

А. Н. Гафаров, Г. Т. Шакирова

## РЕАКЦИЯ СПИРТОВ

## С N-АЦЕТОКСИМЕТИЛ-N-(2-НИТРОКСИЭТИЛ)НИТРАМИНОМ

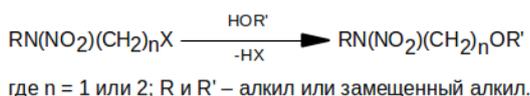
Ключевые слова: эфиры нитраминоспиртов, реакции замещения.

При температуре 40-60 °С N-(ацетоксиметил)-N-(2-нитроксиэтил)нитрамин реагирует с метанолом с замещением ацетатной группы на метоксильную. Аналогичная реакция с ближайшими гомологами метанола протекают в присутствии каталитических количеств серной кислоты. В изученных условиях замещение нитратной группы на алкоксильную не наблюдается.

Keywords: nitramine ethers, substitution reactions.

At a temperature of 40-60 °С N-(acetoxymethyl)-N-(2-nitroxyethyl)nitramine is reacted with methanol to replace acetate group to methoxyl. Similar reaction with the closest homologues of methanol occur in the presence of catalytic amounts of sulfuric acid. In the studied conditions substitution of nitrate group to alkoxy is not observed.

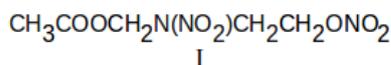
N,N-Диалкилнитраminy, содержащие в алкильных радикалах в α- или β-положениях атом хлора, нитратную или ацетатную группировки, реагируют со спиртами с замещением функциональных групп на алкоксильную группировку [1-4].



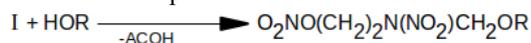
Температурные и временные параметры реакций, а также необходимость кислотного катализа зависят от природы функциональной группы (X) и положения его относительно нитраминной группировки (n).

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)-нитрамином (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.



где R = а) CH<sub>3</sub>, б) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, в) H-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, г) H-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

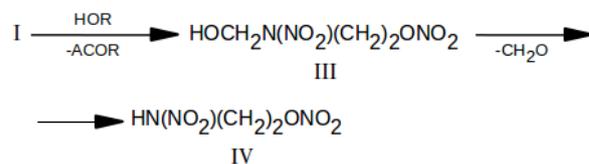
Проведенными экспериментами было установлено, что метанол реагирует с I с образованием 1-нитрокси-3-нитро-3-аза-5-оксагексана при температуре 40-60 °С в течение 9-10 часов. Аналогичная реакция с гомологами метанола

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<sub>2</sub>NOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(NO<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>OR (II)

№ соеди- нения	R	Выход, %	D <sub>4,3</sub> <sup>20</sup> , г/см <sup>3</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	ИКС, V, см <sup>-1</sup>		
					C-O-C	NNO <sub>2</sub>	ONO <sub>2</sub>
II (а)	CH <sub>3</sub>	60	1,4330	1,4880	1100	1530	1635
II (б)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60	1,3423	1,4860	1102	1530	1635
II (в)	H-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	60	1,2658	1,4720	1100	1530	1640
II (г)	H-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	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-нитроксиэтилнитрамин (IV). Образование последних можно объяснить протеканием побочной реакции



перезэтерификации.

Полученные 1-нитрокси-3-нитро-3-аза-5-окса-алканы (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-бисоксазолидина 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 С-О-С в области  $1100\text{ см}^{-1}$  и снижению интенсивности поглощения сложноэфирной группы -COO- в области  $1740\text{-}1760\text{ см}^{-1}$ .

Постоянство соотношения интенсивностей поглощения нитраминной группы  $\text{NNO}_2$  в области  $1530\text{ см}^{-1}$  и нитратной группы  $\text{ONO}_2$  в область  $1635\text{-}1640\text{ см}^{-1}$  указывает на отсутствие замещения нитратной группы на алкоксильную. ИК-спектры продуктов реакции снимались на приборе UR-20 в тонком слое. Толщина слоя  $0,03\text{ мм}$ , отнесение полос поглощения проводили в соответствии с литературными данными [6].

