

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)**

На правах рукописи



ГРИБОВ
Павел Сергеевич

**ТЕРМИНАЛЬНЫЕ АЛКИНЫ НИТРАМИНОВОГО РЯДА И СОЗДАНИЕ
ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

1.4.3 – Органическая химия

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., в.н.с. **А.Б. Шереметев**

Москва, 2024

Оглавление

Введение.....	5
1. Литературный обзор.....	8
1.1 Введение	8
1.2 Физико-химические свойства <i>N</i> -(хлорметил)нитрамино.....	9
1.3 Синтез <i>N</i> -(хлорметил)нитрамино.....	17
1.3.1 Синтез из ацетатов и трифторацетатов <i>N</i> -(метилол)нитрамино.....	17
1.3.1.1. <i>N</i> -(Хлорметил)нитрамины из <i>N</i> -(ацетоксиметил)нитрамино и сухого HCl	19
1.3.1.2. <i>N</i> -(Хлорметил)нитрамины из <i>N</i> -(ацетоксиметил)нитрамино и соляной кислоты.....	21
1.3.1.3. <i>N</i> -(Хлорметил)нитрамины из <i>N</i> -(ацетоксиметил)нитрамино и ацетилхлорида.....	22
1.3.1.4. <i>N</i> -(Хлорметил)нитрамины из <i>N</i> -(ацетоксиметил)нитрамино и тионилхлорида	23
1.3.2. <i>N</i> -(Хлорметил)нитрамины из <i>N</i> -(метилол)нитрамино.....	25
1.3.2.1. Хлорированием ацетилхлоридом.....	26
1.3.2.1. Взаимодействием с тионилхлоридом	27
1.3.3. <i>N</i> -(Хлорметил)нитрамины из первичных нитрамино.....	29
1.3.3.1. Реакция первичных нитрамино с параформом и SOCl ₂	29
1.3.3.2. Реакция первичных нитрамино с параформом и сухим HCl.....	31
1.3.4. Синтез <i>N</i> -(хлорметил)нитрамино из <i>N</i> -хлорнитрамино	33
1.3.5 Синтез <i>N</i> -(α -галоидалкил)нитрамино из <i>N</i> -(винил)нитрамино	35
1.3.6. Синтез <i>N</i> -(хлорметил)нитрамино из <i>N</i> -[(диалкиламино)метил]нитрамино ...	37
1.3.7. Синтез <i>N</i> -(α -галоидалкил)нитрамино из <i>N</i> -(α -алкоксиалкил)нитрамино	38
1.4 Химические свойства <i>N</i> -(хлорметил)нитрамино	41
1.4.1. Гидролиз <i>N</i> -(хлорметил)нитрамино	41
1.4.2 Нуклеофильное замещение	42
1.4.2.1 Реакции с алкоголями и спиртами	42

1.4.2.2. Реакции с анионными нуклеофилами.....	45
1.4.2.2.1 Реакции с солями неорганических соединений.....	46
1.4.2.2.2 Реакции с солями органических соединений.....	49
1.4.2.2.2а. Реакции с органическими солями алифатических и ароматических производных.....	49
1.4.2.2.2б. Реакции с солями нитраминов.....	56
1.4.2.3. Реакции с гетероциклическими соединениями.....	64
1.5. Заключение.....	84
2. Обсуждение результатов.....	85
2.1 Разработка методов синтеза <i>N</i> -(хлорметил)нитраминов из <i>N</i> -(метилол)нитраминов, их ацетатов и первичных нитраминов.....	87
2.1.1 Разработка методов синтеза <i>N</i> -(ацетоксиметил)нитраминов.....	88
2.1.1а. Разработка метода синтеза <i>N</i> -(ацетоксиметил)нитраминов из <i>N</i> -алкилуротропиниевых солей.....	88
2.1.1б. Разработка метода синтеза <i>N</i> -(ацетоксиметил)нитраминов из 3-замещенных 1,5-динитро-1,3,5-триазепанов.....	91
2.1.2 Разработка метода синтеза <i>N</i> -(хлорметил)нитраминов из <i>N</i> -(ацетоксиметил)нитраминов.....	94
2.1.3 Разработка метода синтеза <i>N</i> -(хлорметил)нитраминов из первичных нитраминов и их метилольных производных.....	97
2.2. Синтез пропаргиловых эфиров <i>N</i> -(метилол)нитраминов.....	99
2.3 Разработка способов синтеза <i>N</i> -(пропаргил)нитраминов.....	104
2.3.1 Синтез <i>N</i> -(пропаргил)нитраминов алкилированием анионов первичных нитраминов.....	104
2.3.2 Алкилирование первичных нитраминов по реакции Мицунобу.....	118
2.4 Терминальные ацетилены нитраминового ряда в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения.....	139
2.4.1 Реакционная способность терминальных ацетиленов нитраминового ряда в реакциях с моно-диполями.....	139
2.4.2 Нитрамины, включающие два пропаргильных фрагмента, в реакциях полимеризации.....	146
3. Экспериментальная часть.....	159

3.1 Синтез <i>N</i> -(ацетоксиметил)нитраминов.....	160
3.1.1 Синтез <i>N</i> -(ацетоксиметил)нитраминов нитролизом <i>N</i> -алкилуротропиниевых солей.....	160
3.1.2 Синтез <i>N</i> -(ацетоксиметил)нитраминов нитролизом 3-замещенных 1,5-динитро-1,3,5-триазепанов.....	165
3.2 Синтез <i>N</i> -(хлорметил)нитраминов.....	170
3.3 Синтез пропаргиловых эфиров <i>N</i> -(метилол)нитраминов.....	177
3.4 Синтез <i>N</i> -(пропаргил)нитраминов.....	179
3.4.1 Синтез <i>N</i> -(пропаргил)нитраминов алкилированием анионов первичных нитраминов.....	179
3.4.2 Алкилирование первичных нитраминов по реакции Мицунобу.....	182
3.5 Синтез диазидов.....	205
3.6 Терминальные ацетилены нитраминового ряда в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения.....	206
3.6.1 Реакционная способность терминальных ацетиленов нитраминового ряда в реакциях с моно-диполями.....	206
3.6.2 Нитрамины, включающие два пропаргильных фрагмента, в реакциях полимеризации.....	212
ВЫВОДЫ.....	214
Список литературы.....	215

Введение

Актуальность работы: Разработка методов синтеза полимеров, функциональность которых определяла бы конкретные области их применения, является крайне актуальной задачей. Эффективным подходом к решению этой задачи является введение в полимеризацию мономеров, включающих требуемые функциональные группы. Так, для создания энергоемких материалов (порохов, ракетных топлив и др.) нужны активные полимеры, т.е. содержащие эксплозифорные группы (NO_2 , ONO_2 , NNO_2 , N_3 и др.), что может обеспечить более высокую производительность составов на их основе. Наиболее изучены две группы активных полимеров: (i) полимерные нитроэфиры, которые содержат в структуре большое количество активного кислорода, но обладают отрицательными энтальпиями образования и умеренной термостабильностью, и (ii) полимеры, содержащие высокоэнтальпийные заместители (обычно азидо- либо тетразольный фрагменты), которые характеризуются положительными энтальпиями образования, но не содержат кислорода. Полимеры, обладающие хорошим кислородным балансом и положительной энтальпией образования практически не известны. Следует отметить, что для того, чтобы полимер имел перспективу практического использования он должен получаться из доступного дешевого сырья, а методы синтеза мономеров и полимера должны быть просты и эффективны.

В поиске методов синтеза полимеров, обладающих как хорошим кислородным балансом, так и положительной энтальпией образования, мы обратили внимание на известную реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения диазидов к диалкинам, ведущую к формированию полимерной цепи. Однако, как диазиды, так и диалкины, ранее используемые как сомомеры для синтеза полимеров, не содержали эксплозифорных групп, включающих активный кислород.

В то время, как в литературе описано довольно много органических диазидов, включающих нитро-, нитрато-, нитрамино- и другие эксплозифорные группы, к началу нашего исследования было известно менее десятка алкинов, включающих нитро- или нитраминогруппу; молекулы, где встречалась бы комбинация двух алкиновых фрагментов с этими группами известны не были. Отметим, что нитрамины более химически и термически стабильны, а также доступнее, чем аналогичные нитроалканы и нитроэфиры. Таким образом, разработка методов синтеза алкинов нитраминового ряда, обеспечивающая выход к нитраминодиалкинам, и изучение их свойств является актуальным направлением исследований.

Работа выполнена при поддержке грантами РФФИ № 20-03-00514 и Минобрнауки № 075-15-2020-803.

Цель работы: Разработка методов синтеза терминальных диалкинов нитраминового ряда из доступного сырья, и изучение их реакционной способности, в первую очередь, активность в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения с органическими диазидами, содержащими дополнительные эксплозофорные группы, как ключевого подхода к созданию нитраминополимеров с 1,2,3-триазольными циклами. При реализации этой работы решались следующие задачи:

- Разработка методов синтеза *N*-(пропаргил)нитраминов;
- Разработка методов синтеза пропаргильных эфиров *N*-(метилол)нитраминов из *N*-(хлорметил)нитраминов;
- Исследование реакционной способности диалкинов нитраминового ряда. Синтез нитраминополимеров 1,2,3-триазольного типа по реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения диазидных и диалкиновых сомономеров, включающих эксплозофорные группы.
- Исследование спектральных, физико-химических и специальных свойств энергоемких мономеров и полимеров.

Научная новизна и теоретическая значимость работы:

- Впервые систематически исследованы методы синтеза моно- и дипропаргильных производных нитраминов различного строения.
- Впервые показано, что первичные нитрамины могут алкилироваться первичными, вторичными и функционализированными спиртами в условиях реакции Мицунобу.
- Показано, что ацетилены нитраминового ряда способны участвовать в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения, давая желаемые продукты.
- Разработан первый метод получения нитраминополимеров 1,2,3-триазольного типа, основанный на реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения диазидных и диалкиновых сомономеров, включающих эксплозофорные группы.

Практическая значимость работы: Разработан простой и эффективный каталитический метод получения *N*-(хлорметил)нитраминов - универсальных прекурсоров для синтеза низкомолекулярных и полимерных нитраминов.

Разработаны способы синтеза разнообразных диацетиленов нитраминового ряда, представляющих интерес для конструирования энергоемких полимеров.

Предложен новый метод алкилирования первичных нитраминов, основанный на реакции Мицунобу, расширяющий возможности синтеза.

Разработан метод получения перспективных энергоемких полимеров нового типа – нитраминополимеры с 1,2,3-триазольными циклами в полимерной цепи. В основу метода положена реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения между диазидными и диалкиновыми энергоемкими сомономерами.

Степень достоверности результатов: Состав и структура соединений подтверждены данными спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа, методом гель-проникающей хроматографии, а также рентгеноструктурного анализа.

Публикации по теме диссертационного исследования: По теме диссертации опубликовано 7 статей в ведущих отечественных и зарубежных журналах и 2 тезиса докладов на российских научных конференциях.

Структура и объём работы: Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Материал диссертации изложен на 224 страницах машинописного текста, включает 18 рисунков, 115 схем, 40 таблиц. Библиографический список содержит 118 наименований.

Личный вклад соискателя: Диссертантом проведен поиск, анализ и обобщение научной литературы с привлечением современных систем сбора и обработки научно-технической информации, таких как электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Clarivate Analytics), а также тексты статей, монографий и книг. Эксперименты, описанные в диссертации, проведены диссертантом, как и выделение и очистка продуктов. Грибов П. С. устанавливал строение полученных соединений с помощью физико-химических и спектральных методов анализа. Обработка и интерпретация полученных результатов проведены диссертантом лично. Диссертант осуществлял подготовку материалов работ на конференции и к публикациям статей.

1. Литературный обзор

1.1 Введение

Начало исследованию реакционной способности нитраминогруппы было положено во второй половине XIX века. Немного позднее (в 50-х годах XX столетия) возник интерес к функциональным производным нитраминов, обусловленный необходимостью синтеза энергоемких соединений с заданным комплексом свойств. Большое внимание было уделено хлоралкилнитраминам, как потенциальным алкилирующим агентам. *N*-(хлорметил)нитрамина отличаются особо высокой химической активностью (рисунок 1.1).

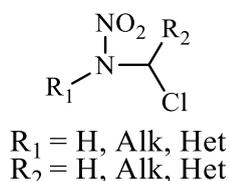


Рисунок 1.1

Этот факт обеспечил интерес к ним как к билдинг-блокам, которые в дальнейшем были использованы для генерации различных перспективных энергоемких соединений. Так, например, *N*-(хлорметил)нитрамина используются для синтеза α -(азидометил)нитраминов, применяемых в качестве энергоемких пластификаторов и компонентов ракетных топлив с пониженной температурой пламени, а также в качестве альтернативы нитроцеллюлозы в пороховых составах [1-7]. Реакция нуклеофильного замещения монохлорметилнитраминов с гетероциклическими соединениями является распространенным способом введения *N*-метиленинитраминного фрагмента в последние [8-11], а взаимодействием с ди(хлорметил)нитраминами синтезированы полигетероциклические ансамбли [13-16]. Эти соединения представляют интерес в качестве окислителей, газогенерирующих добавок, NO-доноров, а также индивидуальных взрывчатых веществ с пониженной чувствительностью. Реакционной способности *N*-хлорметильных производных нитраминов хватает для алкилирования спиртов, что приводит к образованию соответствующих простых эфиров. Так были синтезированы азидные пластификаторы, содержащие эфирные связи [17], мономеры для создания полимеров [18], а реакцией дихлоридов с полиспиртами – высокомолекулярные соединения, предложенные в качестве связующих с низкой чувствительностью и хорошими физико-химическими свойствами [19, 20].

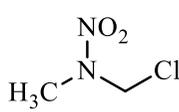
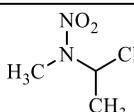
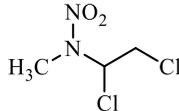
Высокая активность α -углерода, находящегося рядом с нитраминогруппой, схожа с активностью углерода α -хлорметилловых эфиров, и обусловлена наличием у соседнего гетероатома (атома азота) неподеленной электронной пары, которая стабилизирует образующийся при отщеплении атома хлора карбениевый катион, а также предварительной дестабилизацией молекулы за счет эффекта геминального взаимодействия [21-23].

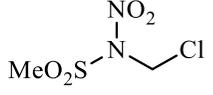
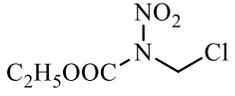
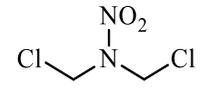
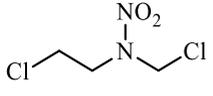
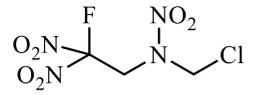
С момента первого получения *N*-(хлорметил)нитраминов накопился большой массив информации по способам их синтеза и использования. В настоящем обзоре собрана и структурирована информация об этих соединениях, освещена методология синтеза и реакционная способность.

1.2 Физико-химические свойства *N*-(хлорметил)нитраминов

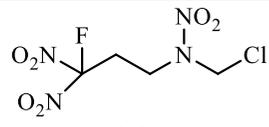
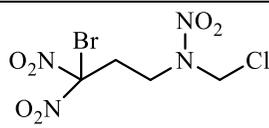
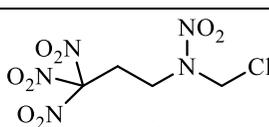
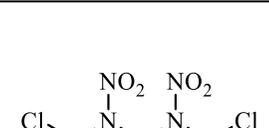
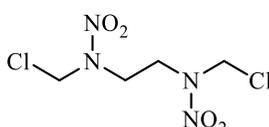
N-(Хлорметил)нитрамины являются высококипящими жидкостями или кристаллическими веществами. Они практически нерастворимы в воде и неполярных растворителях, слабо растворимы в малополярных растворителях (спиртах, хлорорганических растворителях, диэтиловом эфире, бензоле) и, как правило, хорошо растворимы в диметилформамиде, ацетоне, этилацетате. С увеличением количества нитраминогрупп в молекуле растворимость падает. Ниже приведены физические свойства известных *N*-(хлорметил)нитраминов (таблица 1.1).

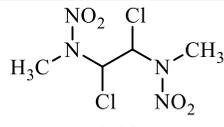
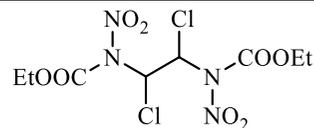
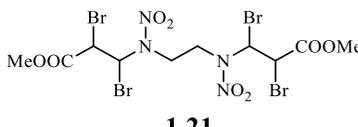
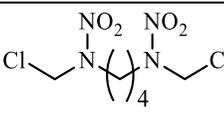
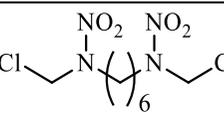
Таблица 1.1. Физико-химические свойства *N*-(хлорметил)нитраминов

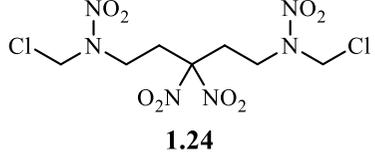
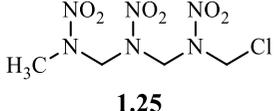
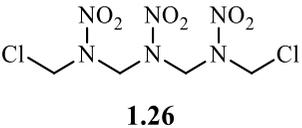
№	Структура	Брутто-формула	T _{пл.} , °C	T _{кип.} , °C (мм. рт. ст.)	n _d ²⁰	d ₄ ²⁰	ρ, г/см ³	ЯМР	ИК	Ссылки
1	 <p>1.1</p>	C ₂ H ₅ ClN ₂ O ₂	-9 ^[4]	48-50 (1) ^[8] 48 (1.5) ^[9] 48.5 (0.5) ^[24] 47-48 (0.05) ^[25] 61 (4) ^[26] 44-45 (1.5) ^[27] 40-41 (0.65) ^[28]	1.4857 ^[8] 1.4829 ^[26] 1.4848 ^[28]	1.3735 ^[26]	1.590 ^[29]	¹ H ^[9, 25, 28] ¹³ C ^[9]	+ ^[8]	[8, 9, 24-29]
2	 <p>1.2</p>	C ₃ H ₇ ClN ₂ O ₂	Н/д	40 (1)	1.4770	1.2753	Н/д	¹ H	+	[30]
3	 <p>1.3</p>	C ₃ H ₆ Cl ₂ N ₂ O ₂	Н/д	64.5-65 (1)	1.5087	1.4512	Н/д	¹ H	+	[30]

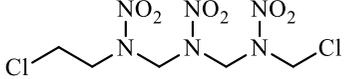
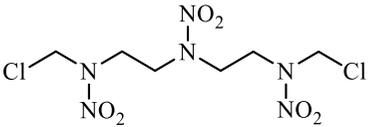
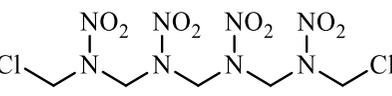
№	Структура	Брутто-формула	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C (мм. рт. ст.)	n _d ²⁰	d ₄ ²⁰	ρ, г/см ³	ЯМР	ИК	Ссылки
4	 1.4	C ₂ H ₅ ClN ₂ O ₄ S	Н/д	91-93 (0.9) 100-101 (1)	1.4963	Н/д	Н/д	¹ H	+	[31]
5	 1.5	C ₄ H ₇ ClN ₂ O ₄	Н/д	84-86 (1)	1.4633	Н/д	Н/д	¹ H	+	[31]
6	 1.6	C ₂ H ₄ Cl ₂ N ₂ O ₂	27-28 ^[6] 28-29 ^[24] 28-29.5 ^[32]	64 (0.4) ^[2] 53-55 (0.4) ^[6] 63.5 (0.5) ^[24] 51 (0.4) ^[33] 84-85 (4) ^[32] 59-60 (0.5)	Н/д	Н/д	1.762 ^[6]	¹ H ^[6, 32] ¹³ C ^[6, 32] ¹⁵ N ^[6]	+ ^[6]	[2, 6, 24, 32, 33]
7	 1.7	C ₃ H ₆ Cl ₂ N ₂ O ₂	Н/д	115 (7) ^[34] 105 (3) ^[35]	1.5091 ^[34] 1.5242 ^[35]	1.4553 ^[34] 1.4788 ^[35]	Н/д	Н/д	+ ^[34]	[34, 35]
8	 1.8	C ₃ H ₄ ClFN ₄ O ₆	62-63 (CCl ₄ / C ₆ H ₁₄)	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	[36]

