

А. Н. Гафаров, Г. Т. Шакирова

## РЕАКЦИИ СПИРТОВ

## С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ 3-НИТРО-3-АЗААЛКАНОВ

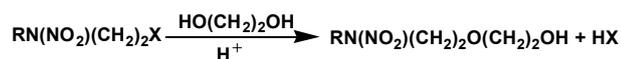
Ключевые слова: 2-хлорэтилнитрамина, эфиры нитраминов, реакции замещения.

Производные 3-нитро-3-азаалканов, содержащие в положении 1 атом хлора или нитратную, ацетатную, гидроксильную группировки, при температуре 120-140°C реагируют со спиртами с замещением функциональных группировок на алкоксильную. Реакция катализируется сильными протонными и апротонными кислотами. Выявлены некоторые особенности алкоксирования функциональных производных 3-нитро-3-азаалканов в зависимости от строения спирта и функциональной группировки.

Keywords: 2-chlorethylnitramines, nitramine ethers, substitution reactions.

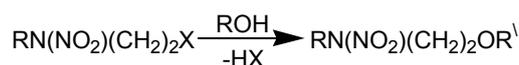
Derivatives of 3-nitro-3-asaalcanes containing chlorine atom or nitrate, acetate, hydroxyl groups in position 1, at a temperature of 120-140 °C are reacted with alcohols to substitute functional groups to alcoxyl. Reaction is catalyzed by strong proton and aprotion acids. Revealed some features of alcoxyling functional derivatives of 3-nitro-2-asaalcanes depending on a structure of an alcohol and functional group.

Производные 3-нитро-3-азаалканов, содержащие в положении 1 атом хлора, нитратную, ацетатную или гидроксильную группировки, в присутствии каталитических количеств серной кислоты или кислот Льюиса ( $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ ) при температуре 120-140°C реагируют с этиленгликолем с замещением функциональной группы на 2-гидроксизэтоксильную группировку [1,2].



где  $X=Cl, ONO_2, OAc$ .

Можно полагать, что выявленные реакции функциональных производных 3-нитро-3-азаалканов с этиленгликолем являются частными проявлениями общей способности этих соединений реагировать со спиртами с замещением функциональных группировок на алкоксильные группировки.



где  $X=Cl, ONO_2, OAc$ .

$R, R^1$  = алкильные радикалы.

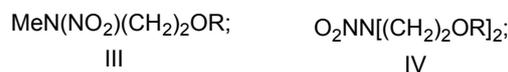
В связи с этим, в данной работе изучены взаимодействия 1-хлор-3-нитро-3-азабутана (I, а), 1-нитрокси-3-нитро-3-азабутана (I, б), 1-ацетокси-3-нитро-3-азабутана (I, в), 1,5-дихлор-3-нитро-3-азапентана (II, а), 1,5-динитрокси-3-нитро-3-азапентана (II, б) и 1,5-диацетокси-3-нитро-3-азапентана (II, в) с n-бутанолом, n-пентанолом и 2-хлорэтанолом.



где  $X=а) Cl, б) ONO_2, в) OAc$ .

Проведенные эксперименты показали, что изученные функциональные производные 3-нитро-3-азабутана (I, а, б, в) и 3-нитро-3-азапентана (II, а, б, в) в присутствии кислотных катализаторов при температуре 120-140°C реагируют со спиртами с замещением функциональных групп на

алкоксильные группировки с образованием, соответственно, 1-алкокси-3-нитро-3-азабутанов (III) и 1,5-диалкокси-3-нитро-3-азапентанов (IV).



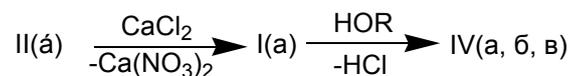
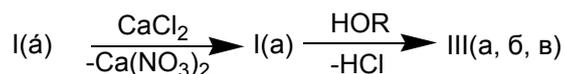
где  $R = а) H-C_4H_9, б) H-C_5H_{11}, в) CH_2CH_2Cl, г) CH_2CH_2OH$ .

