

УДК 547.235

В. П. Ившин, Т. Н. Ившина, М. С. Комелин**V. P. Ivshin, T. N. Ivshina, M. S. Komelin***Марийский государственный университет, Йошкар-Ола**Mari state university, Ioshkar-Ola***СИНТЕЗ АЛЛИЛ- И ПРОПАРГИЛНИТРАМИНОВ
SYNTHESIS OF ALLYL- AND PROPARGYLNITRAMINES**

Разработан метод синтеза непредельных нитраминов на базе солей нитраминов и активированных непредельных галогенидов.

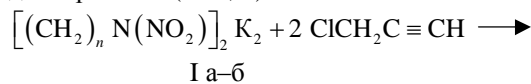
The article presents unsaturated nitramine synthesis method on the basis of nitramine salts and activated saturated halogenides.

Ключевые слова: пропаргилхлорид, аллилгалогениды, соли нитраминов, непредельные нитрамины.

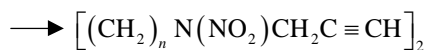
Key words: propargyl chloride, allylhalogenides, nitramine salts, unsaturated nitramines.

Реакции аллил- и пропаргилгалогенидов с анионами различной основности протекают с достаточно высоким выходом N-нитропроизводных. Электроноакцепторные заместители повышают выход последних, для получения пропаргилнитраминов наиболее пригодны хлорсодержащие алкилирующие реагенты, поскольку их применение не сопровождается вторичными превращениями продуктов алкилирования [Ившин, Ившина, Бахтин, с. 498–502].

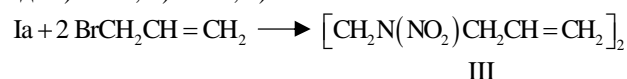
В продолжение изучения реакции алкилирования N-нитросоединений непредельными галогенидами мы исследовали взаимодействие калиевых солей N-нитросоединений с пропаргилхлоридом, 1,4-дихлорбутином-2 и аллилбромидом в условиях, изложенных в работе [1], в ДМФА при 60–80 °С. Процесс протекает с выходом 40–47 % продуктов (II а–II в). С аллилбромидом в тех же условиях соль (I а) с выходом 38 % образует продукт N-алкилирования (III). Калиевые соли метилнитрамина и N-нитробутилкарбамата (III а, б) при конденсации с 1,4-дихлорбутином-2 образуют динитрамины (IV а, б).



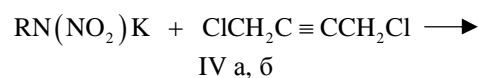
I а–б



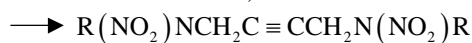
II а–б

где а) $n = 1$, б) $n = 2$, в) $n = 3$.

III



IV а, б

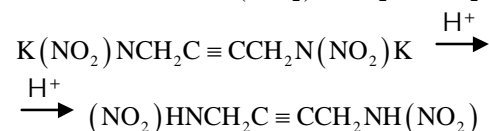
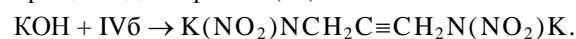


V а, б

где а = CH_3 , б = COOC_4H_9 .

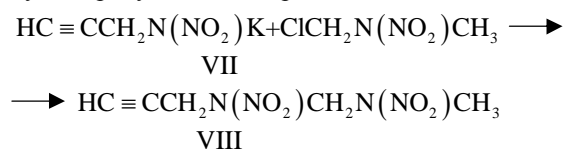
Процесс протекает с выходом 30–50 % продуктов N-алкилирования. Дикарбамат (IV б) при обработке

гидроксидом натрия с последующим подкислением превращен в динитрамин (VI):

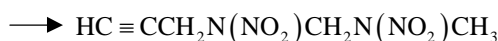


VI

При взаимодействии калиевой соли пропаргилнитрамина (VII) с метил(хлорметил)нитрамином получен продукт N-алкилирования (VIII) с выходом 32 %:

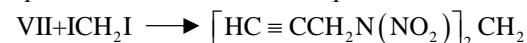


VII



VIII

Попытка получения метиленидинитрамина (IX) взаимодействием калиевой соли первичного нитрамина (V) с метиленхлоридом и метиленбромидом не увенчалась успехом. Продукт удалось выделить с выходом 3 % при реакции нитрамина с метилениодидом. При этом наблюдалось значительное осмоление реакционной массы и выделение молекулярного иода, ранее отмеченное [1] при контакте ацетиленовых производных с ионом иода:



IX

Состав полученных веществ установлен элементным анализом, строение подтверждено данными ИК, УФ и ПМР спектроскопии. В ИК спектрах соединений (II а, б, III, V а, VIII, IX) полосы антисимметричных валентных колебаний проявляются в области 1520–1555 cm^{-1} , в ИК спектре соединения (VI) — в области 1580 cm^{-1} , полосы симметричных колебаний проявляются в области 1275–1296 cm^{-1} . Полосы валентных колебаний ацетиленового фрагмента соединений (II а, б, VIII, IX) обнаруживаются в области 2125–2130 cm^{-1} , отсутствие таких полос в этой облас-