№	Структура	Брутто-формула	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C (мм. рт. ст.)	n _d ²⁰	d ₄ ²⁰	ρ, г/см ³	ЯМР	ИК	Ссылки
9	<p style="text-align: center;">1.9</p>	C ₂ H ₄ ClN ₅ O ₈	55-56 (CCl ₄ / C ₆ H ₁₄)	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	[36]
10	<p style="text-align: center;">1.10</p>	C ₄ H ₉ ClN ₂ O ₂	Н/д	35-36 (0.06)	Н/д	Н/д	Н/д	¹ H	Н/д	[37]
11	<p style="text-align: center;">1.11</p>	C ₄ H ₅ Cl ₃ N ₂ O ₂	Н/д	106	1.5158	1.5248	Н/д	Н/д	Н/д	[38]
12	<p style="text-align: center;">1.12</p>	C ₅ H ₈ Br ₂ N ₂ O ₄	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	¹ H ¹³ C ¹⁴ N	+	[39]
13	<p style="text-align: center;">1.13</p>	C ₇ H ₁₀ Br ₂ N ₂ O ₆	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	¹ H ¹³ C ¹⁴ N	+	[39]

№	Структура	Брутто-формула	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C (мм. рт. ст.)	n _d ²⁰	d ₄ ²⁰	ρ, г/см ³	ЯМР	ИК	Ссылки
14	 1.14	C ₄ H ₆ ClFN ₄ O ₆	44-45 (CCl ₄)	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	[36]
15	 1.15	C ₄ H ₆ BrClN ₄ O ₆	59-61 (CCl ₄)	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	[40]
16	 1.16	C ₄ H ₆ ClN ₅ O ₈	68-69 (CCl ₄)	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	[36]
17	 1.17	C ₃ H ₆ Cl ₂ N ₄ O ₄	89-90 (CHCl ₃) ^[24] 90-91 (CHCl ₃) ^[27]	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	[24, 27]
18	 1.18	C ₄ H ₈ Cl ₂ N ₄ O ₄	104 (CHCl ₃) ^[24] 103-104 ^[26] 106-108 (CHCl ₃) ^[27]	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	[24, 26, 27]

№	Структура	Брутто-формула	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C (мм. рт. ст.)	n _d ²⁰	d ₄ ²⁰	ρ, г/см ³	ЯМР	ИК	Ссылки
19	 <p style="text-align: center;">1.19</p>	C ₄ H ₈ Cl ₂ N ₄ O ₄	146 (C ₂ H ₅ OH)	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	¹ H	+	[41]
20	 <p style="text-align: center;">1.20</p>	C ₈ H ₁₂ Cl ₂ N ₄ O ₈	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	¹ H	+	[41]
21	 <p style="text-align: center;">1.21</p>	C ₁₀ H ₁₄ Br ₄ N ₄ O ₈	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	¹ H ¹³ C ¹⁴ N	+	[39]
22	 <p style="text-align: center;">1.22</p>	C ₆ H ₁₂ Cl ₂ N ₄ O ₄	82-83 (C ₆ H ₆)	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	[7, 14]
23	 <p style="text-align: center;">1.23</p>	C ₈ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ O ₄	63-64	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	[27, 42]

№	Структура	Брутто-формула	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C (мм. рт. ст.)	n _d ²⁰	d ₄ ²⁰	ρ, г/см ³	ЯМР	ИК	Ссылки
24	 <p style="text-align: center;">1.24</p>	C ₇ H ₁₂ Cl ₂ N ₆ O ₈	63-64 (C ₆ H ₆)	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	[27, 42]
25	 <p style="text-align: center;">1.25</p>	C ₄ H ₉ ClN ₆ O ₆	139.5-141 (ДХЭ/ C ₆ H ₁₄) ^[4] 140-141 (ДХЭ) ^[24] 140.6- 141.6 (ДХЭ) ^[43]	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	¹ H ^[4]	Н/д	[4, 24, 43]
26	 <p style="text-align: center;">1.26</p>	C ₄ H ₈ Cl ₂ N ₆ O ₆	144.5-145.5 (C ₆ H ₆) ^[4, 43] 142-146 (ДХЭ) ^[24] 143- 144 ^[6, 44]	Н/д	Н/д	Н/д	1.731 ^[6]	¹ H ^[4] ¹³ C ^[6] ¹⁴ N ^[6]	+ ^[6]	[4, 6, 43, 44]

№	Структура	Брутто-формула	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C (мм. рт. ст.)	n _d ²⁰	d ₄ ²⁰	ρ, г/см ³	ЯМР	ИК	Ссылки
27	 1.27	C ₅ H ₁₀ Cl ₂ N ₆ O ₆	126-127	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	+	[34]
28	 1.28	C ₆ H ₈ ClF ₃ N ₆ O ₈	112-115 (C ₆ H ₆ / C ₆ H ₁₂)	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	[43]
29	 1.29	C ₆ H ₁₂ Cl ₂ N ₆ O ₆	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	[13]
30	 1.30	C ₅ H ₁₀ Cl ₂ N ₈ O ₈	195-198 (ДХЭ) ^[4] 201-206 (ацетон/ C ₆ H ₁₄) ^[24]	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	¹ H ^[4]	Н/д	[4, 24]

Примечания: Н/д – нет данных.

Как видно из таблицы 1.1, спектральные и физические характеристики большинства *N*-(хлорметил)нитраминов изучены фрагментарно. Очевидно, что разработка новых эффективных методов синтеза, позволяющих получать как новые, так и известные хлорметильные соединения востребована и для их всестороннего изучения.

1.3 Синтез *N*-(хлорметил)нитраминов

В пунктах этого раздела приведены методы синтеза *N*-хлорметильных производных нитраминов в зависимости от того, какие прекурсоры были использованы.

1.3.1 Синтез из ацетатов и трифторацетатов *N*-(метилол)нитраминов

N-(Ацетоксиметил)нитрамины, называемые также ацетатами *N*-(метилол)нитраминов, ацетатами нитраминоспиртов или 1-ацетокси-2-нитро-2-азаалканами, являются важными прекурсорами для синтеза *N*-(хлорметил)нитраминов.

Очевидно, что ацетаты нитраминоспиртов могут быть получены этерификацией соответствующих *N*-(метилол)нитраминов (схема 1.1).

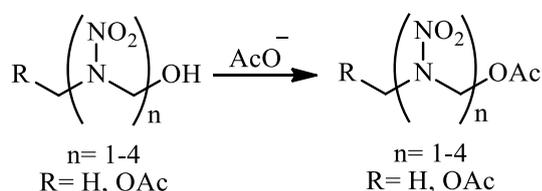


Схема 1.1

В качестве ацилирующего агента могут быть использованы уксусный ангидрид [40, 32, 45, 46] или ацетилхлорид [36]. Выходы при этом составляют от 40 до 70%. Однако, этот способ применяется редко, лишь когда соответствующие *N*-(метилол)нитрамины доступны. С другой стороны, ряд *N*-(ацетоксиметил)нитраминов может быть получен деструктивным нитроацелированием циклических метиленаминов. Так, *N*-(ацетоксиметил)производные моно-, три- и тетранитраминов **1.33-35** впервые были выделены в качестве побочных продуктов при синтезе гексогена (RDX) нитролизом уротропина (**1.31**) смесями азотной кислоты с уксусным ангидридом [47]. Изучение этой реакции позволило найти условия, позволяющие менять ее селективность так, что линейные ацетоксипроизводные могут стать основными продуктами. Мононитрамин **1.33**

и тринитрамин **1.34** образуются параллельно. Их соотношение зависит от температуры, изменение которой позволяет довести выход **1.33** до 35% [2], а **1.34** до 51% [48, 49] (Схема 1.2). *N*-Ацетоксиметильное производное тетранитрамина **1.35** также может быть синтезировано из уротропина (**1.31**) [48, 50], но при нитролизе соединения **1.32** (так называемого динитропентаметилентетрамина или ДПТ) [51] оно образуется с существенно большим выходом.

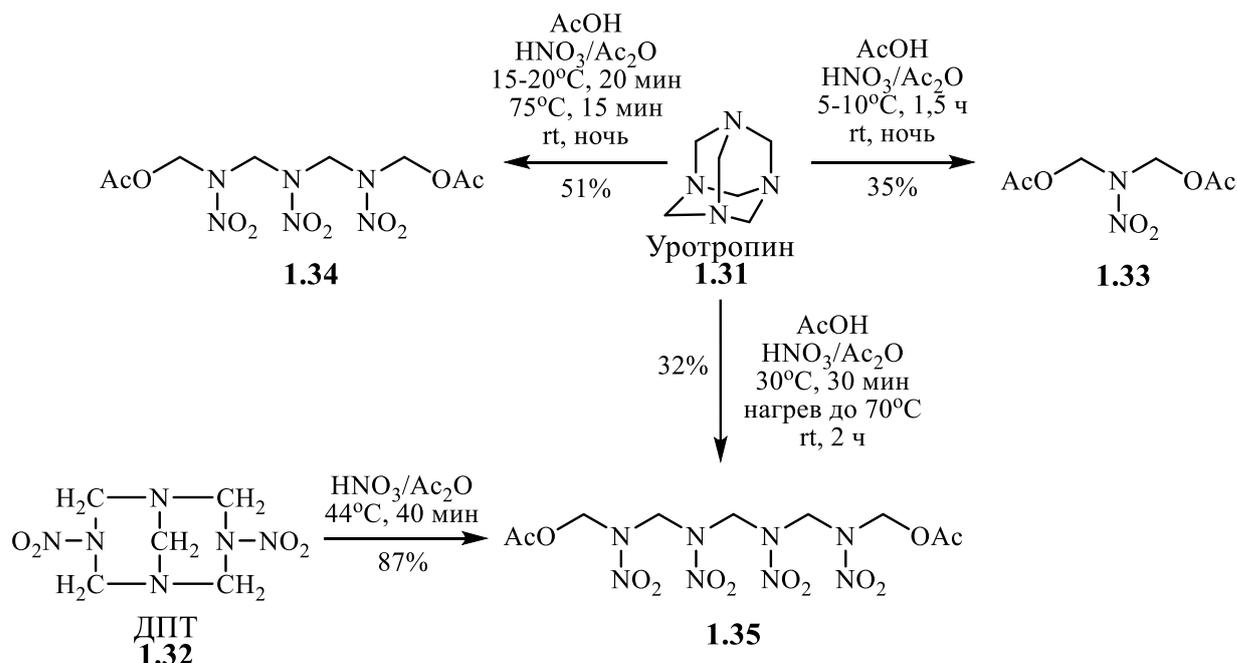


Схема 1.2

Позднее было показано, что в схожих условиях нитролиза происходит расщепление *N*-алкилзамещенных гексагидро-1,3,5-триазина. Так, нитролиз 1,3,5-триметилпроизводного **1.36** приводит к 1-ацетокси-3-нитразапропану **1.37** [52] (схема 1.3).

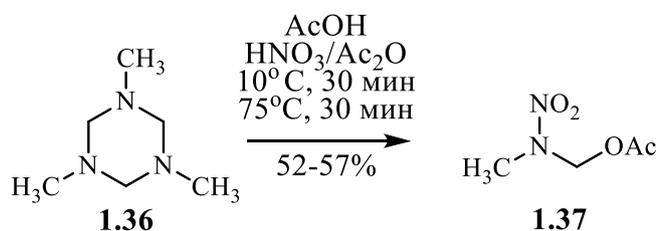


Схема 1.3

Трифторацетильные производные были получены перегидратацией ацетатов *N*-(метил)нитраминол) трифторуксусной кислотой с выходами от 72 до 84% [43].

Как видно из представленного материала, *N*-(ацетоксиметил)-нитраминаы легкодоступны. Эти соединения достаточно стабильны при хранении, кроме того они являются реакционноспособными реагентами для синтеза соединений других классов. Более подробную информацию об их синтезе и реакциях можно найти в обзоре Гафарова и Шакировой [50].

1.3.1.1. *N*-(Хлорметил)нитраминаы из *N*-(ацетоксиметил)нитраминоов и сухого HCl

В 1956 году Reed впервые получил *N*-(хлорметил)нитраминаы [43]. Он показал, что продолжительная обработка ацетатов и трифторацетатов *N*-(метилол)нитраминоов газообразным HCl в диоксане при 10°C в отсутствие влаги приводит к замещению ацетоксильного остатка хлором (схема 1.4, таблица 1.2). Показано, что ацетокси группа замещается легче, чем трифторацетокси группа. В частности, в отличие от диацетатов, в реакции ди(трифторацетат)ов выделен продукт замещения одного трифторацетоксильного остатка. Кроме того, целевые *N*-(хлорметил)нитраминаы образуются из ди(трифторацетат)ов с более низкими выходами, чем из моно(трифторацетат)ов. Все продукты выделялись отгонкой растворителя из реакционной смеси при пониженном давлении.

Позднее был запатентован схожий метод синтеза ди(хлорметил)ьного производного тринитрамина **1.26**, отличающийся тем, что обработку газообразным HCl проводили в автоклаве при повышенном давлении в среде дихлорэтана (ДХЭ). Реакционную смесь сначала нагревали при 120°C в течение 30 минут, затем охлаждали и выдерживали при 0°C 2 дня. Продукт выкристаллизовался и выпадал в осадок при этой температуре, что позволило повысить выход дихлорида **1.26** на ~10% (таблица 1.2) [19].

Более подробно процесс расщепления *N*-(ацетоксиметил)нитраминоов газообразным HCl был изучен Majer и Denkstein, которые получили ряд хлорметильных производных этим методом (схема 1.4, таблица 1.2). В качестве растворителя они использовали диоксан, где HCl хорошо растворим. Авторы утверждают, что оптимальная температура реакции 0-10°C, а ее повышение негативно сказывается на выходе, предположительно из-за уменьшения концентрации HCl в реакционной смеси. Выделение кристаллических продуктов возможно при помощи разбавления реакционной смеси водой или инертным растворителем. Жидкие продукты выделены отгонкой растворителя при пониженном давлении [24].

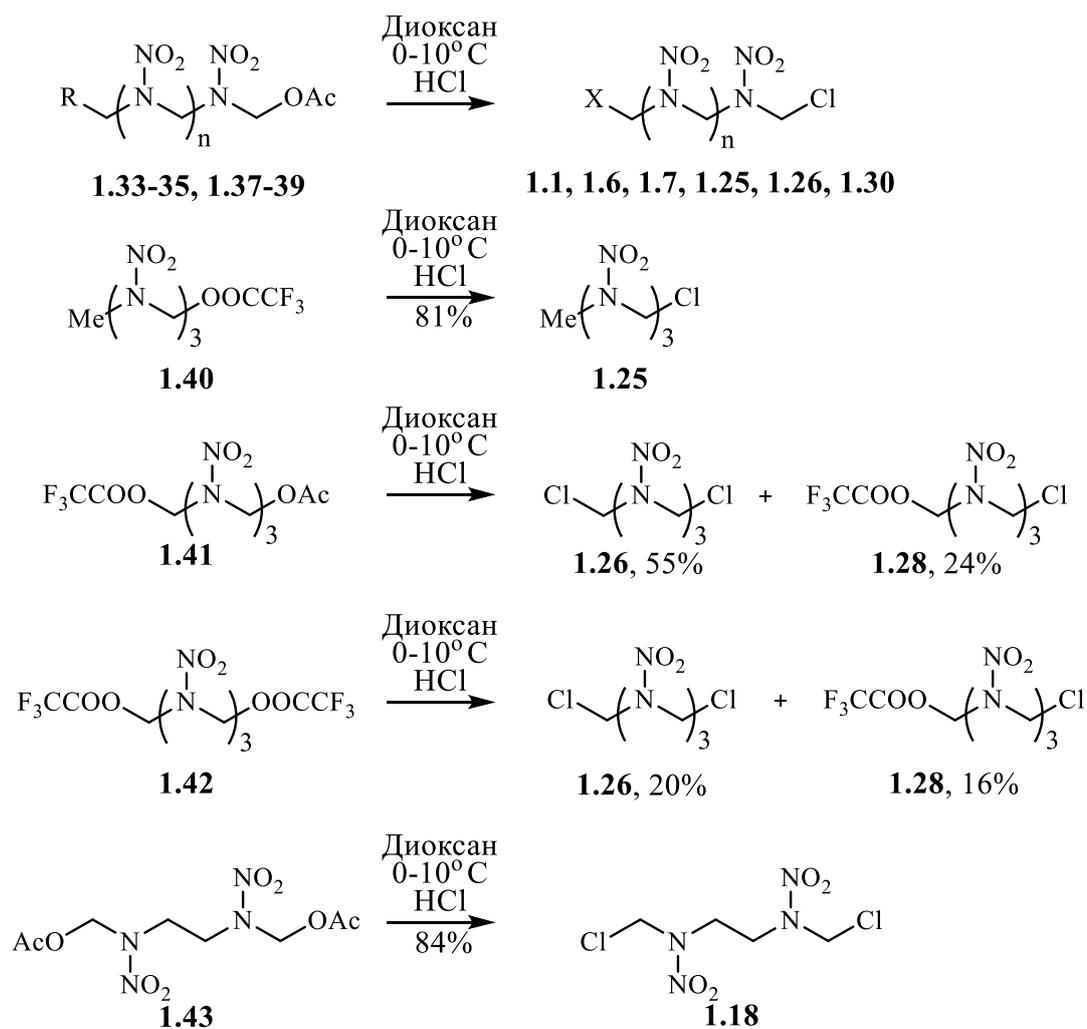


Схема 1.4

В дальнейшем именно этот метод использовался различными авторами для синтеза *N*-(хлорметил)нитраминов **1.6** и **1.26** [2, 6, 32, 33, 44, 45, 46] (таблица 1.2).

Таблица 1.2. Условия процесса и выходы *N*-(хлорметил)нитраминов при реакции *N*-(ацилоксиметил)нитраминов с сухим HCl в диоксане.

Прекурсор			Температура, °C	Время реакции, ч	Продукт			Ссылки
№	R ¹	n			X	№	Выход, %	
1.37	H	0	0	24	Cl	1.1	69	[24]
1.33	AcO	0	5-15	88	Cl	1.6	93	[2]
			4	48			52	[6]

Прекурсор			Температура, °C	Время реакции, ч	Продукт			Ссылки
№	R ¹	n			X	№	Выход, %	
			0	24			90	[24]
			4	48			70	[32]
			0-10	80			76	[33]
			4	48			н/д ^[a]	[45]
			4-6	48			70	[46]
1.38	AcO	1	0	24	Cl	1.17	82	[24]
1.39	H	2	-	-	H	1.25	- ^[б]	[43]
1.34	AcO	2	4	48	Cl	1.26	38	[6]
			10	ночь			75	[43]
			0-20	2-5			93	[44]
1.35	AcO	3	0	24	Cl	1.30	97	[24]

Примечания: ^[a] – продукт является промежуточным, без очистки использован на следующей стадии, данные о выходе отсутствуют, ^[б] – указано, что реакцию можно провести в диоксане или ТГФ, остальные данные отсутствуют.

Существенными недостатками представленного выше протокола являются длительность реакции и необходимость работы с газообразным HCl, хотя метод и обеспечивает высокие выходы целевых соединений.

1.3.1.2. N-(Хлорметил)нитраминами из N-(ацетоксиметил)нитраминов и соляной кислоты

Запатентован метод синтеза N-(хлорметил)нитраминов из N-(ацетоксиметил)нитраминов с использованием соляной кислоты вместо газообразного HCl. Это возможно при проведении реакции в среде трифторуксусной кислоты при комнатной температуре. Авторы сообщали, что целевые соединения образуются с высокими выходами также при пониженных температурах (подробности не раскрываются) (схема 1.5, Таблица 1.3) [4, 13, 16].

