленхлориде, раствор промывают водой до нейтральной реакции и сушат сульфатом магния. После упаривания растворителя и вакуумирования остатка при температуре 80 °С при остаточном давлении 2 мм рт. ст. получают 4,68 г (60%) 1-нитрокси-3-нитро-3-аза-5-оксагексана (II, а). Найдено (%): С 24,61; Н 4,62; N 21,65. Вычислено $C_4H_9N_3O_5$ (%): С 24,48; Н 4,59; N 21,42. Синтез 1-нитрокси-3-нитро-3-аза-5-оксанонана (II, г) Раствор 8,92 г (0,04 моль) N-ацетоксиметил-N-(2-нитроксиэтил)нитрамина (I) в 30 мл n-бутанола, содержащий 0,1 г 98% серной кислоты, выдерживают при 60 °С в течение 7 часов, после чего в реакционную смесь добавляют 0,1 г ацетата натрия и отгоняют избыток бутанола при остаточном давлении 15-20 мм рт. ст. на кипящей водяной бане. Кубовый остаток растворяют в метиленхлориде, раствор промывают водой и сушат сульфатом магния. После упаривания растворителя и вакуумирования в течение 30 мин остатка при 100 °С и давлении 2 мм рт. ст. получают 6,64 г (70%) 1-нитрокси-3-нитро-3-аза-5-оксанонана (II, г). Найдено (%): С 36,53; Н 6,20; N 17,61 Вычислено $C_7H_{15}N_3O_6$, %: С 35,44; Н 6,33; N 17,72. Аналогично были получены 1-нитрокси-3-нитро-3-аза-5-оксагептан (II, б) и 1-нитрокси-3-нитро-3-аза-5-оксооктан (II, в). Выводы При выдержке растворов N-ацетоксиметил-N-(2-нитроксиэтил)нитрамина в простейших спиртах при температуре 40-60 °С происходит замещение ацетатной группы на алкоксильную с образованием 1-нитрокси-3-нитро-3-аза-5-оксаалканов. Реакция катализируется сильной минеральной кислотой. В изученных условиях замещение нитратной группы на алкоксильную не наблюдается. Полученные результаты исследования согласуются с известными данными о реакционной способности диалкил-нитраминов, содержащих в α - или β -положениях алкильных заместителей функциональные группировки.