Без кислотных катализаторов n-бутанол и n-пентанол при температуре 120-140°C не реагируют с I(а) и II(а). В этих же условиях 2-хлорэтанол замещает атом хлора в I(а) и II(а) на 2-хлорэтоксильную группировку с образованием III(в) и IV(в).

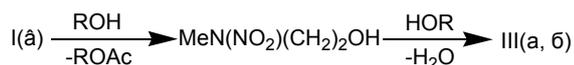
Более высокая реакционная способность 2-хлорэтанола по сравнению с незамещающими спиртами, вероятно, связана с отрицательным индукционным эффектом атома хлора, повышающего полярность связи O-H гидроксильной группы спирта и усиливающего ее сольватационную способность. Каталитическое действие кислот на замещение атома хлора на алкоксильные группировки в I(а) и II(а), вероятно, также обусловлено способностью их образовывать сольватные комплексы с атомом хлора, как это имеет место в реакциях Фриделя-Крафтса [3].

Замещение нитратных групп на алкоксильные в 1-нитрокси-3-нитро-3-азаалканах I(б) и II(б) при взаимодействии их со спиртами в присутствии серной кислоты и кислот Льюиса протекает на фоне термического разложения нитратных групп, что приводит к снижению выхода алкоксильных производных III и IV и загрязнению их примесями, содержащими карбоксильные группировки (поглощение в ИКС в областях 1700-1750  $cm^{-1}$ ). Термодеструктивные процессы можно устранить введением в реакцию смесь эквивалентного количества хлорида кальция. В этом случае при температуре 100-110°C в I(б) и II(б) нитратные группы быстро замещаются на атомы хлора, а образующиеся более термически стабильные 1-хлор-3-нитро-3-азаалканы I(а) и II(а)

при температуре 120-140°C алкоксилируются спиртами до III(а, б, в) и IV(а, б, в).



При взаимодействии *n*-бутанола и *n*-пентанола с ацетоксипроизводным I(в) в начальной стадии проходит переэтерификация с образованием 3-нитро-3-азабутан-2-ола (V), который далее реагирует со спиртами до алкоксильных производных III(а, б).

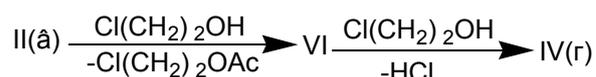
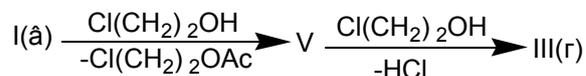


где R = а)  $H-C_4H_9$ , б)  $H-C_5H_{11}$ .

Реакция I(в) с 2-хлорэтанолом также протекает через промежуточное образование V, который далее конденсируется с 2-хлорэтанолом с

образованием 3-окса-6-нитро-6-азагептан-1-ола (III, г). Образование III(г) при конденсации 2-хлорэтанолола с V была ранее [2] экспериментально доказана.

Аналогично с промежуточным образованием 3-нитро-3-азагептан-1,5-диола (VI) протекает реакция 2-хлорэтанолола с II(в), завершающаяся синтезом 3,9-диокса-6-нитро-6-азаундекан-1,11-диола (IV, г).



Свойства синтезированных алкоксильных производных 3-нитро-3-азаалканов III(а, б, в, г) и IV(а, б, в, г) приведены в табл. 1.

**Таблица 1 - 1-Алкокси-3-нитро-3-азаалканы  $RN(NO_2)(CH_2)_2OR'$**

№ соединения	R	R'	Выход, %	Т кип., °С (мм рт. ст.)	$D_{4,3}^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	$n_D^{20}$	ИКС, $V, \text{см}^{-1}$			
							$HNO_2$	$COC$	$CCl$	$COH$
III а	$CH_3$	$H-C_4H_9$	80	–	1,0640	1,4590	1290 1515	1020 1120	–	–
III б	$CH_3$	$H-C_5H_{11}$	75	–	1,0490	1,4540	1295 1520	1122	–	–
III в	$CH_3$	$(CH_2)_2Cl$	86	139 (1)	1,2636	1,4840	1515	1020 1130	665	–
III г	$CH_3$	$(CH_2)_2OH$	70	118-120 (1)	1,2309	1,4820	1515	1130	–	3200- 3600
IV в	$Cl(CH_2)_2O(CH_2)_2$	$(CH_2)_2Cl$	85	–	1,2875	1,4920	1520	1130	665	–
IV г	$HO(CH_2)_2O(CH_2)_2$	$(CH_2)_2OH$	69	–	1,2847	1,4920	1290 1577	1080	–	3200- 3600