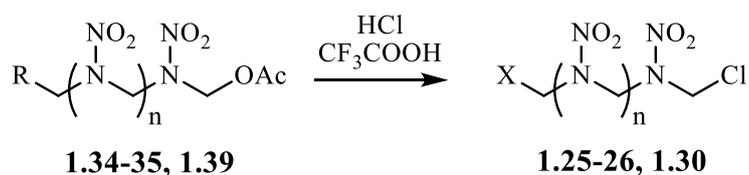


Схема 1.5

Таблица 1.3. Условия процесса и выходы *N*-(хлорметил)нитраминов при реакции *N*-(ацетоксиметил)нитраминов с концентрированной соляной кислотой в среде CF₃COOH.

Субстрат			Температура, °C	Время реакции	Продукт			Ссылки
№	R	n			X	№	Выход, %	
1.39	H	2	Комнатная	ночь	H	1.25	83	[4]
1.34	AcO	2	Комнатная	ночь	Cl	1.26	88 84	[4] [13, 16]
1.35	AcO	3	Комнатная	ночь	Cl	1.30	94	[4]

Преимуществами метода являются отсутствие необходимости охлаждения и меньшую, по сравнению с предыдущим методом, продолжительность реакции. Кроме того, для выделения продуктов не требуется специальных приемов, т.к. они выпадают в осадок по мере образования. Недостатком же – использование значительного избытка дорогостоящей трифторуксусной кислоты.

1.3.1.3. *N*-(Хлорметил)нитрамины из *N*-(ацетоксиметил)нитраминов и ацетилхлорида

N-Хлорметильные производные *N*-(полинитроэтил)- (**1.8-9**) и *N*-(полинитропропил)нитраминов (**1.14-16**) могут быть получены при кипячении соответствующих ацетатов *N*-(гидроксиметил)нитраминов **1.44-48** с ацетилхлоридом (схема 1.6, таблица 1.4) [36, 40]. Сообщается, что эта реакция протекает лишь в присутствии безводного хлорида алюминия.

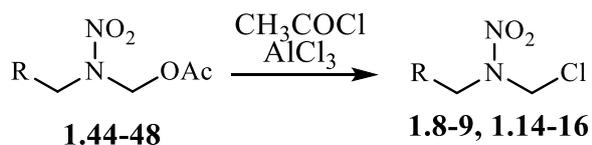


Схема 1.6

последующей выдержкой при комнатной температуре в течение ночи. Так, *N*-метил-*N*-(хлорметил)нитрамин **1.1** был выделен с выходом 90% (схема 1.8).

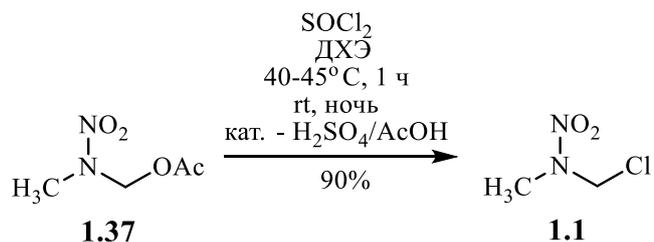


Схема 1.8

Продемонстрировано, что в этом процессе в качестве растворителя можно использовать и менее токсичный CH_2Cl_2 , что практически не сказывается на выходе (87%) [9, 53]. Это делает метод весьма привлекательным, т.к. целевой продукт может быть синтезирован в короткие сроки.

Сообщалось об использовании SOCl_2 для получения дихлорида **1.6** из диацетата **1.33** (схема 1.9). Показано, что реакцию можно проводить в этилацетате [46].

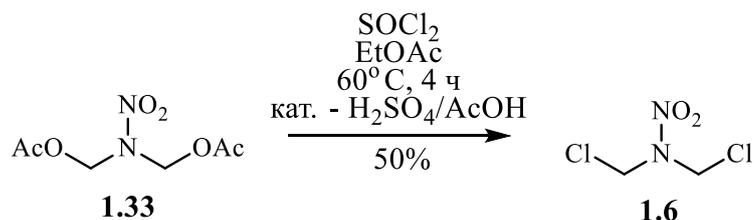


Схема 1.9

Гареев и соавторы полагали, что реакция заместительного хлорирования *N*-(ацетоксиметил)нитраминов протекает через образование карбениевого катиона, стабилизируемого мезомерным эффектом нитраминогруппы. Катализ кислотой осуществляется через протонирование атома кислорода исходного ацетата (схема 1.10) [24]. Существование карбениевых катионов позднее было экспериментально подтверждено [22, 23].

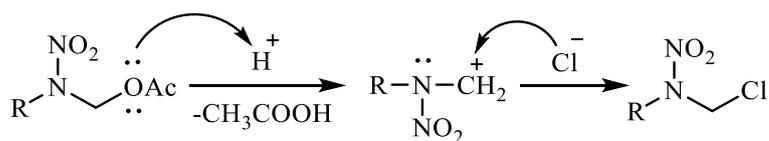


Схема 1.10

Таким образом, доступные *N*-(ацетоксиметил)нитраминаы являются привлекательными прекурсорами для синтеза *N*-(хлорметил)нитраминов. Описано несколько протоколов для осуществления этого превращения, обеспечивающие в ряде случаев хорошие выходы целевых продуктов. Основными недостатками этих протоколов являются длительность реакции и неудобства при обращении с реагентами. Описанные методы использовались для получения узкого круга *N*-(хлорметил)ных производных, то есть, они не отличаются универсальностью.

1.3.2. *N*-(Хлорметил)нитраминаы из *N*-(метилол)нитраминов

N-(Метилол)нитраминаы, называемые также нитраминоспиртами, *N*-(гидроксиметил)нитраминами или 2-нитро-2-азаалкан-1-олами (рисунок 1.2), обычно обладают низкой химической стабильностью.

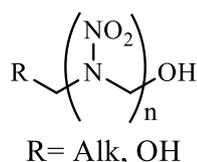


Рисунок 1.2

Общий способ синтеза *N*-(метилол)нитраминов состоит в конденсации первичных нитраминов с формальдегидом (схема 1.11).[27, 36, 40, 54-56, 57]

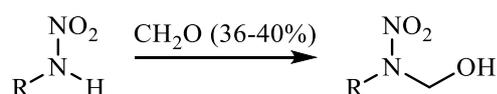


Схема 1.11

Для реакции обычно используют 36-40% водный раствор формальдегида. Этот процесс обратимый. Для смещения равновесия в сторону образования *N*-(метилол)ного производного используют избыток формальдегида. В то время как в некоторых случаях выход продукта может быть количественный, в иных, чистый продукт выделить не удастся.

Методы синтеза и реакционная способность нитраминоспиртов описаны в обзоре [50].

Сообщалось о двух способах получения *N*-(хлорметил)нитраминов из *N*-(метилол)нитраминов, которые рассмотрены далее.

1.3.2.1. Хлорированием ацетилхлоридом

При обработке *N*-(метилол)нитраминов ацетилхлоридом обычно образуются их *O*-ацетаты. Однако было обнаружено, что в присутствии безводного хлорида алюминия направление реакции меняется, и происходит замещение гидроксигруппы на хлор. Ацетилхлорид также играет роль растворителя, поэтому используют его большой избыток. При применении этого протокола был получен ряд *N*-(хлорметил)-*N*-(полинитроалкил)нитраминов с высокими выходами (схема 1.12, таблица 1.5) [36, 40].

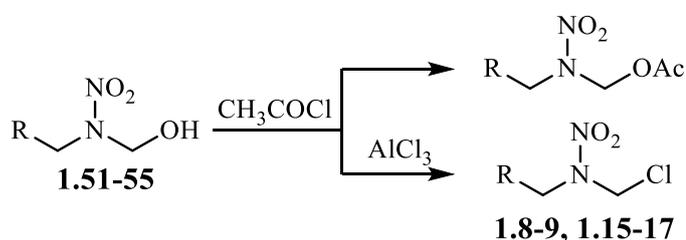


Схема 1.12

Таблица 1.5. Условия процесса и выходы *N*-(хлорметил)нитраминов из *N*-(метилол)нитраминов и ацетилхлорида в присутствии AlCl_3 .

Прекурсор	R	Температура, °C	Время, ч	Продукт	Выход, %	Ссылки
1.51	$\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$	40	2	1.8	92	[36]
1.52	$\text{C}(\text{NO}_2)_3$	40	2	1.9	93	[36]
1.53	$\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$	50	4	1.14	93	[36]
1.54	$\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{Br}$	Кипение	н/д	1.15	85	[40]
1.55	$\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$	50	3	1.16	93	[36]

Следует отметить, что полинитроалкильный фрагмент в этих условиях устойчив, что открывает широкие возможности для синтеза полинитросоединений.

1.3.2.1. Взаимодействием с тионилхлоридом

Тионилхлорид часто используют для превращения спиртов в алкилхлориды [58]. Не являются исключением и *N*-(гидроксиметил)нитраминами (схема 1.13). Реакция может быть проведена как в избытке SOCl_2 , так и в среде со-растворителя, а уксусная кислота используется как катализатор [27, 34]. Однако с *N,N*-бис(гидроксиметил)-нитрамино **1.57** реакция протекает и без катализатора (таблица 1.6) [32, 45, 46].

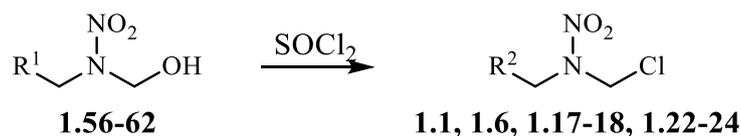


Схема 1.13

Процесс хлорирования, как правило, проводят при комнатной (20-25°C) температуре или при небольшом нагреве. При этой температуре, однако, *N*-(гидроксиметил)нитраминами, как правило, не реагируют с тионилхлоридом в отсутствие AcOH ; при добавлении каталитического количества AcOH происходит энергичная реакция.

Таблица 1.6. Условия процесса и выходы *N*-(хлорметил)нитраминол из *N*-(гидрохсиметил)нитраминол и тионилхлорида при катализе АсОН и 20°C.

Прекурсор	R ¹	Время реакции, мин	R ²	Продукт	Выход, %	Ссылки
1.56	H	25-30	H	1.1	64	[27]
1.57	OH	120 ^[a]	Cl	1.6	50	[32, 45] [46]
1.58	N(NO ₂)CH ₂ OH	25-30	N(NO ₂)CH ₂ Cl	1.17	81	[27]
1.59	CH ₂ N(NO ₂)CH ₂ OH	25-30	CH ₂ N(NO ₂)CH ₂ Cl	1.18	72	[27]
1.60	(CH ₂) ₃ N(NO ₂)CH ₂ OH	25-30	(CH ₂) ₃ N(NO ₂)CH ₂ Cl	1.22	94	[27]
1.61	(CH ₂) ₅ N(NO ₂)CH ₂ OH	25-30	(CH ₂) ₅ N(NO ₂)CH ₂ Cl	1.23	91	[27]
1.62	CH ₂ C(NO ₂) ₂ (CH ₂) ₂ N(NO ₂)CH ₂ OH	25-30	CH ₂ C(NO ₂) ₂ (CH ₂) ₂ N(NO ₂)CH ₂ Cl	1.24	85	[27]

Примечания: ^[a] – Процесс проведен без катализатора при температуре 60 °C.

Важно отметить, что при обработке тионилхлоридом соединения **1.63**, содержащего первичную нитраминогруппу, последняя также замещается на хлор, давая дихлорпроизводное **1.7** с выходом 58% (схема 1.14) [34]. Катализатором процесса является конц. H_2SO_4 .

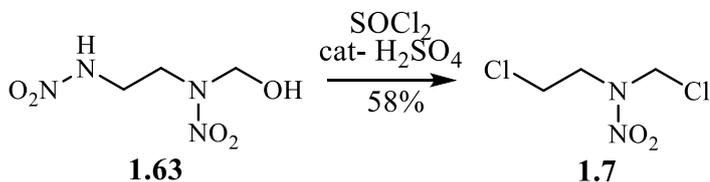


Схема 1.14

Отметим, что несмотря на меньшую химическую стабильность *N*-(гидроксиметил)нитрамина могут быть использованы для получения *N*-(хлорметил)нитраминов, когда соответствующие *N*-(ацетоксиметил)нитрамина недоступны напрямую.

1.3.3. *N*-(Хлорметил)нитрамина из первичных нитраминов

В ранних сообщениях Majer и Denkstein указывалось, что получение *N*-(хлорметил)нитраминов из первичных нитраминов невозможно из-за нестабильности последних в кислых средах [24]. Однако позднее был опубликован ряд работ, в которых было показано, что это не так.

1.3.3.1. Реакция первичных нитраминов с параформом и SOCl_2

В 1973 году был запатентован способ синтеза *N*-(хлорметил)ных производных **1.1**, **1.18**, **1.23**, **1.25** основанный на взаимодействии соответствующих первичных нитраминов **1.64-67** с параформом и тионилхлоридом (схема 1.15, таблица 1.7) [26]. Указывалось, что процесс необходимо проводить в инертном растворителе (здесь это 1,2-дихлорэтан (ДХЭ)) при 15-60°C, а в качестве катализатора следует использовать конц. H_2SO_4 или хлорид цинка (ZnCl_2).

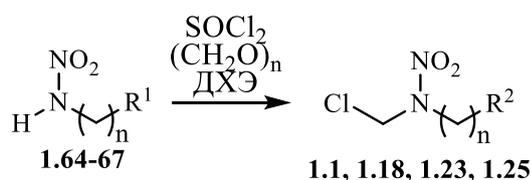


Схема 1.15

Таблица 1.7. Условия процесса и выходы продуктов реакции первичных нитраминов с параформом и тионилхлоридом.

№	R ¹	n	Катализатор	Температура, °С	Время, мин	R ²	Продукт	Выход, %
1.64	H	1	H ₂ SO ₄ / ZnCl ₂	20	5-10	H	1.1	90
1.65	H	3	H ₂ SO ₄ / ZnCl ₂	20	5-10	H	1.25	89
1.66	N(H)NO ₂	2	-	н/д	н/д	N(NO ₂)CH ₂ Cl	1.18	73
1.67	N(H)NO ₂	6	H ₂ SO ₄ / ZnCl ₂	20	5-10	N(NO ₂)CH ₂ Cl	1.23	90

N-(Хлорметил)нитроуретан **1.5** синтезирован кипячением этил нитроуретана **1.68** с параформом в среде тионилхлорида в присутствии каталитических количеств конц. H₂SO₄ (схема 1.16). В подобную реакцию был также вовлечен метилсульфонилнитрамид **1.69**, при этом образование продукта **1.4** протекало уже при комнатной температуре [31]. Выходы целевых соединений в данном случае едва превышают 50%, что объясняется протекающими в ходе реакций побочными процессами.

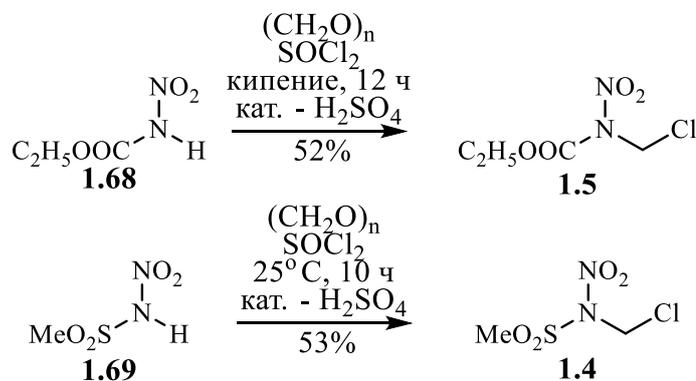


Схема 1.16

1,3-Дихлор-2-нитро-2-азпропан **1.6** получен с выходом 45% из N,N'-динитромочевина **1.71**, которая легко и с хорошим выходом получается при нитровании

мочевины **1.70** серно-азотной кислотной смесью (схема 1.17). При этом в качестве растворителя выступает этилацетат, а реагентом, поставляющим CH_2 -звено, является триоксан [46].

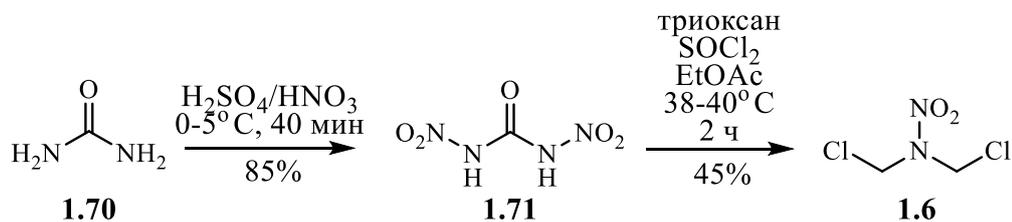


Схема 1.17

Таким образом, на небольшом количестве примеров продемонстрировано, что *N*-(хлорметил)нитраминами могут быть напрямую получены из соответствующих первичных нитраминов.

1.3.3.2. Реакция первичных нитраминов с параформом и сухим HCl

Показано, что *N*-(хлорметил)нитраминами могут быть получены из первичных нитраминов при обработке параформом или триоксаном и газообразным сухим HCl (схема 1.18) [1, 27, 13, 16]. При этом по некоторым данным, время образования хлорметилнитрамина существенно меньше, а выходы продуктов не отличаются от тех, что получены при синтезе из соответствующих ацетоксиметилнитраминами (для сравнения см. таблицу 1.8). Стоит отметить, что в некоторых случаях вместо диоксана в качестве растворителя использована ледяная уксусная кислота [1, 27]. На примере **1.66** и **1.72** (таблица 1.8) можно судить о том, что подобная замена не только не сказалась негативно на выходе продуктов, но и существенно сократила время синтеза. Утверждалось также, что скорость хлорметилирования тем выше, чем лучше растворимость исходного соединения [27].

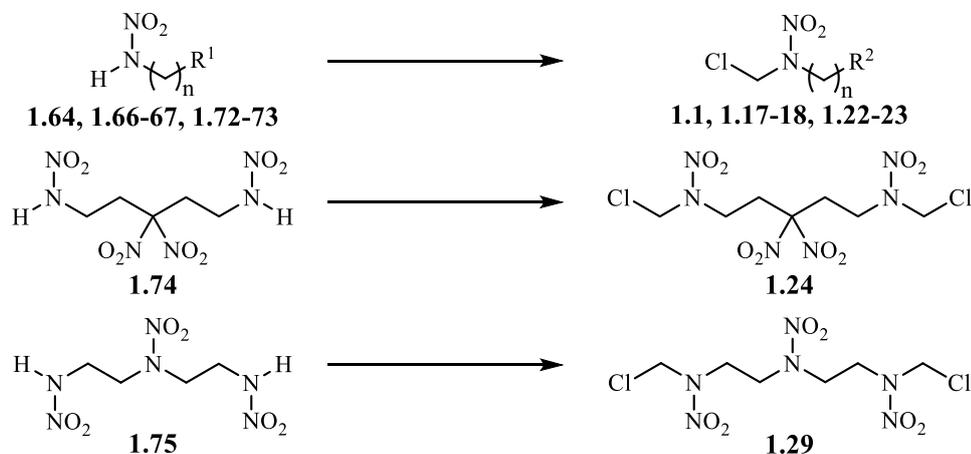


Схема 1.18

Таблица 1.8. Условия процесса и выходы продуктов реакции первичных нитраминов с параформом и сухим HCl.

Субстрат	R ¹	n	Реагент	Растворитель	Температура, °C	Время, ч	R ²	Продукт	Выход, %	Ссылки
1.64	H	1	Триоксан	диоксан	r.t.	18	H	1.1	-	[1]
			(CH ₂ O) _n	диоксан	0	Н/д				
1.72	N(H)NO ₂	1	(CH ₂ O) _n	диоксан	r.t.	1.5	N(NO ₂)CH ₂ Cl	1.17	75	[1]
			(CH ₂ O) _n	AcOH _(лед.)	0	8			76	[27]
			триоксан	AcOH _(лед.)	40	16			50	[13, 16]
1.66	N(H)NO ₂	2	(CH ₂ O) _n	AcOH _(лед.)	r.t.	1.5	N(NO ₂)CH ₂ Cl	1.18	80-85	[1]
			(CH ₂ O) _n	диоксан	0	8			81	[27]
			(CH ₂ O) _n	диоксан	25	Н/д			64	[13, 16]
1.73	N(H)NO ₂	4	(CH ₂ O) _n	диоксан	0	Н/д	N(NO ₂)CH ₂ Cl	1.22	100	[27]
1.67	N(H)NO ₂	6	(CH ₂ O) _n	диоксан	0	Н/д	N(NO ₂)CH ₂ Cl	1.23	91	[27]
1.74	см. схему 2.18	-	(CH ₂ O) _n	диоксан	0	Н/д	-	1.24	74	[27]
1.75	см. схему 2.18	-	(CH ₂ O) _n	диоксан	25 15	1,5-2 ночь	-	1.29	59	[13, 16]

Примечания: Н/д – нет данных.

