

А. Н. Гафаров

РЕАКЦИЯ α -ОЛЕФИНОВ С 1-ХЛОР-2-НИТРО-2-АЗАПРОПАНОМ

Ключевые слова: олефины, хлоралкилнитрамы, реакция присоединения.

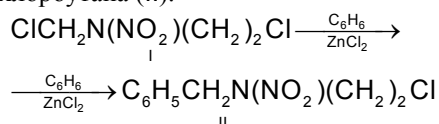
α-Олефины, содержащие в β-положении электродонорные группировки, в присутствии хлорида цинка присоединяют по кратной связи 1-хлор-2-нитро-2-азапропан с образованием 2-нитро-2-аза-5-хлоралканов. Реакция протекает по электрофильному механизму.

Keywords: olefins, chloralkylnitramines, addition reaction.

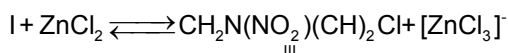
α -Olefins, containing β -position electron-donor groups in the presence of zinc chloride is attached to the double bond of 1-chloro-2-nitro-2-azapropan to form 2-nitro-2-aza-5-chloroalkanes. The reaction proceeds by electrophilic mechanism.

Введение

Хлоралкилнитрамины являются перспективными промежуточными соединениями при синтезе алифатических нитраминнов различного строения [1-3]. Особенно высокой реакционной способностью отличаются хлорметилнитрамины [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).

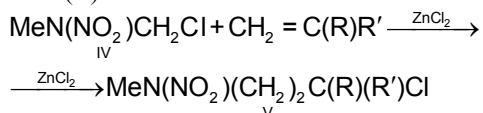


Предполагается, что данная реакция протекает аналогично реакциям Фриделя-Крафтса [7] гетеролитической диссоциации связи C-Cl с образованием карбокатиона III



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 электронодонорные (алкильные) или электроакцепторную (циан) групп-пировки.

Установлено, что в отсутствии 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) $R=H$, $R'=CH_2Br$.

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-азпропана (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 регистрированы на приборе “Varian-T60”, рас-творитель CCl_4 , внутренний эталон SiMe_4 . 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-азaproпана (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 метилене промывают 10% раствором аммиака, упаривают растворитель, а остаток дистиллируют при уменьшенном давлении. Получают 5 г (75%) 2-нитро-2-аза-5-хлогексана (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 (NNO_2); 1300 (NNO_2); 650 (C-Cl). Спектр ЯМР-Н (шкала δ , м. д.): CH_3NNO_2 3,38 (синглет);

ClCHCH_3 4.0 (мультиплет); 1,55 (дублет, $J=6,5$ Гц); $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}$ (мультиплеты) 3,89 и 2,10. Найдено (%): C 36,12; H 6,62; Cl 21,30; N 16,78. $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_2$. Вычислено (%): C 36,04; H 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-азпропана (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 четырех-хлористого углерода и петролейного эфира. Т. пл. 35°C , т. кип. 125°C (4 мм рт. ст.) ИК-спектр (cm^{-1}): 1527 (NNO_2); 1300 (NNO_2); 660 (C-Cl). Спектр ЯМР-Н (шкала δ , м. д.): CH_3NNO_2 3,44 (синглет); $\text{ClC}(\text{CH}_3)_2$ 1,6 (синглет); $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Cl})$ 3,89 и 2,10 (мультиплеты). Найдено (%): C 40,02; H 7,63; Cl 20,09; N 15,42. $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено (%): C 39,89; H 7,20; Cl 19,67; N 15,51.

Получение 2-нитро-2-аза-5-хлор-6-бромгексана

Смесь 12,45 г (0,1 моль) 1-хлор-2-нитро-2-азпропана (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 (cm^{-1}): 1530 (NNO_2); 1310 (NNO_2). Найдено (%): C 24,80;

H 4,12; N 11,51. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{ClBr}$. Вычислено (%): C 24,41; H 4,07; N 11,41.

Выводы

1-Хлор-2-нитро-2-азпропан в присутствии хлорида цинка присоединяется к α -олефинам, содержащим электронодонные заместители, с образованием 2-нитро-2-аза-5-хлоралканов. Реакция протекает по электрофильному механизму, включающему стадию гетеролитической диссоциации связи C-Cl.

Литература

1. А.Н. Гафаров, Г.Т. Шакирова. *Изв. АН, сер. хим.*, 10, 1939-1952(2009).
2. А.Н. Гафаров, С.С. Новиков, Г.Т. Закирова, Н.П. Коновалова, Л.С. Васильева. *Журн. орг. химии*, 9, 1, 51-55(1973).
3. А.Н. Гафаров, Г.Т. Шакирова. *Вестник Казан. технол. ун-та*, 16, 17, 29-31(2013).
4. J. Majer, J. Dankstein. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 31, 6, 2547-2557(1966).
5. J. Dankstein. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 31, 7, 2904-2914(1966).
6. В.П. Ившин, М.С. Комелин, И.П. Белик. *Журн. орг. химии*, 16, 6, 1166-1170(1980).
7. А.С. Днепровский, Т.И. Темникова. Теоретические основы органической химии. Химия, Ленинград. 1979, 620 с.
8. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. ИИЛ, М. 1963, 428 с.
9. Б.И. Ионов, Б.А. Ершов, А.И. Кольцов. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Химия, Ленинград. 1983, 272 с.

© А. Н. Гафаров – д-р хим. наук, проф. кафедры ХТОСА КНИТУ, romanova_rg@mail.ru.

© А. N. Gafarov – Prof. KNRTU, romanova_rg@mail.ru.