### Экспериментальная часть

1-Хлор-3-нитро-3-азабутан (I, а) и 1,5-дихлор-3-нитро-3-азапентан (II, а) были синтезированы, соответственно, из 1-нитроксид-3-нитро-3-азабутана (I, б) и 1,5-динитроксид-3-нитро-3-азапентана (II, б) методами, описанными в работе [1]. Синтез нитроксидпроизводных I(б) и II(б) проводились по известным методикам [4, 5]. 1-Ацетоксид-3-нитро-3-азабутан (I, в) и 1,5-диацетоксид-3-нитро-3-азапентан (II, в) получены способами, разработанными в [6]. Температурные и временные параметры реакций спиртов с функционально замещенными нитраминами подобраны на основе ранее проведенных исследований [1, 2].

За ходом реакции спиртов с I(а, б, в) и II(а, б, в) следили методом ИК-спектроскопии по появлению поглощения эфирной группы  $C-O-C$  в диапазоне 1120-1130 и снижению поглощения

нитратной группы при  $1650 \text{ см}^{-1}$  и сложноэфирной группировки в области  $1740-1760 \text{ см}^{-1}$ .

ИК-спектры продуктов реакции снимались на приборе UR-20 в тонком слое, толщина слоя 0,03 мм. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах проводили в соответствии с литературными данными [7].

#### Синтез 2-нитро-2-аза-5-оксанонана (III, а)

а) Раствор 1,38 г (0,01 моль) 1-хлор-3-нитро-3-азабутана (I,а) и 1,36 г (0,01 моль) хлорида цинка в 4,4 г (0,6 моль) *n*-бутанола нагревают в течение 9 часов при  $130^\circ\text{C}$ . Избыток спирта отгоняют при уменьшенном давлении. Остаток растворяют в хлористом метиле, промывают водой до нейтральной реакции. Растворитель отгоняют при нагревании до  $100^\circ\text{C}$ , а остаток вакуумруют при остаточном давлении 2 мм рт. ст. Получают 1,47 г

(84%) 2-нитро-2-аза-5-оксанонана (III, а).

Аналогичным способом из I(а) и п-пентанола был получен 2-нитро-2-аза-5-оксадекан (III, б).

б) Раствор 1,65 г (0,01 моль) 1-нитрокси-3-нитро-3-азабутана (I, б), 0,22 г (0,002 моль)  $\text{CaCl}_2$  и 1,36 г (0,01 моль)  $\text{ZnCl}_2$  в 4,4 г (0,06 моль) п-бутанола перемешивают при 110-130°C в течение 9 часов. Избыток спирта отгоняют при уменьшенном давлении. Остаток растворяют в хлористом метиле, раствор отделяют на фильтре от твердых солей и промывают водой до нейтральной реакции. Растворитель отгоняют при нагревании до 100°C, а остаток вакуумируют при остаточном давлении 22 мм рт. ст. Получают 1,4 (80%) 2-нитро-2-аза-5-оксанонана (III, а).

Синтез 1-хлор-3-окса-6-нитро-6-азагептана (III, в)

а) Раствор 1,38 г (0,01 моль) 1-хлор-3-нитро-3-азабутана (I, а) и 1,36 г (0,01 моль)  $\text{ZnCl}_2$  в 8 г (0,1 моль) 2-хлорэтанола нагревают 5 часов при 120°C. После отгонки избытка 2-хлорэтанола при уменьшенном давлении остаток перегоняют при давлении 2 мм рт. ст. получают 1,56 г (86%). 1-Хлор-3-окса-6-нитро-6-азагептана (III, в).