Предполагается, что процесс хлорметилирования представляется собой электрофильное замещение, начинающееся с протонирования формальдегида, с образованием интермедиата **А**, реагирующего затем с нитраминам с образованием карбениевого-катиона **Б**, который впоследствии подвергается хлорированию (схема 1.19) [27].

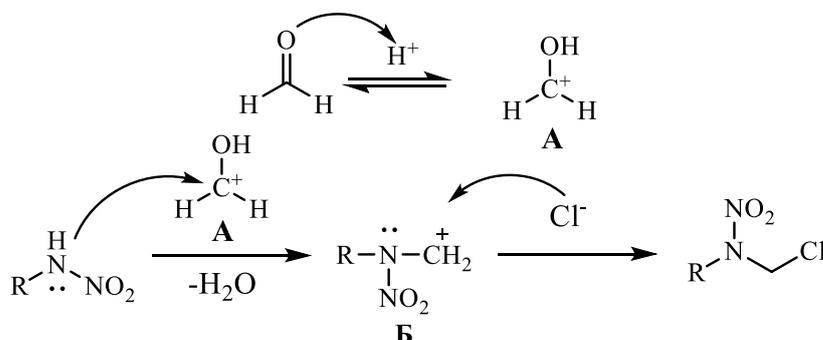


Схема 1.19

Существенным преимуществом представленных выше протоколов является то, что они позволяют генерировать хлорметилнитраминами one-pot и часто с хорошими выходами. Следует отметить, что возможности этих протоколов ограничены доступностью соответствующих первичных нитраминам.

1.3.4. Синтез *N*-(хлорметил)нитраминам из *N*-хлорнитраминам

В своей ранней работе Majer и Denkstein сообщили, что хлорметилирование первичных нитраминам невозможно [24] (впоследствии оказалось, что это не так [26, 27, 1, 13]). Это заявление спровоцировало поиск альтернативных способов получения *N*-(хлорметил)нитраминам. В качестве прекурсоров для генерации последних предложено было использовать *N*-хлорнитраминам, которые с хорошими выходами впервые были выделены Ившиным, Фридманом и Новиковым [59].

В 1969 году Ившин и Фридман опубликовали две работы, где описывали способ получения *N*-хлорметильных производных из *N*-хлорнитраминам [42, 27]. Реакцию осуществляли обработкой *N*-хлорнитраминам параформом и газообразным сухим HCl в среде диоксана при 0-10°C (схема 1.20). Выделение продукта, как и в случае с ацетоксиметилнитраминам, производили отгонкой растворителя при пониженном давлении.

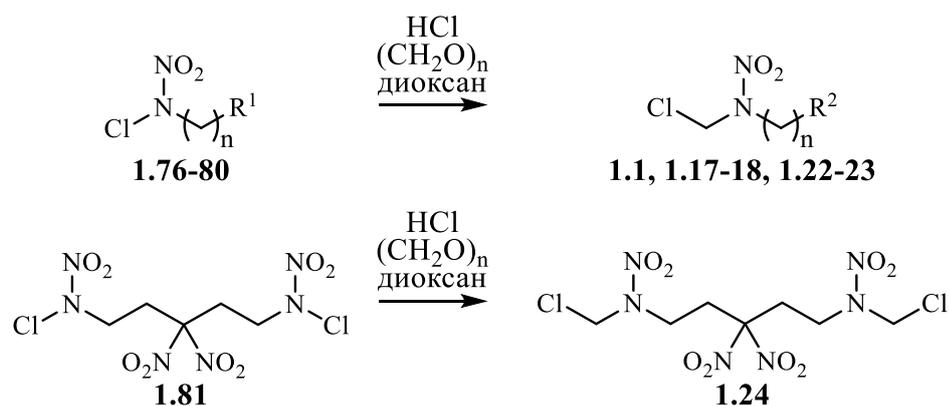


Схема 1.20

Этим способом получен ряд нитраминов с выходами от 73 до 91% (таблица 1.9).

Таблица 1.9. Условия и выходы продуктов реакции N-хлорнитраминов с параформом и хлороводородом.

Субстрат	R ¹	n	Температура, °C	Время	R ²	Продукт	Выход, %	Ссылки
1.76	H	1	0-10	до гомогенизации	H	1.1	75	[27]
1.77	N(NO ₂)Cl	1	0-10	до гомогенизации	N(NO ₂)Cl	1.17	76	[27]
1.78	N(NO ₂)Cl	2	0-10	до гомогенизации	N(NO ₂)Cl	1.18	81	[27]
1.79	N(NO ₂)Cl	4	0-5	до гомогенизации	N(NO ₂)Cl	1.22	82 81	[27] [42]
1.80	N(NO ₂)Cl	6	0-5	до гомогенизации	N(NO ₂)Cl	1.23	81 80	[27] [42]
1.81	см. схему	-	0-5	до гомогенизации	-	1.24	91 73	[27] [42]

Авторы предполагают, что реакция начинается с электрофильной атаки хлорнитрамина протонированной молекулой формальдегида **A**, с последующим формированием карбениевого-катиона **B**, который затем превращается в хлорметилнитрамин (схема 1.21).

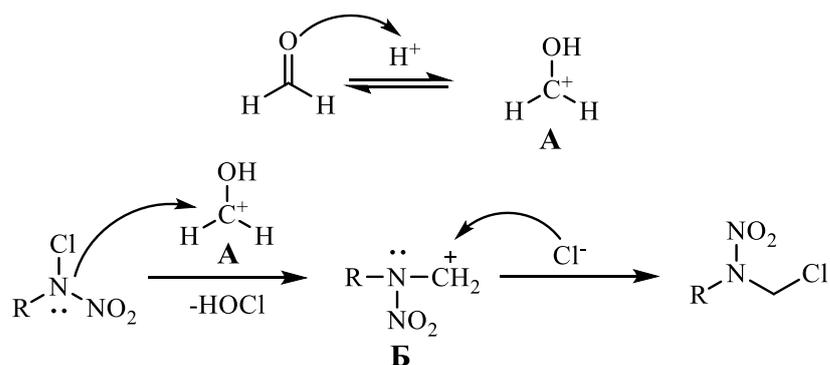


Схема 1.21

Представленный выше подход к синтезу хлорметильных производных нитраминов существенно расширил возможности для их генерации.

1.3.5 Синтез *N*-(α -галоидалкил)нитраминов из *N*-(винил)нитраминов

Интересным методом получения галогенметильных производных нитраминов является галогенирование и гидрогалогенирование двойной связи *N*-(винил)нитраминов. Так, *N*-(хлорметил)нитрамины **1.2-3**, **1.84а-в** были выделены с выходами 88-100% при обработке винилнитраминов **1.83а-г** (синтезированных из соответствующих *N*-(2-хлорэтил)нитраминов **1.82а-г**, нагреванием со спиртовым раствором щелочи) сухим газообразным хлороводородом (схема 1.22, таблица 1.10). Взаимодействие метилвинилнитрамина **1.83а** газообразным хлором в аналогичных условиях приводит к образованию *N*-(α,β -дихлорэтил)нитрамина **1.4** с количественным выходом [30, 60].

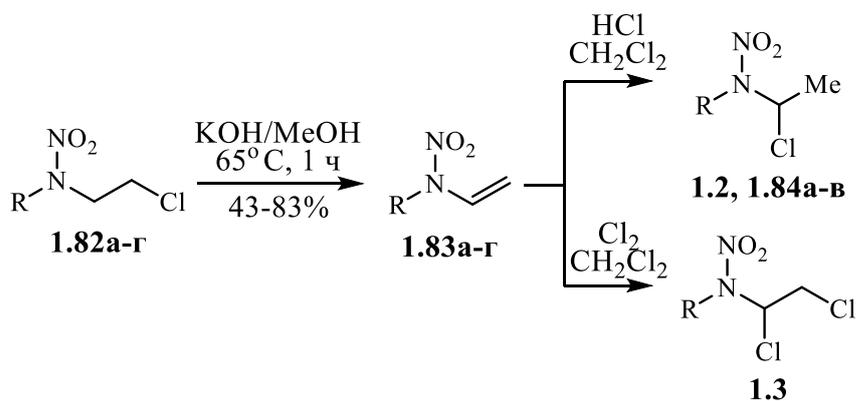


Схема 1.22

Таблица 1.10. Условия процесса и выходы продуктов реакции *N*-(винил)нитраминов с хлором или газообразным сухим HCl.

Субстрат	R	Температура, °С	Время реакции	Хлорирующий агент	Продукт	Выход, %	Ссылки
1.83а	CH ₃	Охлаждение льдом с солью -40	до насыщения	HCl	1.2	100	[30]
			до насыщения			95	[60]
1.83а	CH ₃	Охлаждение льдом с солью	-	Cl ₂	1.3	100	[30]
1.83б	C ₂ H ₅	-40	до насыщения	HCl	1.84а	90	[60]
1.83в	<i>i</i> -C ₃ H ₇	-40	до насыщения	HCl	1.84б	88	[60]
1.83г	C ₄ H ₉	-40	до насыщения	HCl	1.84в	97	[60]

На примере **1.2** можно видеть, что проведение процесса при температуре более низкой, чем может дать охлаждающая смесь соли и льда, негативно сказалось на выходе. Впрочем, одного примера недостаточно для того, чтобы судить о целесообразности применения таких температур в целом.

Двойная связь β-нитраминоакриловых эфиров присоединяет галоген по обоим положениям при комнатной температуре в CCl₄ уже за 15 мин (Схема 1.23) [39]. Так, нитрамины **1.85-87** бромруются с образованием своих ди- (**1.12-13**) и тетрабромпроизводных (**1.21**). Авторы отмечают, что выход продуктов зависит как от реакционной среды, так и от строения исходного нитрамина.

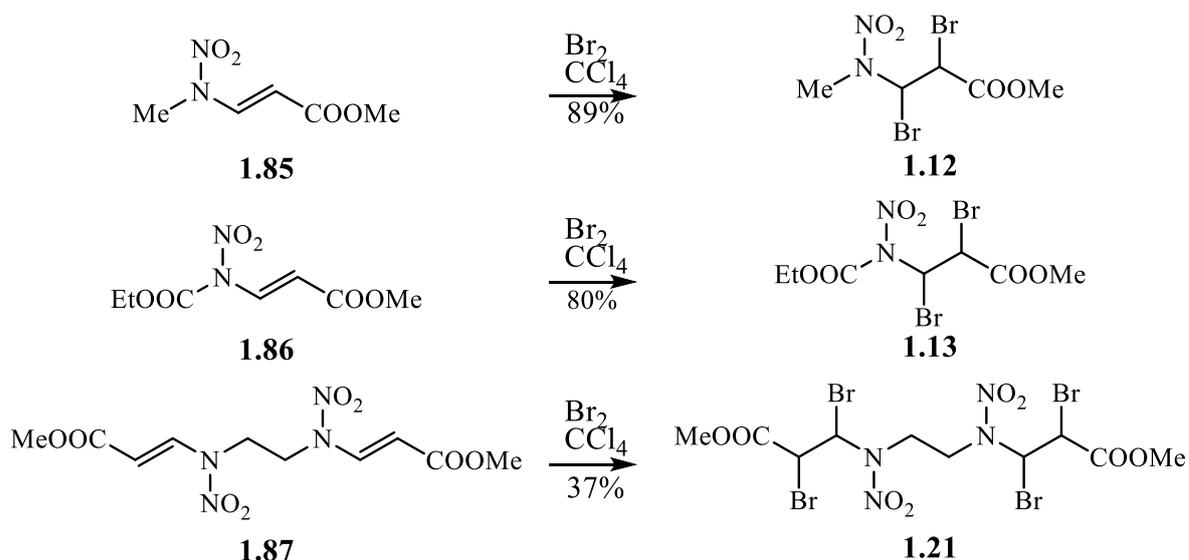


Схема 1.23

Следует отметить, что галогенирование *N*-(винил)нитраминов открывает доступ к синтезу галогенметильных производных нитраминов, недоступных иными способами.

1.3.6. Синтез *N*-(хлорметил)нитраминов из *N*-[(диалкиламино)метил]нитраминов

Majer и Dankstein предложили способ получения *N*-хлорметильных производных нитраминов, основанный на расщеплении оснований Манниха, полученных из нитраминов. Так, при кипячении соединений **1.88-90** с избытком ацетилхлорида в течение 30-60 минут были выделены со средними выходами *N*-(хлорметил)нитрамины **1.1**, **1.10**, **1.18** (схема 1.24, таблица 1.11) [24]. В дальнейшем этот способ синтеза был применен еще в двух работах [25, 37].

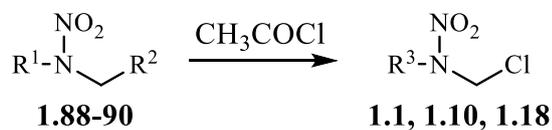


Схема 1.24

Таблица 1.11. Условия процесса и выходы продуктов реакции оснований Манниха с ацетилхлоридом.

Суб-страт	R ¹	R ²	Температура, °C	Время, мин	R ³	Продукт	Выход, %	Ссылки
1.89	CH ₃		Кипение	30	CH ₃	1.1	74	[24]
			Кипение	60				
1.90	C ₃ H ₇		Нагрев	60	C ₃ H ₇	1.10	68	[37]
1.91	CH ₂ CH ₂ N(NO ₂)CH ₂ R ²		Кипение	30	CH ₂ CH ₂ N(NO ₂)CH ₂ Cl	1.19	40	[24]

Выходы целевых соединений сильно зависят от чистоты исходных реагентов. Так, на примере соединения **1.90** было показано, что присутствие в ацетилхлориде незначительных количеств хлористого водорода приводит к образованию гидрохлорида основания Манниха **1.91**, который далее не реагировал, предположительно из-за низкой растворимости в реакционной смеси. Попытки авторов получить *N*-(хлорметил)нитраминами при реакции **1.90** с газообразным HCl в диоксане также были неудачны; был выделен лишь гидрохлорид **1.91** (схема 1.25). Этот результат не может быть объяснен той же причиной, что и в случае с ацетилхлоридом, т.к. в диоксане гидрохлорид имеет значительную растворимость [24].

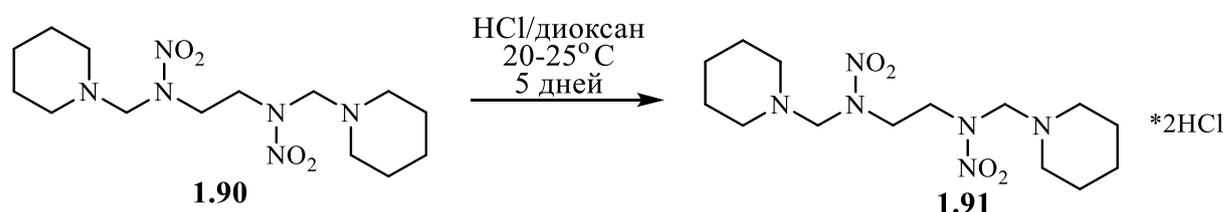


Схема 1.25

Синтез хлорметилнитраминами из нитрамино-оснований Манниха представляет, вероятно, лишь теоретический интерес, т.к. эти прекурсоры малодоступны, а реакция осложнена побочными процессами, что приводит к невысоким выходам целевых продуктов.

1.3.7. Синтез *N*-(α -галоидалкил)нитраминами из *N*-(α -алкоксиалкил)нитраминами

При исследовании реакций *N*-(ацетоксиметил)нитраминами с хлороводородом Majer и Dankstein отмечали, что длительность этого процесса синтеза *N*-(хлорметил)нитраминами

является существенным недостатком. Они предложили способ, основанный на взаимодействии *N*-(метоксиметил)нитраминонов с ацетилхлоридом в присутствии хлористого цинка. Так из *N*-(метоксиметил)ных производных **1.93-96** синтезированы *N*-(хлорметил)нитрамины **1.17, 1.18, 1.25-26, 1.30** с выходами 73-90%, а продолжительность процесса не превышала 1 ч (схема 1.26, таблица 1.12) [24].

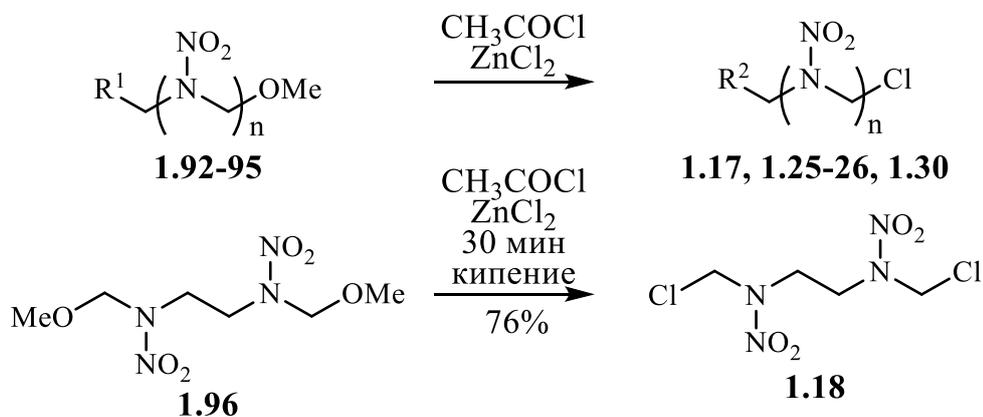


Схема 1.26

Таблица 1.12. Условия и выходы продуктов реакции *N*-(метоксиметил)нитраминонов с ацетилхлоридом.

Субстрат	R ¹	n	Температура, °С	Время, мин	R ²	Продукт	Выход, %
1.92	OMe	2	25	30	Cl	1.18	81
1.93	H	3	Кипение	30	H	1.25	90
1.94	OMe	3	Кипение	60	Cl	1.26	73
1.95	OMe	4	Кипение	30	Cl	1.30	83

Обработка *N*-(метоксиметил)нитрамина **1.97** и *N*-(этоксиметил)-нитрамида **1.98** тионилхлоридом в среде бензола в присутствии каталитических количеств концентрированной серной и уксусной кислот приводит к образованию соответствующих интернальных дихлорметильных производных **1.19** и **1.20** с выходами 29 и 40% соответственно (схема 1.27) [41]. Столь низкие выходы свидетельствуют о наличии побочных процессов, которые не исследовались.

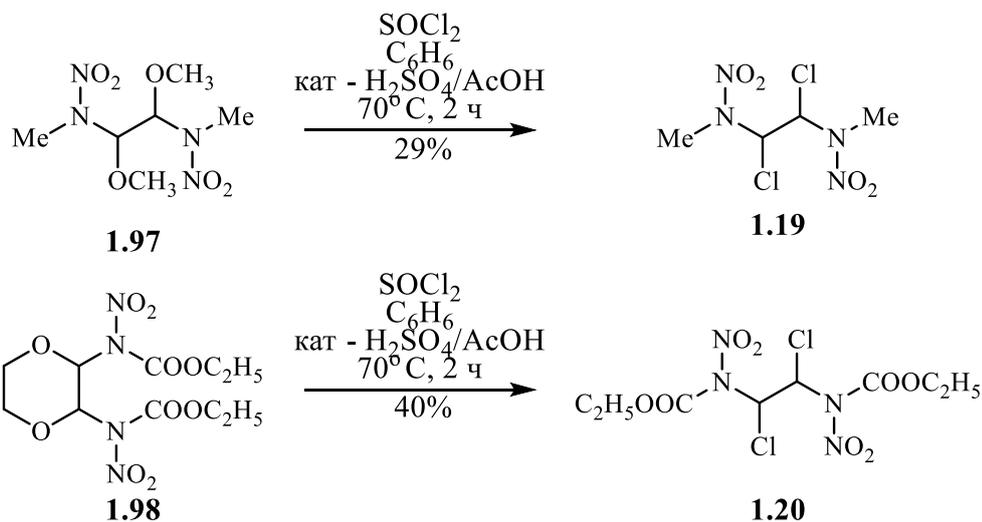


Схема 1.27

Этоксильная группа соединения **1.99** замещается на хлор при действии тионилхлорида в присутствии каталитических количеств конц. H_2SO_4 за 5 ч при 40°C , что приводит к образованию *N*-(хлорметил)нитрамина **1.11** (схема 1.28) [38].