#### Синтез

##### 1-нитрокси-3-нитро-3-аза-5-оксагексана (II, а)

Раствор  $8,92\text{ г}$  ( $0,04\text{ моль}$ ) N-ацетоксиметил-N-(2-нитроксиэтил)нитрамина (I) в  $30\text{ мл}$  метанола нагревают при  $60\text{ }^\circ\text{C}$  в колбе с обратным холодильником в течение  $10\text{ часов}$ , 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  $80\text{ }^\circ\text{C}$  при остаточном давлении  $2\text{ мм рт. ст.}$  получают  $4,68\text{ г}$  ( $60\%$ ) 1-нитрокси-3-нитро-3-аза-5-оксагексана (II, а).

Найдено (%): С  $24,61$ ; Н  $4,62$ ; N  $21,65$ .  
Вычислено  $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$  (%): С  $24,48$ ; Н  $4,59$ ;  
N  $21,42$ .

#### Синтез

##### 1-нитрокси-3-нитро-3-аза-5-оксанонана (II, г)

Раствор  $8,92\text{ г}$  ( $0,04\text{ моль}$ ) N-ацетоксиметил-N-(2-нитроксиэтил)нитрамина (I) в  $30\text{ мл}$  n-бутанола, содержащий  $0,1\text{ г}$   $98\%$  серной кислоты, выдерживают при  $60\text{ }^\circ\text{C}$  в течение  $7\text{ часов}$ , после чего в реакционную смесь добавляют  $0,1\text{ г}$  ацетата натрия и отгоняют избыток бутанола при остаточном давлении  $15\text{-}20\text{ мм рт. ст.}$  на кипящей водяной бане. Кубовый остаток растворяют в метиленхлориде, раствор промывают водой и сушат сульфатом магния. После упаривания растворителя и

вакуумирования в течение  $30\text{ мин}$  остатка при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении  $2\text{ мм рт. ст.}$  получают  $6,64\text{ г}$  ( $70\%$ ) 1-нитрокси-3-нитро-3-аза-5-оксанонана (II, г).

Найдено (%): С  $36,53$ ; Н  $6,20$ ; N  $17,61$   
Вычислено  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$ , %: 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-оксаоктан (II, в).

## Выводы

При выдержке растворов N-ацетоксиметил-N-(2-нитроксиэтил)нитрамина в простейших спиртах при температуре  $40\text{-}60\text{ }^\circ\text{C}$  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 диалкилнитрамина, содержащих в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положениях алкильных заместителей функциональные группировки.

## Литература

1. Гафаров А. Н. Алифатические нитраминоспирты и их производные / А. Н. Гафаров, Г. Т. Шакирова // Изв. АН, Сер. хим., 2009, №10, с. 1939-1952.
2. Гафаров А. Н. Синтез и свойства 2-хлорэтилнитрамина / А. Н. Гафаров, С. С. Новиков, Г. Т. Шакирова, Н. П. Коновалова, Л. С. Васильева // Журнал орг. химии, 1973, т.9, №1, с. 51-55.
3. Гафаров А. Н. Этерификация 2-замещенных N,N-диалкилнитрамина этиленгликолем / А. Н. Гафаров, Г. Т. Шакирова // Вестник технологического университета, 2013, т.16, №8, с. 36-37.
4. Гафаров А. Н. Реакции спиртов с функциональными производными 3-нитро-3-азаалканов / А. Н. Гафаров, Г. Т. Шакирова // Вестник технологического университета, 2013, т.16, №17, с. 29-31.
5. Гафаров А. Н. Нитрование N-алкилоксалидинов / А. Н. Гафаров, Л. Н. Пунегова, Г. А. Марченко, Э. И. Логинов, С. С. Новиков // Изв. АН СССР, Сер. хим., 1980, №2, с. 405-406.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами // М.: НИЛ, 1963, 428 с.