

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 этилен-гликолем с замещением функциональной группы на 2-гидроксиэтоксильную 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' = алкильные радикалы. В связи с этим, в данной работе изучены взаимодействия 1-хлор-3-нитро-3-азабутана (I, а), 1-нитроксид-3-нитро-3-азабутана (I, б), 1-ацетоксид-3-нитро-3-азабутана (I, в), 1,5-дихлор-3-нитро-3-азапентана (II, а), 1,5-динитроксид-3-нитро-3-азапентана (II, б) и 1,5-диацетоксид-3-нитро-3-азапентана (II, в) с *n*-бутанолом, *n*-пентанолом и 2-хлорэтанолом. 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). 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 усиливающей 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-нитроксид-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 см⁻¹). Термодеструктивные процессы можно устранить введением в реакционную 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). 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) ₂ OR' № соединения R R'											
Выход, %	T кип., °C	(мм рт. ст.)	D ₂₀ ⁴ , г/см ³	n ₂₀ ^D	ИКC, V, см ⁻¹	HNO ₂	COС	CCl	COH		
III а	CH ₃	N-C ₄ H ₉	80	-	1,0640	1,4590	1290	1515	1020	1120	- -
III б	CH ₃	N-C ₅ H ₁₁	75	-	1,0490	1,4540	1295	1520	1122	- -	III в
III в	CH ₃	(CH ₂) ₂ Cl	86	139	(1)	1,2636	1,4840	1515	1020	1130	665
III г	CH ₃	(CH ₂) ₂ OH	70	118-120	(1)	1,2309	1,4820	1515	1130	-	3200-3600
IV в	Cl	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	(CH ₂) ₂ Cl	85	-	1,2875	1,4920	1520	1130	665	-
IV г	HO	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	(CH ₂) ₂ OH	69	-	1,2847	1,4920	1290	1577	1080	-

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-Ацетокси-3-нитро-3-азабутан (I, в) и 1,5-диацетокси-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 С-О-С в диапазоне 1120-1130 и снижению поглощения нитратной группы при 1650 см⁻¹ и сложноэфирной группировки в области 1740-1760 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°C. Избыток спирта отгоняют при уменьшенном давлении. Остаток растворяют в хлористом метиле, промывают водой до нейтральной реакции. Растворитель отгоняют при нагревании до 100°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 *n*-пентанола был получен 2-нитро-2-аза-5-оксадекан (III, б). б) Раствор 1,65 г (0,01 моль) 1-нитроксид-3-нитро-3-азабутана (I,

б), 0,22 г (0,002 моль) CaCl_2 и 1,36 г (0,01 моль) ZnCl_2 в 4,4 г (0,06 моль) *n*-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) 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-нитроксид-3-нитро-3-азабутана (I, б), 11,1 г (0,01 моль) CaCl_2 , 1,36 г (0,01 моль) 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 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) 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 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-нитроксид-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.