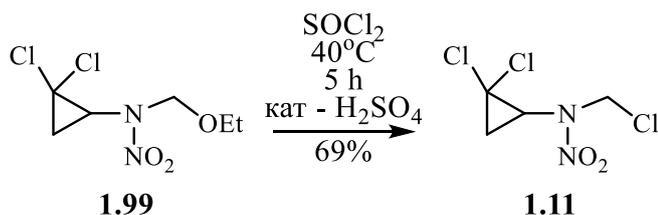


Схема 1.28

Длительным кипячением в среде тионилхлорида в присутствии каталитических количеств конц. H_2SO_4 из *N*-(метоксиметил)нитроуретана **1.100** с выходом 89% получен *N*-(хлорметил)нитроуретан **1.5** (схема 1.29) [31].

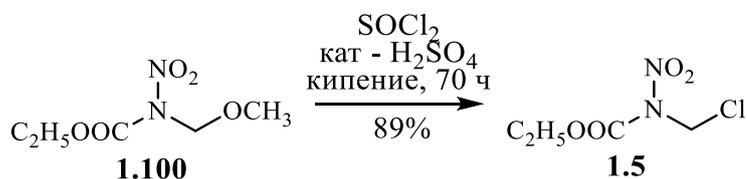


Схема 1.29

Оригинальным методом синтеза соединения **1.1** является нагревание триметилсилильного производного **1.101** с триметилхлорсиланом. Продукт **1.1** выделен с выходом 90% (схема 1.30) [28].

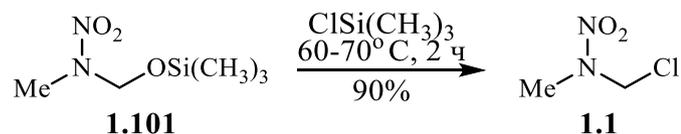


Схема 1.30

Представленные выше протоколы синтеза представляют, в том числе большой теоретический интерес, т.к. демонстрируют одну из характерных особенностей замещенных нитраминов – их повышенную реакционную способность в условиях кислотного катализа. Исходные соединения, однако, менее доступны по сравнению, например, с *N*-(ацетоксиметил)нитраминами.

Таким образом можно отметить, что разработано несколько подходов для получения *N*-(хлорметил)нитраминов. Описанные методологии не лишены недостатков, а ассортимент *N*-(хлорметил)ных производных невелик. Разработка эффективных, общих способов синтеза *N*-(хлорметил)нитраминов является актуальной задачей.

1.4 Химические свойства *N*-(хлорметил)нитраминов

В этом разделе систематизирована информация по реакционной способности *N*-(хлорметил)нитраминов.

1.4.1. Гидролиз *N*-(хлорметил)нитраминов

Хлорметилнитрамины довольно легко гидролизуются, что в некоторых случаях осложняет их очистку и хранение. Так, Majer и Dankstein сообщали, что при синтезе дихлорида **1.18** из основания Манниха выделение продукта они производили разбавлением реакционной смеси водой, при этом требуется быстро удалять продукт из водного раствора. Если же его оставлять в реакционной смеси на 5-30 минут, выход **1.18** падает с 40% до 14%, и наблюдается образование побочного продукта – гетероциклического соединения **1.102** (схема 1.31) [24]. Он, по-видимому, является продуктом реакции замещения одного атома хлора на гидроксигруппу и последующей внутримолекулярной циклизации, происходящей благодаря нуклеофильной атаке образовавшегося гидроксильного фрагмента на второй концевой углерод.

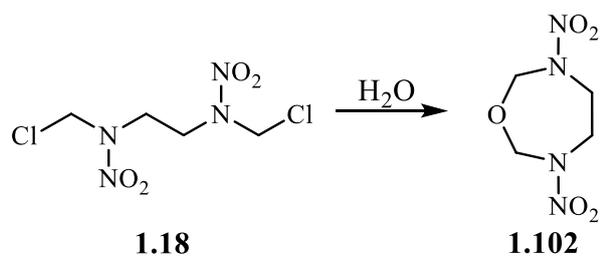


Схема 1.31

Дихлорид **1.7** очень чувствителен к гидролизу. При его хранении на воздухе хлор в α -положении замещается на гидроксильную группу, давая *N*-(гидроксиметил)нитрамин **1.103** (схема 1.32) [34]. Аналитически чистый образец **1.7** получен только при перегонке в токе сухого азота.

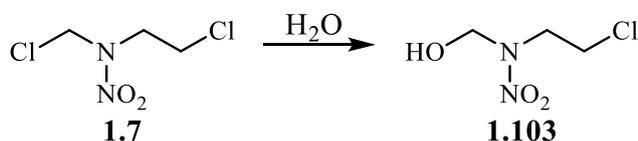


Схема 1.32

Можно полагать, что подобное поведение характерно и для других *N*-(хлорметил)нитраминов. Этот факт необходимо учитывать, как при их хранении, так и при использовании в реакциях.

1.4.2 Нуклеофильное замещение

N-(Хлорметил)нитрамины представляют значительный интерес как алкилирующие агенты из-за своей высокой химической активности в реакциях нуклеофильного замещения. Не случайно большое количество работ посвящено синтезу функциональных нитраминов, полученных взаимодействием *N*-(хлорметил)нитраминов с нуклеофильными реагентами. В этом разделе обобщены и систематизированы имеющиеся литературные данные.

1.4.2.1 Реакции с алкоголями и спиртами

Атом хлора, находящийся в α -положении к нитраминной группе, весьма подвижен и подвергается замещению в мягких условиях даже довольно слабыми нуклеофилами. Реакция этил- (**1.104**) и пропил-*N*-(хлорметил)нитрамина (**1.10**) с алкоголями натрия

завершается за 30 мин при кипячении (схема 1.33). Выходы эфиров нитраминоспиртов **1.105а-д**, однако, составляют лишь 23-36% [25].

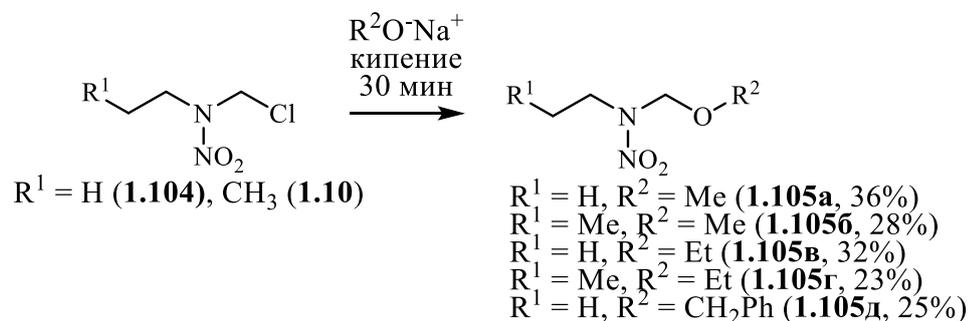


Схема 1.33

В более мягких условиях (при комнатной температуре) *N*-(хлорметил)нитрамин **1.7** реагирует за 3 ч. При этом выходы метилового (**1.106а**) и этилового (**1.106б**) эфиров составляют 70 и 47%, соответственно (схема 1.34) [34]. Отметим, что хлор в β -положении в реакцию не вступает.

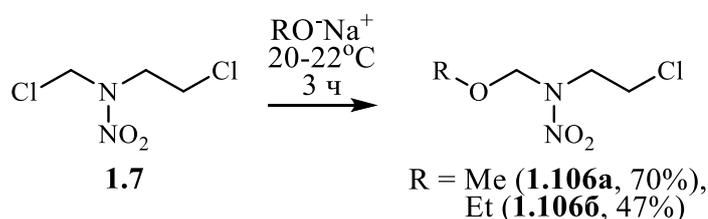


Схема 1.34

Реакционная способность *N*-(хлорметил)нитраминов такова, что они реагируют не только с алкоголями спиртов, но и с самими спиртами. Так, Horst и соавторы показали, что при кипячении 1,3-дихлор-2-нитро-2-азапропана **1.6** с динитрофторэтанолом в присутствии каталитических количеств SnCl_4 в среде ДХЭ с выходом 29% образуется эфир **1.107** [61]. Спирты, не содержащие сильных электроноакцепторных групп, реагируют с *N*-(хлорметил)нитраминами даже без катализатора. Так, оба атома хлора соединения **1.6** замещаются 2-хлорэтанолом в среде кипящего ДХЭ в течение 120 ч, давая эфир **1.108** с выходом 50%. (схема 1.35) [17].

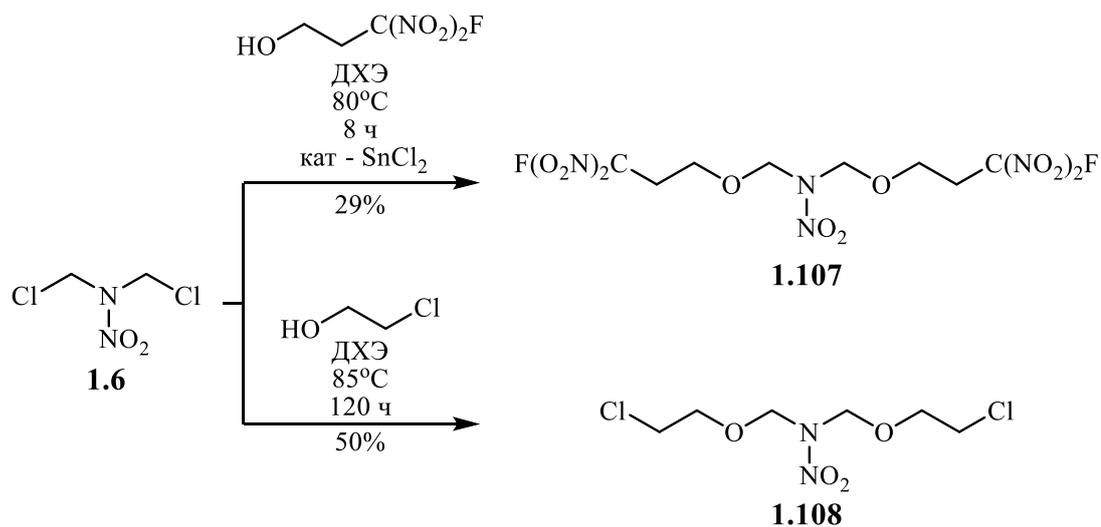


Схема 1.35

Субстрат **1.18** реагирует с 2-хлорэтанолом еще быстрее – за 72 ч. Выход эфира **1.109** при этом достигает 90% (схема 1.36) [17].

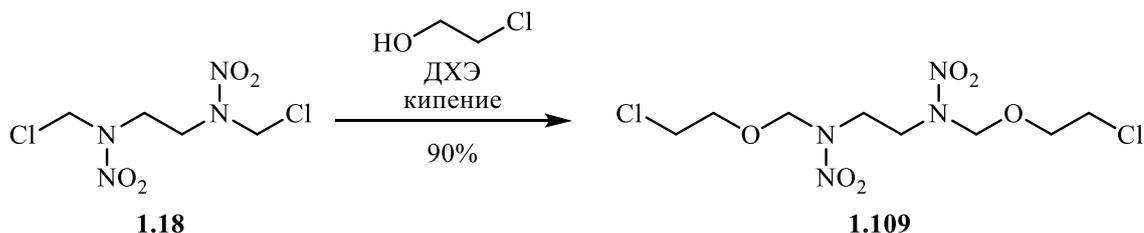


Схема 1.36

Вовлечение дихлорида **1.18** в реакцию с этиленгликолем (с добавкой глицерина) позволило синтезировать линейный полимер EDNAP, молекулярные массы которого варьировались в пределах 750-3000 г/моль (схема 1.37) [20]. Процесс проводили в отсутствие растворителя при температуре 40-60°C.

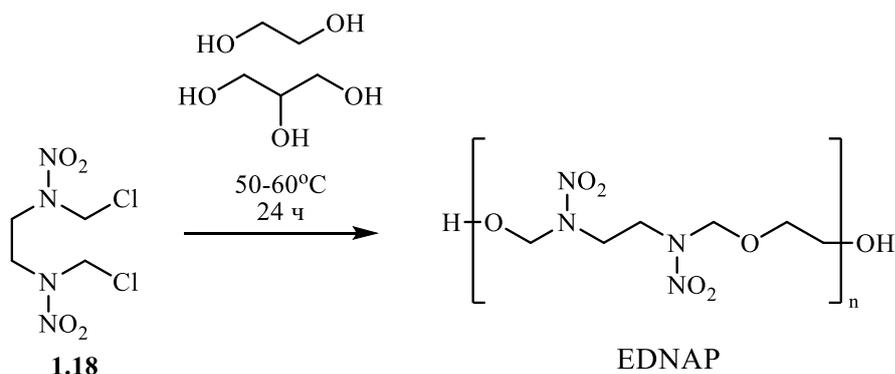


Схема 1.37

Реакция дихлорида **1.26** с этиленгликолем в присутствии полисульфидов металлов, M_2S_z ($z = 1-4$), давала линейные нитраминополиэфиры, содержащие сульфидные мостики в полимерной цепи (схема 1.38) [19]. Их молекулярная масса может варьироваться в пределах 450-120000 г/моль. Эту полимеризацию рекомендуется проводить в диоксане при 60-85°C в течении 3-6 ч.

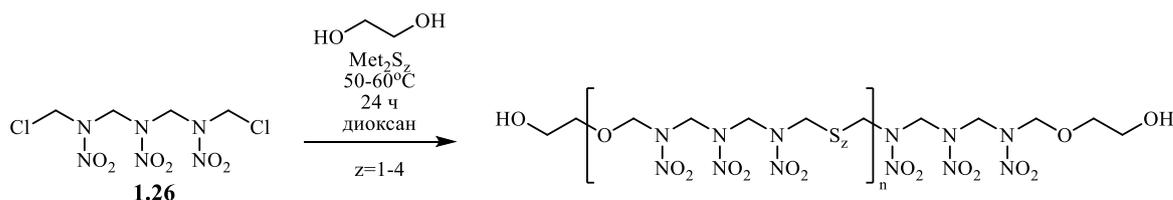


Схема 1.38

Таким образом, хлорметильные производные нитраминов демонстрируют высокую алкилирующую способность, реагируя даже с такими слабыми нуклеофилами, как спирты. Продукты реакций зачастую являются ценными промежуточными продуктами для дальнейших превращений, использование же бифункциональных соединений открывает возможности для синтеза энергоемких полимеров.

1.4.2.2. Реакции с анионными нуклеофилами

В этом разделе рассмотрены особенности реакций нуклеофильного замещения атома хлора в *N*-(хлорметил)нитраминах солями неорганических и органических соединений.

1.4.2.2.1 Реакции с солями неорганических соединений

Ряд работ по нуклеофильному замещению атома хлора в *N*-(хлорметил)нитраминах посвящен реакциям азидирования, поскольку *N*-(α -азидометил)нитраминаы представляют интерес в качестве компонентов ракетных топлив. Азидирование *N*-(хлорметил)нитраминов протекает в мягких условиях. Так, α -азидонитрамины **1.110-112** синтезированы с выходами 60-80% взаимодействием субстратов **1.1**, **1.17-18** с азидом натрия в водном ацетоне при комнатной температуре за 16-64 ч (схема 1.39) [1].

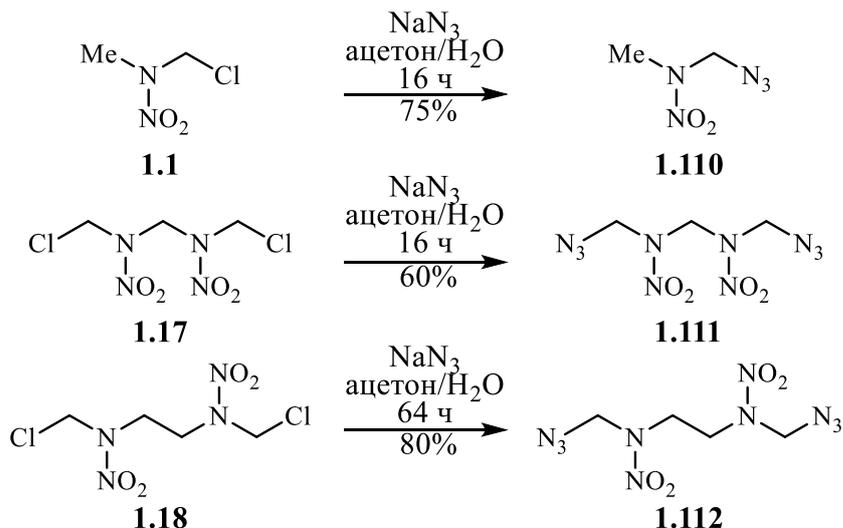


Схема 1.39

Значительное внимание уделено синтезу 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропана **1.113**, который представляет интерес как пластификатор твердых ракетных топлив (схема 1.40) [2, 3, 6, 32, 45, 46].

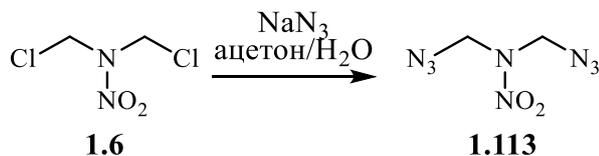


Схема 1.40

Реакция дихлорида **1.6** с NaN_3 завершается за 3 ч при комнатной температуре в водном ацетоне (таблица 1.13, строки 1, 2, 4-6). Разными авторами продукт **1.113** был выделен с выходом от 65 до 86%. При увеличении времени выдержки до 20 ч произошло падение выхода до 33% (строка 3).

Таблица 1.13. Условия процесса и выходы продукта **1.113** при реакции дихлорида **1.6** с азидом натрия.

№	Время реакции, ч	Выход 1.113 , %	Ссылка
1	3	86	[2]
2	3	83	[3]
3	20	33	[6]
4	3	65	[32]
5	3	н/д	[45]
6	3	80	[46]

Дихлорид тринитрамина **1.26** был вовлечен в процесс азидирования в аналогичных условиях, в результате чего через 20 ч с выходом 64% был выделен диазид **1.114** (схема 1.41) [6].

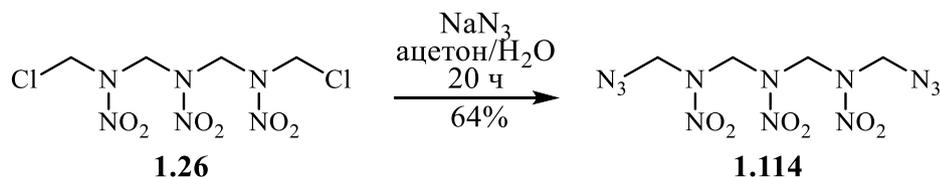


Схема 1.41

При реакции хлорметилнитрамина **1.18** с AgNO_3 в ацетонитриле при комнатной температуре атом хлора замещается на нитроксигруппу, давая динитроэфир **1.115** с выходом 91% (схема 1.42). Реакция проходит мгновенно [27].

