

Введение Хлоралкилнитрамина являются перспективными промежуточными соединениями при синтезе алифатических нитраминах различного строения [1-3]. Особенно высокой реакционной способностью отличаются хлорметилнитрамина [4, 5]. В работе [6] было показано, что 1,4-ди-хлор-2-нитро-2-азабутан (I) в присутствии хлорида цинка алкилирует бензол с образованием 1-фенил-2-нитро-2-аза-4-хлорбутана (II). Предполагается, что данная реакция протекает аналогично реакциям Фриделя-Крафтса [7] гетеролитической диссоциации связи C-Cl с образованием карбкатиона III. Предпочтительное замещение в I на фенильный радикал атома хлора в положении 1 объясняется положительным электромерным эффектом геминальной нитраминной группы, который способствует диссоциации связи C-Cl и стабилизирует карбкатион III. С целью экспериментального подтверждения возможности гетеролитической диссоциации связи C-Cl в 1-хлор-2-нитро-2-азаалканах в данной работе изучена реакция 1-хлор-2-нитро-2-азапропана (IV) с этиленом и α -олефинами, содержащими в положении 2 электродонорные (алкильные) или электроакцепторную (циан) группировки. Установлено, что в отсутствие апротонных кислот VI не реагирует с олефинами независимо от природы их заместителей. При введении в реакционную систему каталитических количеств хлорида цинка наблюдается присоединение IV по двойным связям пропилена, изобутилена и бромистого аллила с образованием 2-нитро-2-аза-5-хлоралкинов (V) где а) R=H, R'=Me; б) R=R'=Me; в) R=H, R'=CH₂Br. Реакция с бромистым аллилом протекает медленнее, чем с пропиленом и изобутиленом, что объясняется отрицательным индукционным эффектом атома брома. Этилен и акрилонитрил в изученных условиях не реагируют с IV. Полученные результаты позволяют считать, что присоединение 1-хлор-2-нитро-2-азапропана (IV) к олефинам протекает по электрофильному механизму. Необходимым условием реакции является присутствие в реакционной смеси апротонной кислоты и активация кратной связи олефина электродонорным заместителем. Результаты исследования согласуются с данными, полученными в работе [6].

Экспериментальная часть 1-Хлор-2-нитро-2-азапропан (IV) получен по методике, описанной в [4]. ИК-спектры синтезированных соединений записаны в тонкой пленке на приборе UR-20, толщине слоя 0,03 мм. Спектры ЯМР-Н зарегистрированы на приборе "Varian-T60", растворитель CCl₄, внутренний эталон SiMe₄.

Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах и сигналов ЯМР-Н проводили согласно литературным данным [8, 9] Получение 2-нитро-2-аза-5-хлоргексана(V, а) В стеклянную ампулу помещают раствор 4,98 г 1-хлор-2-нитро-2-азапропана (IV) в 15 мл хлористого метилена и 0,1 г хлористого цинка. Ампулу охлаждают до -80°C конденсируют в ней 4-5 мл пропилена. Ампулу запаивают и помещают в смесь льда с солью. После расплавления исходного хлорметилнитрамина содержимое ампулы осторожно перемешивают и оставляют в охлаждающей смеси, температура которой в течение 5-10 часов постепенно повышалась до

20°C. После чего ампулу повторно охлаждают до -80°C, вскрывают, медленно нагревают до 20°C. После испарения избытка пропилена, раствор продуктов реакции в хлористом метиле промывают 10% раствором аммиака, упаривают растворитель, а остаток дистиллируют при уменьшенном давлении. Получают 5 г (75%) 2-нитро-2-аза-5-хлоргексана (V, а). Т. кип. 93°C (1 мм рт. ст.), $d_{20}^{20} 1,1909$; $n_{20}^{20} 1,4828$. ИК-спектр (см⁻¹): 1522 (NNO₂); 1300 (NNO₂); 650 (C-Cl). Спектр ЯМР-Н (шкала δ , м. д.): CH₃NNO₂ 3,38 (синглет); ClCHCH₃ ~4.0 (мультиплет); 1,55 (дублет, $J=6,5$ Гц); NCH₂CH₂CCl (мультиплеты) 3,89 и 2,10. Найдено (%): С 36,12; Н 6,62; Cl 21,30; N 16,78. C₅H₁₁ClN₂O₂. Вычислено (%): С 36,04; Н 6,61; Cl 21,32; N 16,81. Получение 2-нитро-2-аза-5-хлор-5-метилгексана (V, б) В смесь 12,45 г (0,1 моль) 1-хлор-2-нитро-2-азапропана (IV) и 0,5 хлорида цинка при температуре не выше -10°C пропускают 25 г (0,5 моль) газообразного изобутилена в течении 4-5 часов. Реакционную смесь разбавляют этиловым эфиром и промывают 10%-ным раствором аммиака. Раствор сушат сульфатом магния и упаривают. Получают 18 г (99,7%) 2-нитро-2-аза-5-хлор-5-метилгексана (V, б). Продукт кристаллизируют из смеси четыреххлористого углерода и петролейного эфира. Т. пл. 35°C, т. кип. 125°C (4 мм рт. ст.) ИК-спектр (см⁻¹): 1527 (NNO₂); 1300 (NNO₂); 660 (C-Cl). Спектр ЯМР-Н (шкала δ , м. д.): CH₃NNO₂ 3,44 (синглет); ClC(CH₃)₂ 1,6 (синглет); NCH₂CH₂C(Cl) 3,89 и 2,10 (мультиплеты). Найдено (%): С 40,02; Н 7,63; Cl 20,09; N 15,42. C₆H₁₆N₂O₂. Вычислено (%): С 39,89; Н 7,20; Cl 19,67; N 15,51. Получение 2-нитро-2-аза-5-хлор-6-бром-гексана Смесь 12,45 г (0,1 моль) 1-хлор-2-нитро-2-азапропана (IV) 0,5 г хлорида цинка и 18,1 г (0,15 моль) бромистого аллила выдерживают при 20°C в течении 4-х суток, после чего реакционную смесь обрабатывают 10%-ным раствором аммиака и извлекают диэтиловым эфиром. Раствор сушат сульфатом магния и упаривают. Получают 18 г (73%) 2-нитро-2-аза-5-хлор-6-бромгексана. ИК-спектр (см⁻¹): 1530 (NNO₂); 1310 (NNO₂). Найдено (%): С 24,80; Н 4,12; N 11,51. C₅H₁₀N₂O₂ClBr. Вычислено (%): С 24,41; Н 4,07; N 11,41. Выводы 1-Хлор-2-нитро-2-азапропан в присутствии хлорида цинка присоединяется к α -олефинам, содержащим электрононорные заместители, с образованием 2-нитро-2-аза-5-хлоралканов. Реакция протекает по электрофильному механизму, включающему стадию гетеролитической диссоциации связи C-Cl.