б) Смесь 1,65 г (0,01 моль) 1-нитрокси-3-нитро-3-азабутана (I, б), 11,1 г (0,01 моль)  $\text{CaCl}_2$ , 1,36 г (0,01 моль)  $\text{ZnCl}_2$  и 16 г (0,2 моль) 2-хлорэтанола перемешивают при 110-130°C в течение 4 часов. После прекращения выделения бурых паров оксида азота реакционную массу сливают в воду и экстрагируют продукт реакции хлороформом. Раствор промывают водой до нейтральной реакции, сушат над  $\text{MgSO}_4$ . После упаривания растворителя остаток перегоняют при давлении 2 мм рт. ст. Получают 1,55 г (85%) 1-хлор-3-окса-6-нитро-6-азагептана (III, в).

Аналогично из 1,5-дихлор-3-нитро-3-азапентана и 2-хлорэтанола с выходом 85% получают 1,11-дихлор-3,9-диокса-6-нитро-6-азаундекан (IV, в).

Синтез 3-окса-6-нитро-6-азагептан-1-ола (III, г)

Смесь 1,62 г (0,01 моль) 1-ацетокси-3-нитро-3-азабутана (I, в), 1,33 г (0,01 моль)  $\text{AlCl}_3$  и 8 г (0,1 моль) 2-хлорэтанола нагревают в течение 12 ч. при температуре 125-130°C. Избыток 2-хлорэтанола отгоняют при уменьшенном давлении. Остаток экстрагируют хлороформом. Раствор промывают водой, сушат на  $\text{MgSO}_4$ . После отгонки

растворителя остаток вакуумируют при давлении 2 мм рт. ст. при 100°C. Получают 1 г (70%) 3-окса-1-нитро-6-азагептан-1-ола (III, г).

Аналогично из 1,5-диацетокси-3-нитро-3-азапентана (II, в) и 2-хлорэтанола получают с выходом 69% 3,9-диокса-6-нитро-6-азаундекан-1,11-диол (IV, г).

## Выводы

Общей специфической особенностью производных 3-нитро-3-азаалканов, содержащих в положении 1 атом хлора или нитратную, ацетатную, гидроксильную группировки, является способность реагировать со спиртами с замещением функциональной группировки на алкоксильную. Реакция протекает при температуре 120-140°C и катализируется сильными протонными или апротонными кислотами. Продолжительность реакции зависит от электроакцепторных свойств функциональной группировки, поляризации связи О-Н спирта и от природы и количества катализатора. Реакция 1-нитрокси-3-нитро-3-азаалканов со спиртами сопровождается термодеструктивными процессами, которые эффективно устраняются введением в реакционную систему хлорида кальция. 1-Ацетокси-3-нитро-3-азаалканы реагируют со спиртами с промежуточным образованием 3-нитро-3-азаалкан-1-олов. Изученные реакции могут служить основой для разработки эффективных препаративных методов синтеза простых эфиров нитрамино-спиртов.

## Литература

1. Гафаров А. Н. Синтез и свойства 2-хлорэтилнитраминол / А. Н. Гафаров, С. С. Новиков, Г. Т. Закирова, Н. П. Коновалов, Л. С. Васильева // Журн. орг. химии, 1973, т. 9, №1, с. 51-55.
2. Гафаров А. Н. Этерификация 2-замещенных N,N-диалкилтираминов этиленгликолем / А. Н. Гафаров, Г. Т. Шакирова // Вестник технологического университета, 2013, т. 16, №8, с. 36-37.
3. Днепровский А. С. Теоретические основы органической химии / А. С. Днепровский, Т. И. Темникова // Ленинград: Химия, 1979, 520 с.
4. U.S. Pat. 2485855; Chem. Abstr. 1950, v. 40, p. 3516.
5. U.S. Pat. 2678946; Chem. Abstr. 1955, v. 49, p. 4704.
6. 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.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами // М.: ИИЛ, 1963, 428 с.