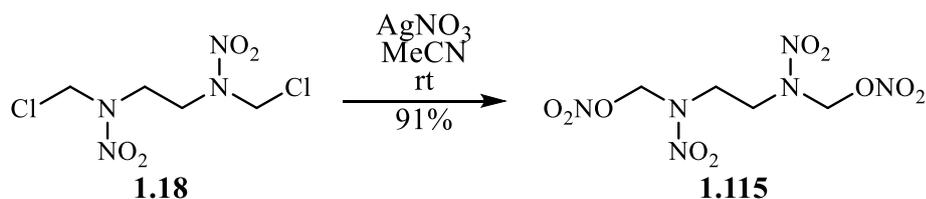


Схема 1.42

Обработка *N*-(хлорметил)нитроуретана **1.5** нитратом серебра приводит к образованию нитроэфира **1.116**. Реакционная способность **1.5** ниже, что проявляется в увеличении продолжительности времени реакции до 1.5 ч. При замене нитрата серебра на его нитрит из **5** в тех же условиях через 4 ч образуется производное **1.117** (схема 1.43) [62].

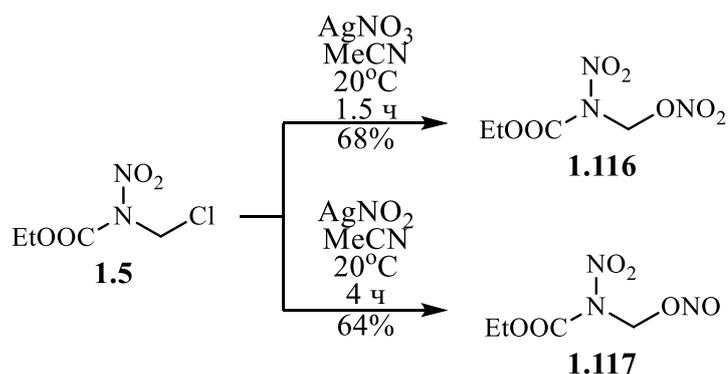


Схема 1.43

Реакция метил-*N*-(хлорметил)нитрамина **1.1** с серебряной солью *N,N*-динитрамида в эфире в течение 2 ч при комнатной температуре приводит к замещению хлора на динитрамидный фрагмент (схема 1.44) [63]. Однако продукт **1.118** неустойчив и при обработке реакционной смеси разлагается. Попытки вовлечь калиевую соль *N,N*-динитрамида в подобное превращение окончились неудачей.

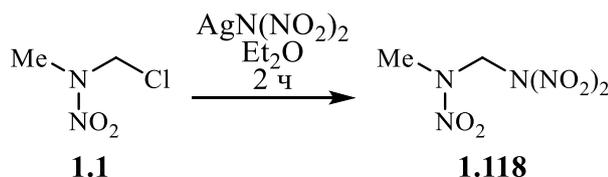


Схема 1.44

Показано, что атом хлора *N*-(хлорметил)нитроуретана **1.5** может быть замещен на другие галогены (схема 1.45) [31]. Так, при нагревании **1.5** с бромидом натрия в кипящем ацетоне через 5 ч образуется бромид **1.119** с выходом 89%. При использовании иодистого натрия реакция протекает за 40 мин уже при 20°C, и целевое иодпроизводное **1.120** было выделено с выходом 73%.

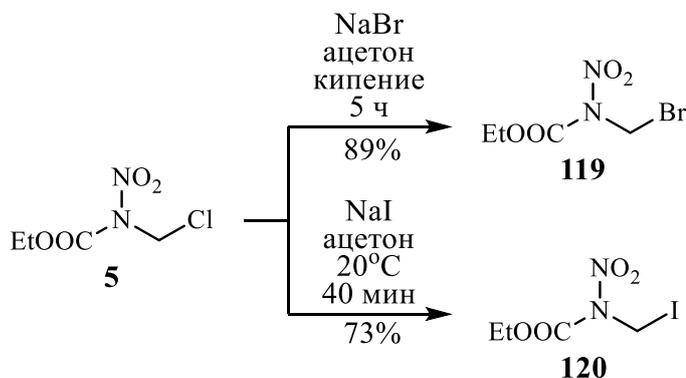


Схема 1.45

Реакция метил- (**1.1**), этил- (**1.104**) и пропил- (**1.10**) *N*-(хлорметил)нитраминов с цианатом серебра в эфире при комнатной температуре приводит к образованию *N*-(изоцианометил)нитраминов **1.121а-в** через 12 ч (схема 1.46). При использовании в качестве реагента тиоцианата серебра были получены соответствующие *N*-(изотиоцианометил)нитрамины **1.122а-в** (81-97%). По реакции с цианидом натрия были синтезированы соответствующие *N*-(цианометил)нитрамины **1.123а-в**. Процесс протекал в ацетоне в присутствии каталитических количеств иодида натрия за 3 ч. Выходы не превышали 64% [64]. Позднее соединение **1.121а** было синтезировано в аналогичных условиях, но использовалось для дальнейших превращений без выделения [29].

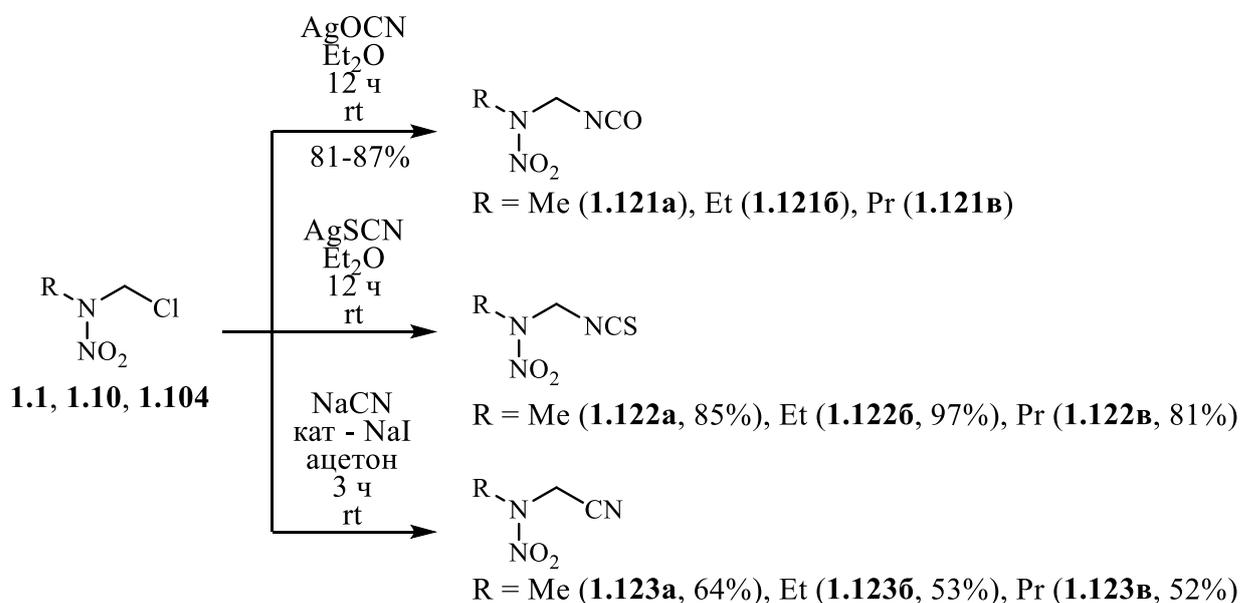


Схема 1.46

Таким образом, способность атома хлора *N*-(хлорметил)ных производных нитраминов к легкому замещению нуклеофилами открывает широкие возможности для синтеза функционализированных нитраминов. Наибольший практический интерес представляют реакции *N*-(хлорметил)нитраминов с азидом натрия, так как образующиеся *N*-(азидометил)нитрамины нашли широкое применение.

1.4.2.2.2 Реакции с солями органических соединений

1.4.2.2.2а. Реакции с органическими солями алифатических и ароматических производных

Реакция *N*-(хлорметил)нитраминов **1.2**, **1.124-126** с ацетатом серебра в хлористом метиле приводит к образованию соответствующих *N*-(ацетоксиметил)ных

производных **1.127а-г**. В случае метил-, этил- и бутил-*N*-(хлорметил)нитраминоов выходы составляют 50-70%, тогда как продукт из изопропил-*N*-(хлорметил)нитрамина образуется с выходом 22% (схема 1.47) [60].

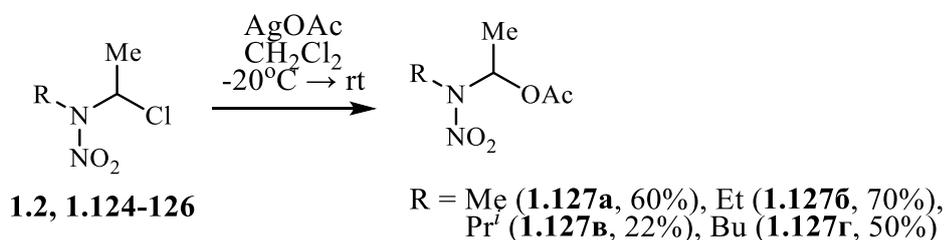


Схема 1.47

Натриевые соли малонового, моноалкилового, моноарилового эфиров и малононитрила не реагируют с *N*-алкил-*N*-(хлорметил)нитраминами **1.1**, **1.104** и **1.10**. Однако при кипячении последних в среде безводного ацетона с солью триэтилметантрикарбоксилата, целевые эфиры **1.128а-в** были получены с выходами 78-93% (схема 1.48) [37].

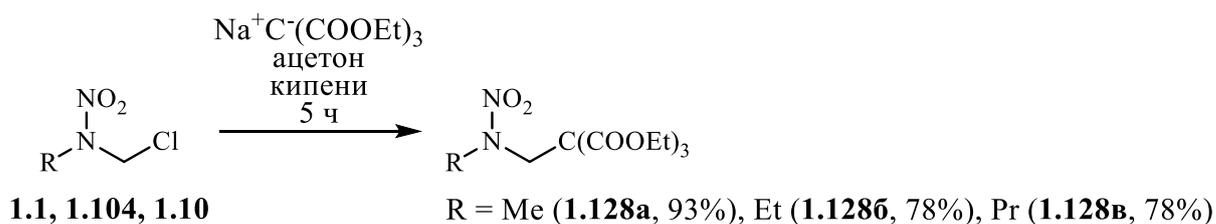


Схема 1.48

Изучены реакции *N*-(хлорметил)нитраминоов с солями гидроксиламинов. Так, при реакции натриевой соли *N*-ацетил-*N*-метилгидроксиламина **1.129** с моно- (**1.1**) и дихлоридом (**1.6**) в среде ацетонитрила при комнатной температуре были получены соответствующие *O*-замещенные производные гидроксиламина **1.130** (64%) и **1.131** (67%) (схема 1.49) [65].

Таблица 1.14. Условия процесса и выходы продуктов реакции **1.1** с диазен N-оксидом **132**.

№	Катион	Растворитель	Время, ч	Катализатор	Выход, %		
					1.133а	1.133б	1.133в
1	Ag	Et ₂ O	24	-	18	8	12
2	Me ₄ N	MeCN	96	-	43	13	20
3	Li	MeCN	48	-	-	-	-
4	K	CH ₂ Cl ₂	48	Me ₃ PhCH ₂ N ⁺ Cl ⁻	46	6	11
5	K	C ₆ H ₆	24	Crown 18	23	-	-
6	K	C ₆ H ₆	24	Полиэтиленгликоль	17	15	17

Кипячением калиевой соли метилнитрозогидроксиламина **1.134**, являющейся амбидентным нуклеофилом, с дихлоридом тринитрамина **1.26** в смеси ацетон-метанол с выходом 13% получено *O*-гидроксиламинное производное **1.135** (схема 1.51) [44]. Низкий выход, вероятно, обусловлен побочными процессами.

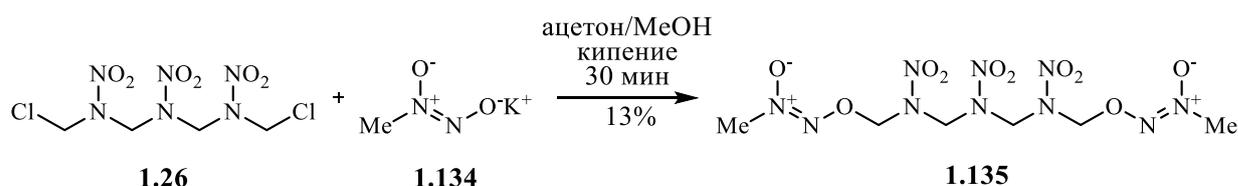


Схема 1.51

Описано только два примера реакций *N*-(хлорметил)нитрамина с солями нитроалканов. Так, нитрамин **1.136** получен при реакции хлорметильного производного **1.1** с калиевой солью нитроформа в ацетоне с выходом 30% (схема 1.52) [67].

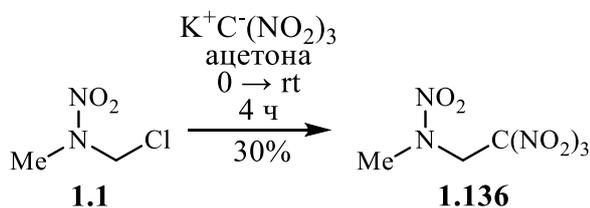


Схема 1.52

Попытки алкилирования соли динитрометилдiazеноксида **1.137** соединением **1.1** окончились неудачей. Однако когда в реакцию вводили diazenоксид **1.138**, содержащий фуразановый фрагмент, целевое соединение **1.139** удалось выделить с выходом 5% (схема 1.53) [68].

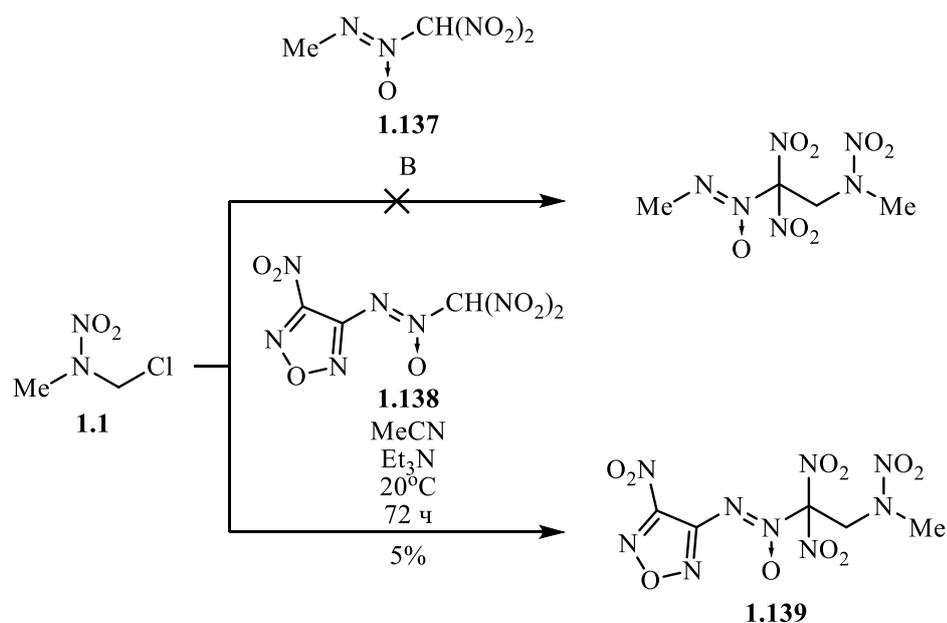


Схема 1.53

Ряд публикаций посвящен алкилированию *N*-(хлорметил)нитраминами солей ароматических производных. При кипячении в ацетоне бензоата натрия и хлорметилнитраминами **1.1**, **1.10** и **1.104** были получены эфиры **1.140а-в** (71-72%). В случае с натриевой солью бензолсульфиновой кислоты образовывались не эфиры, а сульфонильные производные **1.141а-в** с выходами 48-69% (схема 1.54) [37].

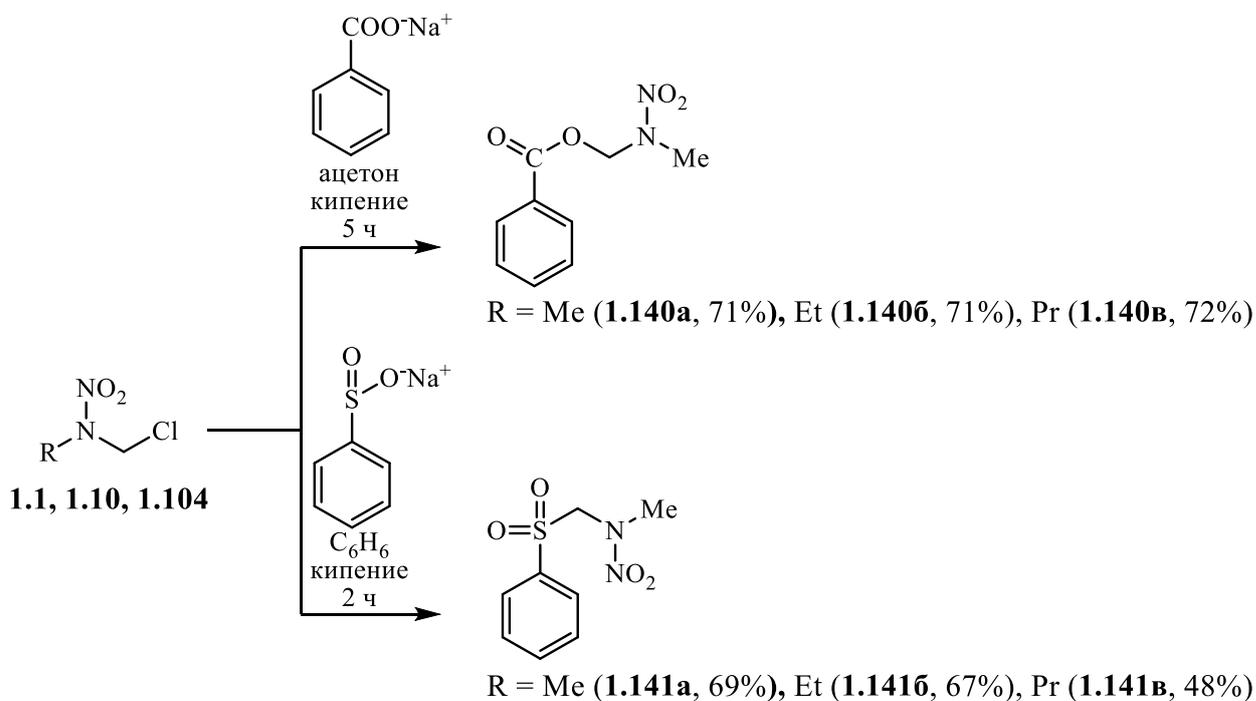


Схема 1.54

Реакция *N*-(хлорметил)нитрамина **1.1** с фенолом протекает в ацетоне при 40-50°C в присутствии карбоната калия с образованием эфира **1.142** с выходом 50%. Аналогичным образом реагируют с хлоридом **1.1** 2-нафтол, *n*-нитрофенол и *o*-крезол, давая соответствующие простые эфиры **1.143-145**, выходы которых, однако, не превышают 30% (схема 1.55) [69].