ти у соединений (V а, VI) связано с высокой симметричностью соединений. Валентные колебания С–Н у ацетиленового фрагмента веществ (II а, б, VIII, IX) обнаруживаются в области 3250–3300 см⁻¹. В УФ-спектрах всех непредельных нитраминов обнаружено поглощение с максимумами 230–240 нм (ϵ 4800–6400), что соответствует характерным значениям УФ-спектров N-нитросоединений. В спектре ПМР соединения (VIII) в дейтерохлороформе в сильном поле проявляется протон фрагмента С–Н, примыкающего к тройной связи δ 2,39 м. д. (1 H), J 2,6 Гц. Синглет δ 3,27 м. д. (3 H) отнесен к сигналам метильной группы, примыкающей к нитраминной. Дублет δ 4,39 м. д. (2 H) отнесен к сигналам протонов метиленового звена, J 2,6 Гц. Аналогичные сигналы обнаружены в спектрах других пропаргилнитраминов (табл. 2). Идентификационные характеристики полученных соединений представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 — Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа соединений (II, III, V, VIII, IX)

№ соединения	Выход, %	T _{пл.} , °C	Найдено			Формула	Вычислено		
			C	H	N		C	H	N
II а	47	99	42,21	4,30	23,98	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₄	42,48	4,42	24,77
II б	40	113	47,44	5,60	21,75	C ₁₀ H ₁₄ N ₄ O ₄	47,24	5,51	22,04
II в	45	62	51,50	6,53	19,49	C ₁₂ H ₁₈ N ₄ O ₄	51,06	6,37	19,68
III	38	58	41,51	6,13	24,70	C ₈ H ₁₄ N ₄ O ₄	41,73	6,08	24,34
V а	36	100	35,52	4,80	27,87	C ₆ H ₁₀ N ₄ O ₄	35,64	4,95	27,72
VI	42	-11	28,16	4,01	31,79	C ₄ H ₁₆ N ₄ O ₄	27,58	3,45	32,18
VIII	32	61	31,50	4,07	29,31	C ₅ H ₈ N ₄ O ₄	31,91	4,25	29,78
IX	3	59	40,02	3,90	26,85	C ₇ H ₈ N ₄ O ₄	39,62	3,77	26,41

Таблица 2 — Данные ИК-спектров и спектров ЯМР¹H соединений (II, III, V, VI, VIII, IX)

№ соединения	ИК-спектр, см ⁻¹				Химический сдвиг, δ , м. д. (D CCl ₃)		
	$\nu_{C=C}$	ν_{C-H}	$\nu_{as} N(NO_2)$	$\nu_s N(NO_2)$	CH	CH ₂	CH ₃
II а	2125	3295	1534	1296	2,88 T (2 H)	4,20 c (4 H), 4,63 g (4 H)	
II б	2125	3280	1535	1290	2,84 T (2 H), J 2,5 Гц	4,58 g (4 H), J 2,5 Гц; 3,82 T (4 H), 1,72 m (4 H), 1,42 (4 H)	
II в	2125	3250	1535	1280			
III			1527	1300	5,85 (2 H)	4,07 (4 H), 4,37 (4 H), J _{AB} 5,1 Гц; 5,85	
V а			1520	1300			
VI			1580	1275			
VIII	2130	3300	1550	1290	2,84 m (1 H), J 2,25 Гц	4,68 g (2 H), J 2,25 Гц, 5,74 c (2 H)	3,46 c (3 H)
IX	2130	3270	1548	1280			

Экспериментальная часть. Температуры плавления определялись в открытых капиллярах на нагревательном столике «Боегис» с цифровой приставкой и не корректировались. ИК-спектры регистрировались на спектрофотометре «Спекорд М-80», УФ-спектры — на приборе «Спекорд М-40». Спектры ПМР в дейтерохлороформе записаны на спектрометре «Тесла BS-467», внутренний стандарт — гексаметилдисилоксан. Хроматографирование производилось в тонком слое на пластинках «Силуфол UV-254», проявление в УФ свете на ультрахемоскопе «Хроматоскоп». Пропаргилхлорид, аллилбромид, метилендигалогениды использовали в эксперименте свежеперегнанными, исходные вещества синтезированы по описанным в литературе методикам.

Синтез соединения (II а). 2 г вещества (I а), 2 г пропаргилхлорида в 40 г диметилформамида (ДМФА) нагревали 3 часа при 50 °C, 8 часов при 85 °C, после чего охлажденную до комнатной температуры реакционную массу выливали в мелкоизмельченный лед и экстрагировали этилацетатом.

Экстракт кипятили с активированным углем, отгоняли растворитель на роторном испарителе, остаток кристаллизовали из изопропилового спирта.

Вещества (II б и II в) получены аналогично.

Синтез соединения (VIII). К раствору 2,5 г метил(хлорметил)нитрамина в 4 г ДМФА при интенсивном перемешивании порциями добавляли 2,8 г калиевой соли пропаргилнитрамина. Температуру реакционной массы медленно доводили до 60 °C и выдерживали при этой температуре 12 ч. Реакционную массу охлаждали и выливали в мелкоизмельченный лед, экстрагировали этилацетатом, экстракт промывали водой, из высушенного экстракта отгоняли растворитель, остаток кристаллизовали из тетрагидрофурана.

ЛИТЕРАТУРА

Ившин В. П., Ившина Т. Н., Бахтин К. И. Реакция аллил- и пропаргилгалогенидов с солями N-нитросоединений // Журн. орг. хим. — 1984. — Т. 20. — С. 498–502.