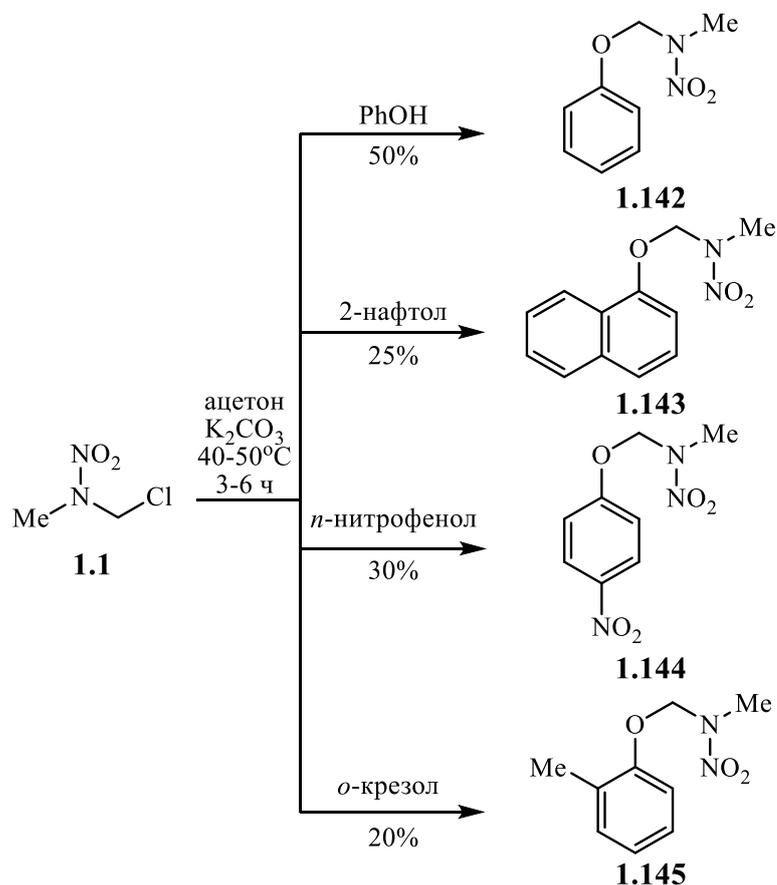


Схема 1.55

Алкилирование солей толуолсульфида **1.146** *N*-(галоидметил)нитроуретанами **1.5**, **1.11** и **1.120** сопровождается помимо образования целевого продукта *N*-алкилирования **1.147а**, образованием побочных соединений **1.147б,в** (схема 1.56) [62]. На соотношение продуктов оказывает влияние как природа галогена в нитроуретане, так и характер противоиона сульфида (таблица 1.15).

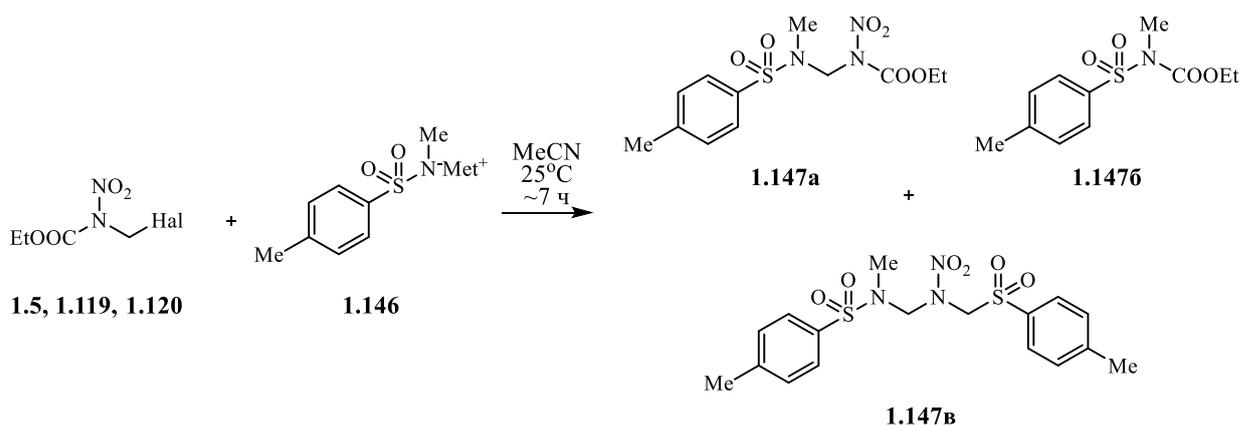


Схема 1.56

Таблица 1.15. Условия процесса и выходы продуктов реакции *N*-(галоидметил)нитроуретанов **1.5**, **1.119**, **1.120** с солями толуолсульфамида **1.146**.

Субстрат	Галоген	Противоион в 1.146	Выход, %		
			1.147a	1.147b	1.147c
1.5	Cl	Na	11	49	23
1.5	Cl	Ag	37	24	17
1.119	Br	Na	19	39	20
1.119	Br	Ag	62	-	-
1.120	I	Na	-	31	58
1.120	I	Ag	49	-	-

В то же время *N*-нитро-*n*-толуолсульфамид **1.148** реагирует с *N*-(хлорметил)нитроуретаном **5** с образованием исключительно продукта *N*-алкилирования **1.149** с выходом 41%. Такое же поведение свойственно для *N*-(хлорметил)-*N*-нитрометансульфамида **1.4**, причем выход *N*-алкилированного продукта **1.150** в этом случае достигает 56% (схема 1.57) [62].

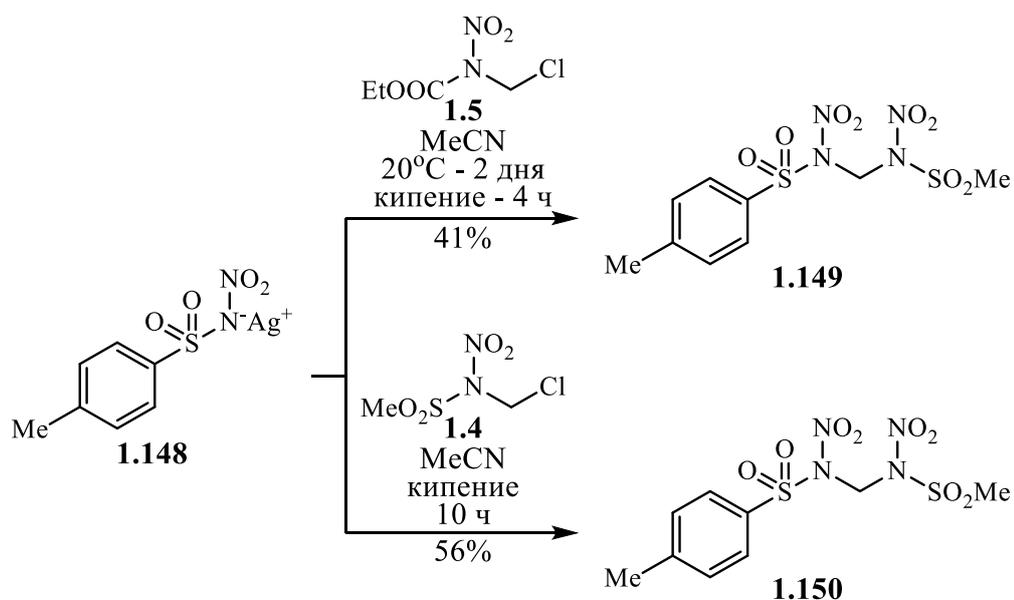


Схема 1.57

Таким образом, реакции *N*-(хлорметил)нитраминов с солями органических соединений позволяют получать разнообразные продукты, что представляет как научный, так и практический интерес.

1.4.2.2.2б. Реакции с солями нитраминов

Реакция *N*-(хлорметил)нитраминов с солями *N*-нитраминов может быть использована для введения в молекулу дополнительных нитраминогрупп, что используется для улучшения энергетических характеристик целевых соединений. Более того, этот процесс представляет и научный интерес, так как анионы первичных нитраминов амбидентны, что отражается на их реакционной способности. Как показано на схеме 1.58 нитраминный фрагмент может алкилироваться как по атому азота аминогруппы, так и по атому кислорода нитрогруппы. В первом случае образуются *N*-изомеры, *N*-*R*-*N*-алкилнитрамины (**а**), а во втором - *O*-изомеры, (*E*)- или (*Z*)-1-алкокси-2-*R*-дiazен-1-оксиды (**б**) [7].

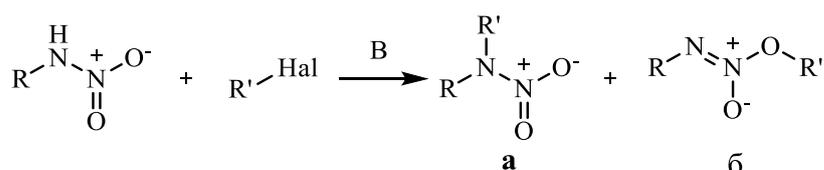


Схема 1.58

Результат процесса зависит как от природы первичного нитрамина и алкилирующего реагента, так и от условий реакции. Так, например, генерация *O*-изомеров фиксировалась при использовании катионов тяжелых металлов [70]. Стоит отметить, что образующиеся диазеноксиды обычно имеют низкую стабильность, и часто разлагаются в реакционной смеси.

Первое обстоятельное исследование реакционной способности моно- и ди-*N*-(хлорметил)-нитрамино в реакциях с солями различных нитрамино было проведено Denkstein и Kaderabek [71]. Ими показано, что метил-*N*-(хлорметил)нитрамин **1.1** реагировал с аммонийными солями метилнитрамина **1.151a** и *N*-нитроуретана **1.152** при комнатной температуре в среде ацетона за 2 и 1 ч соответственно. При этом были выделены лишь продукты *N*-алкилирования **1.154** и **1.155** с выходами 27 и 78% (схема 1.59). Столь малый выход **1.154** авторы объясняют трудностями при его очистке. Реакция **1.1** с динатриевой солью *N,N'*-этилендининитрамина **1.153** в среде ДМФА при 120-130°C давая *N,N'*-изомер **1.156** с выходом 25%. Предполагалось, что невысокий выход обусловлен побочными реакциями, которые, однако, не были исследованы.

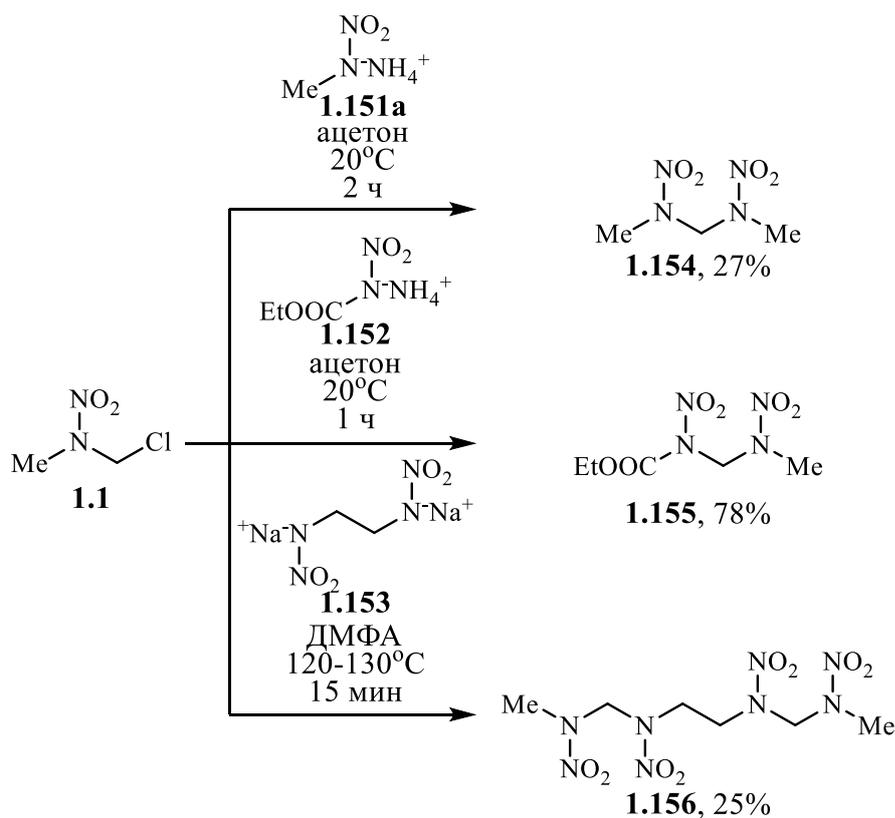


Схема 1.59

В свою очередь, хлорметильное соединение **1.25** алкилирует аммонийную и калиевую соли метилнитрамина **1.151a,б**; выделен также был лишь продукт N-алкилирования. При этом тетранитрамин **1.157** образуется с выходом 44% (схема 1.60).

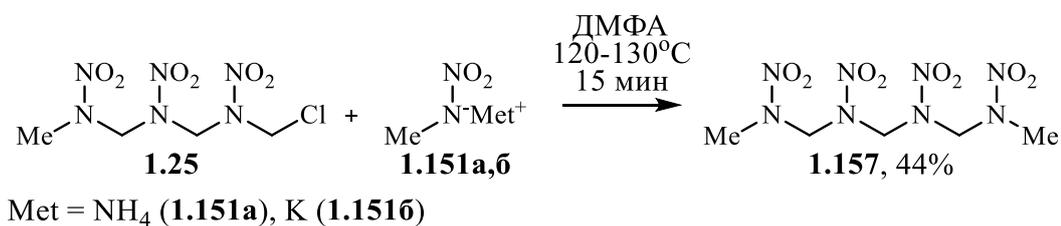


Схема 1.60

В то же время, реакция *N,N'*-ди(хлорметил)ьных моно- (**1.6**), ди- (**1.18**), три- (**1.26**) и тетранитраминов (**1.30**) с калиевой солью метилнитрамина **1.151б** в среде ДМФА при 120-130°C приводит к образованию *N,N'*-ди(метилнитраминометил) производных **1.156-159**, содержащих от трех до шести нитраминогрупп (схема 1.61). Выходы этих продуктов невысоки (15-29%).

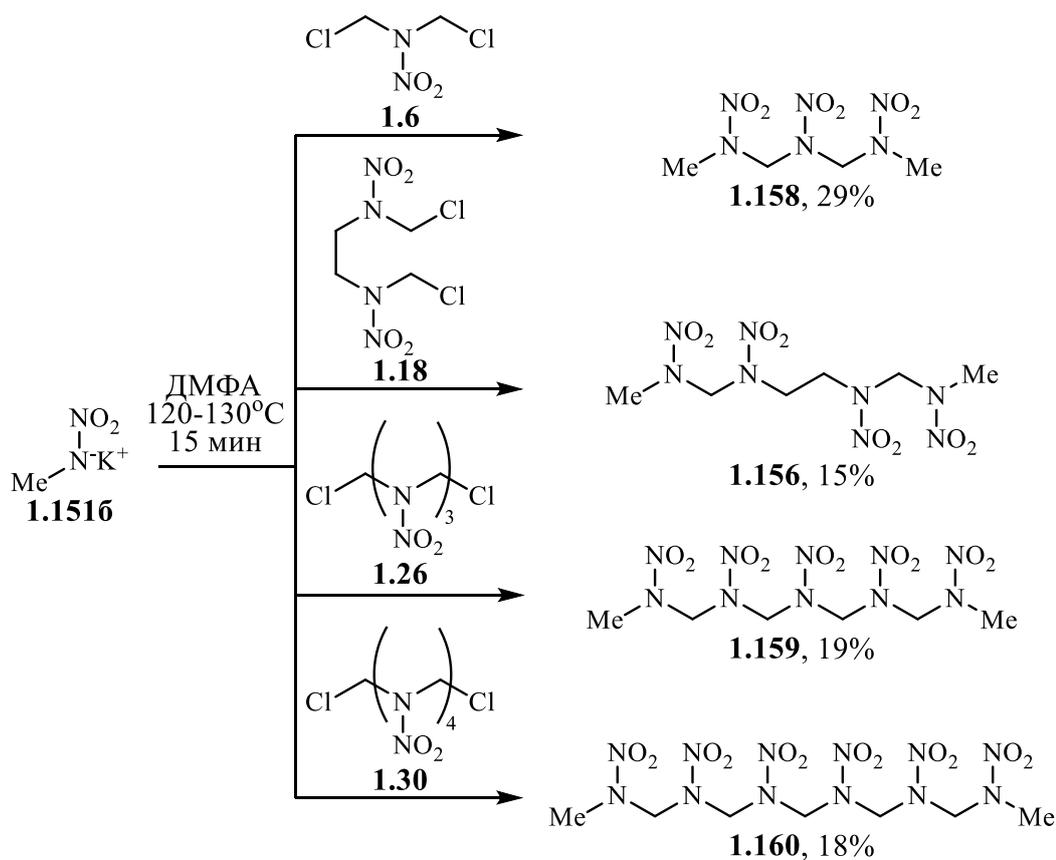


Схема 1.61

При реакции дихлорметильного производного этилендинитрамина **1.18** с аммонийной солью *N*-нитроуретана **1.152** в ацетоне при 20°C было получено *N,N'*-ди(этоксикарбонил)ьное соединение **1.161** с выходом 81%, (схема 1.62).

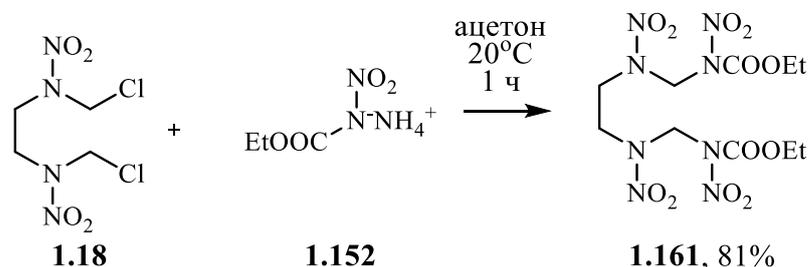


Схема 1.62

Авторами также показано, что алкилирование динатриевой соли *N,N'*-метилендинитрамина **1.162** метил-*N*-(хлорметил)нитраминам **1.1** как в среде ацетона, так и в ДМФА, сопровождается образованием двух продуктов – тринитрамина **1.158** и тетранитрамина **1.157** (схема 1.63). Разделение продуктов не производилось, однако, основываясь на методе бумажной хроматографии, авторы заявляют о преимущественном образовании первого.

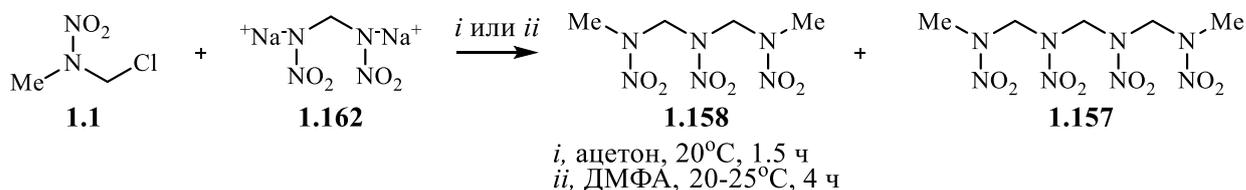


Схема 1.63

Использование бифункциональных субстратов в реакциях *N*-(хлорметил)нитраминам и солей нитраминам позволяет синтезировать нитраминополимеры. Так, например, запатентован способ синтеза нитраминополимера **1.164** основанный на алкилировании динатриевой соли тринитрамина **1.163** *N,N'*-ди(хлорметил)нитраминам **1.26** в растворе ацетона (схема 1.64) [72].

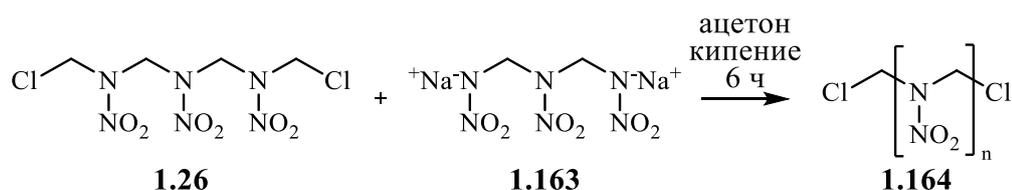


Схема 1.64

Показано, что при взаимодействии серебряных солей нитроуретана **1.165** и метилнитрамина **1.166** с интернальными дихлорметилнитраминами **1.19** и **1.20** образуется *N,N*-диалкилтетранитрамин **1.167** (схема 1.65) [41]. В первом случае продукт получен с выходом 30% при перемешивании в среде ацетонитрила при комнатной температуре. Детали второй реакции не раскрываются.

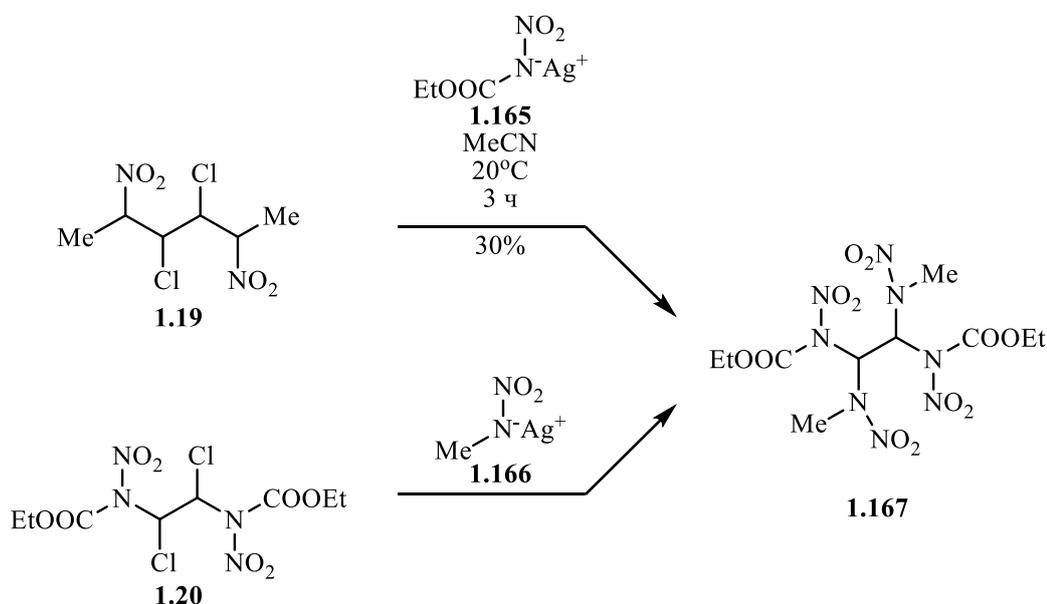


Схема 1.65

Изучено алкилирование нитраминогидроксиламинов хлорметильными производными нитраминов [73]. Серебряная соль гидроксиламина **1.168a** реагирует с *N*-метил-*N*-(хлорметил)нитраминоном **1.1** в ацетонитриле при 20°C с образованием трех изомеров – *N*-изомера **1.169** и двух *O*-изомеров, которые являются результатом замещения по нитрогруппе гидроксиламинного фрагмента – **1.170a** (*транс*-изомер) и **1.170b** (*цис*-изомер) (схема 1.66). Суммарный выход составляет 54%, при этом доля **1.170b** составляет только 8%, а преобладает *транс*-изомер **1.170a** (соотношение **1.170a** : **1.170b** ~12:1).

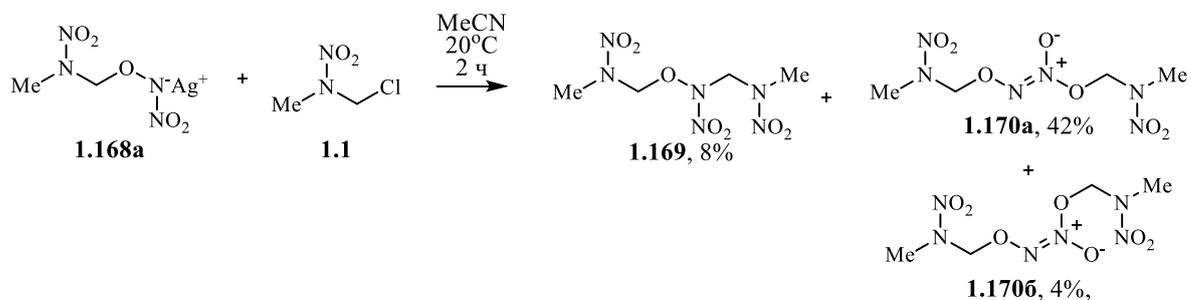


Схема 1.66

В аналогичных условиях при взаимодействии соли **1.171a** с хлоридом **1.1** выделено два изомера – *N*- и *транс-O*-изомер (**1.172** и **1.173** соответственно) с суммарным выходом 83% и соотношением ~1:9 (схема 1.67).

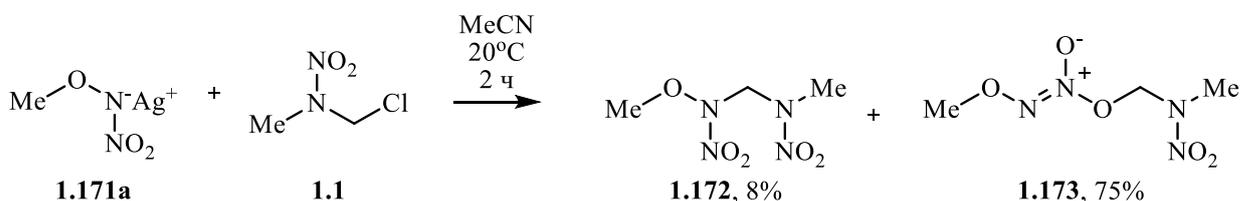


Схема 1.67

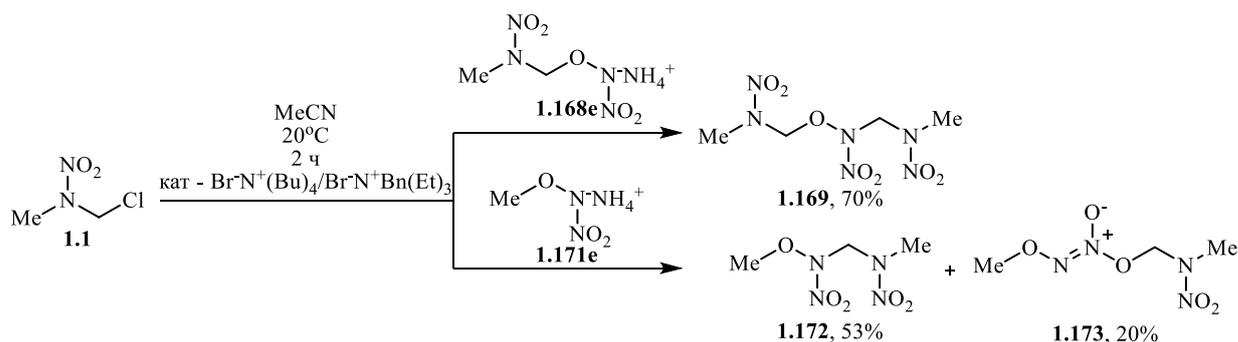
Замена катиона серебра на катионы щелочных и щелочноземельных металлов меняет направление обеих реакций, давая лишь *N*-продукты. Реакции при этом проводили в ДМСО из-за низкой растворимости солей в иных растворителях. Выходы продукта **1.169** составляли 34-65%, а **1.172** - 32-61% (таблица 1.16). Авторы отмечают, что субстрат **1.1** частично реагировал с растворителем.

Таблица 1.16. Условия процесса и выходы продуктов реакции метил-*N*-(хлорметил)нитрамина **1.1** с щелочными и щелочноземельными солями *N*-нитраминогидроксиламинов **1.168б-е** и **1.171б-е** в ДМСО при 20°C.

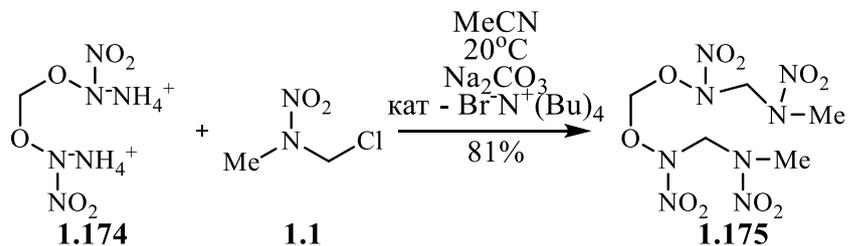
№	Субстрат	Катион	Время реакции, ч	Продукт	Выход, %
1	1.168б	Li	0.3	1.169	34
2	1.168в	Na	1		59
3	1.168г	K	1		40
4	1.168д	Mg	1		65
5	1.168е	NH ₄	-		-
6	1.171б	Li	0.5	1.172	42
7	1.171в	Na	0.5		55
8	1.171г	K	1		32
9	1.171д	Mg	0.5		61
10	1.171е	NH ₄	4		42

Для устранения указанной проблемы реакцию осуществили в ацетонитриле в условиях межфазного катализа. Так, аммонийная соль **1.168е** алкилировании хлоридом **1.1** *N*-алкил-*N*-нитраминогидроксиламин **1.169** в присутствии тетрабутиламмоний или триэтилбензиламмоний бромида, давая продукт **1.169** с 70% выходом. В аналогичных

условиях реакция **1.171e** с **1.1** привела к образованию двух изомеров, *N*-аклилнитрамина **1.172** и диазеноксида **1.173** с выходами 53 и 20%, соответственно (схема 1.68).



При межфазном катализе реакция диаммонийной соли ди(нитраминогидроксиламина) **1.174** с *N*-(хлорметил)нитрамином **1.1** дает продукт **1.175**, дважды *N,N'*-дизамещенной по атомам азота *N*-нитрогидроксиламиногрупп (схема 1.69). Здесь следует использовать добавку карбонат натрия, в отсутствие которого выход **1.175** снижался с 81 до 25%. Снижение выхода, вероятно, связано с разрушением реактантов при увеличении кислотности среды, происходившем в ходе реакции.



Аммонийные соли нитраминогидроксиламинов **1.168e** и **1.171e** алкилируются дихлоридом **1.6** в условиях межфазного катализа в ацетонитриле с количественным выходом (схема 1.70). В результате образуются продукты **1.176** и **1.177**, как результат реакции по кислороду нитрогруппы гидроксиламинного фрагмента.

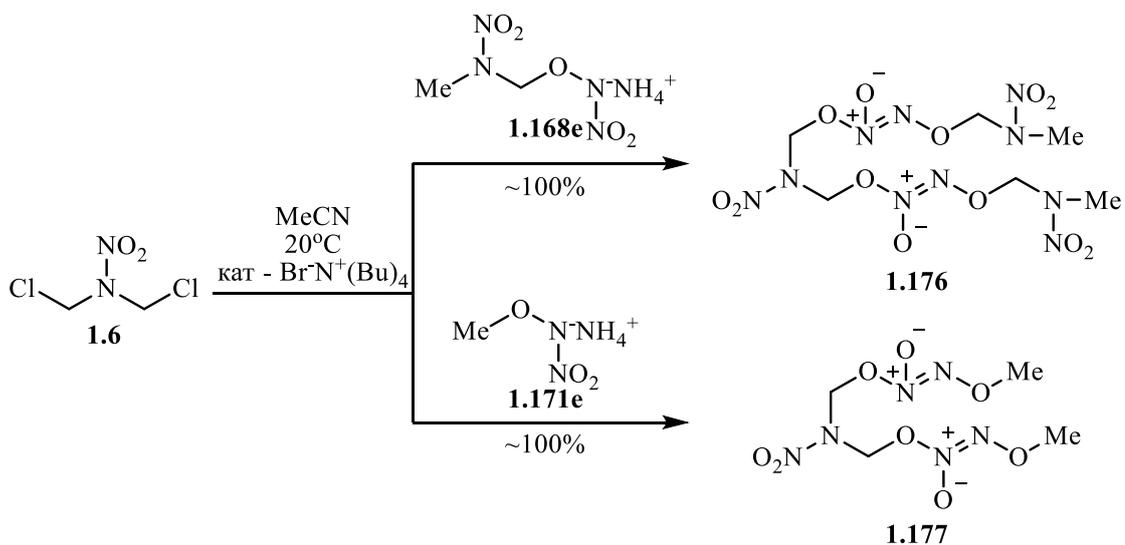


Схема 1.70

Реакция калиевой соли динитрогуанидина **1.178** с дихлорметилнитрамино **1.6** при катализе краун-эфиром приводит к образованию исключительно *N,N'*-диалкилпроизводного **1.179** с выходом 80% (схема 1.71) [33, 74].

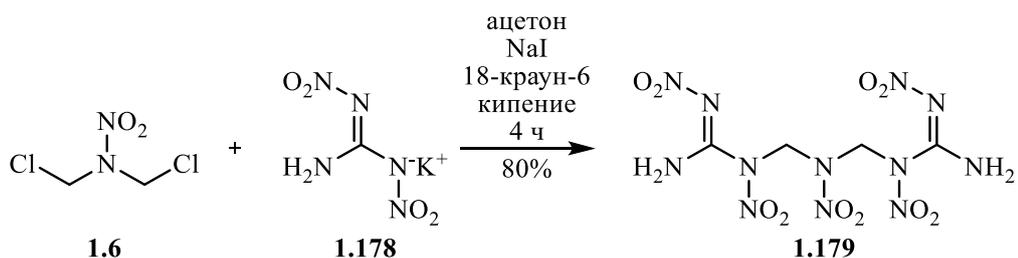


Схема 1.71

Триэтиламмонийная соль нитрогуанидина **1.180** в ходе реакции алкилирования хлоридом **1.1** претерпевает отщепление этилендинитраминового и метиленового фрагментов, в результате чего с выходом 80% образуется мононитраминогуанидин **1.181**, замещенный по атому азота (схема 1.72) [75].

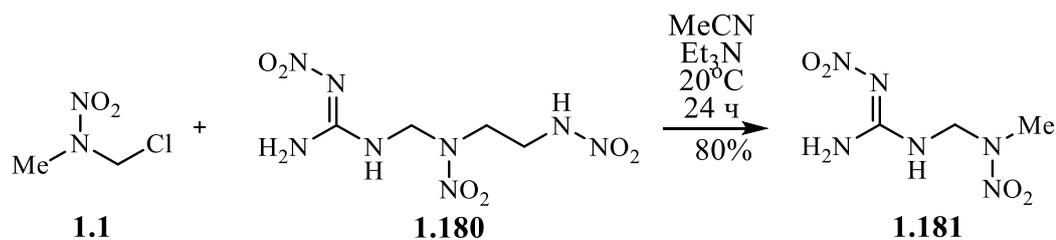


Схема 1.72

Таким образом, взаимодействие *N*-(хлорметил)нитраминов с солями нитраминов, обладающих амбидентной природой, может сопровождаться образованием продуктов *N*- и *O*-алкилирования. Показано, что на селективность алкилирования можно повлиять изменением условий реакций (замена катиона металла, растворителя, использование межфазного катализа). Многие из синтезированных *N*-алкилнитраминов представляют практический интерес.

1.4.2.3. Реакции с гетероциклическими соединениями

Опубликован ряд работ по использованию *N*-(хлорметил)нитраминов для модификации гетероциклических соединений. Интерес к этим исследованиям обусловлен возможностью конструирования новых перспективных энергоемких соединений, включающих различных комбинации гетероциклических и нитраминных фрагментов.

Большинство описанных реакций представляют собой нуклеофильное замещение атома хлора *N*-(хлорметил)нитраминов анионами гетероциклических соединений и протекают с введением сохраненного гетероциклического фрагмента в образующуюся молекулу. Однако, нагревание хлорметильных производных нитраминов **1.1**, **1.18**, **1.23** в ацетоне или дихлорэтано с 2-замещенными оксиранами **1.182-186** в присутствии каталитических количеств серной кислоты, хлорида цинка или эфирата трехфтористого бора, приводит к раскрытию эпоксидного цикла. В результате этой реакции образуются простые эфиры **1.187-194** с выходами от 80 до 100% (схема 1.73, таблица 1.17). [76].

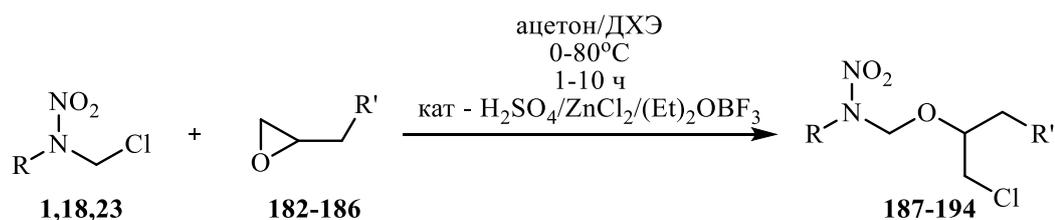
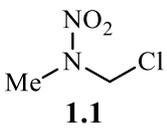
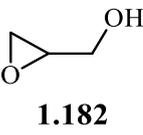
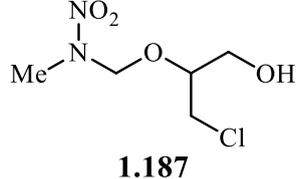
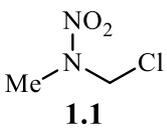
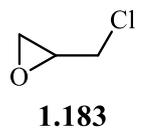
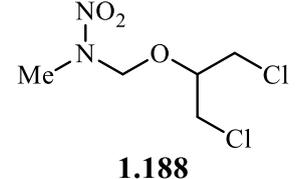
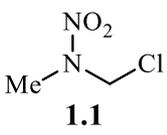
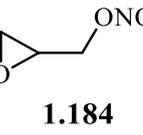
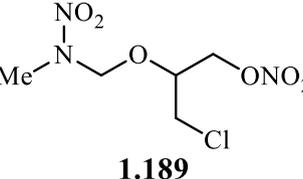
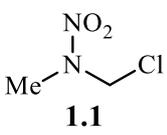
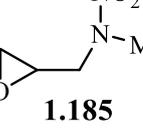
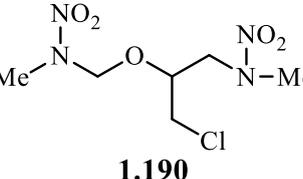
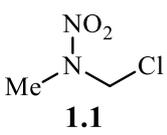
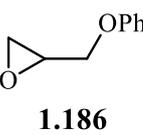
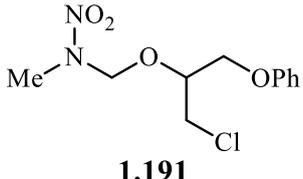
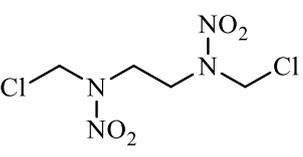
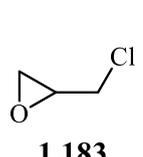
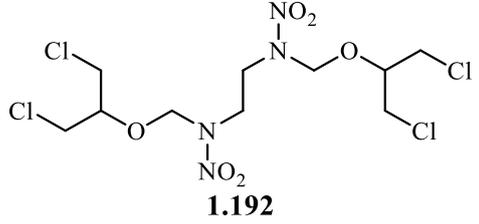
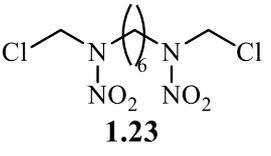
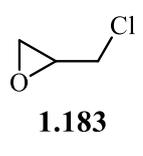
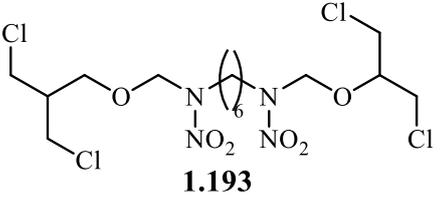
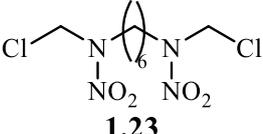
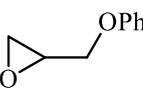
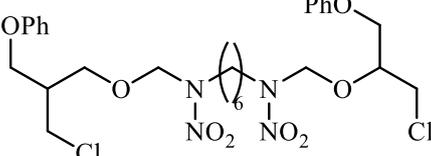


Схема 1.72

Таблица 1.17. Условия и выходы продуктов реакции *N*-(хлорметил)нитраминов **1.1**, **1.18**, **1.23** с оксиранами **1.182-186**.

№	<i>N</i> -(хлорметил)- нитрамин	Оксиран	Продукт	Выход, %
1	 1.1	 1.182	 1.187	90
2	 1.1	 1.183	 1.188	96
3	 1.1	 1.184	 1.189	96
4	 1.1	 1.185	 1.190	80
5	 1.1	 1.186	 1.191	91
6	 1.18	 1.183	 1.192	95
7	 1.23	 1.183	 1.193	100

№	<i>N</i> -(хлорметил)- нитрамин	Оксиран	Продукт	Выход, %
8	 1.23	 1.186	 1.194	95

Известен единственный пример реакции *N*-(бромметил)нитрамина с диазиридином. Так, диазиридин **1.195** взаимодействует с *N*-(бромметил)нитрамином **1.196** в присутствии карбоната калия в ацетонитриле с образованием продукта замещения по одному атому азота цикла (схема 1.73) [77]. Выход продукта **1.197** при этом составил 43%.

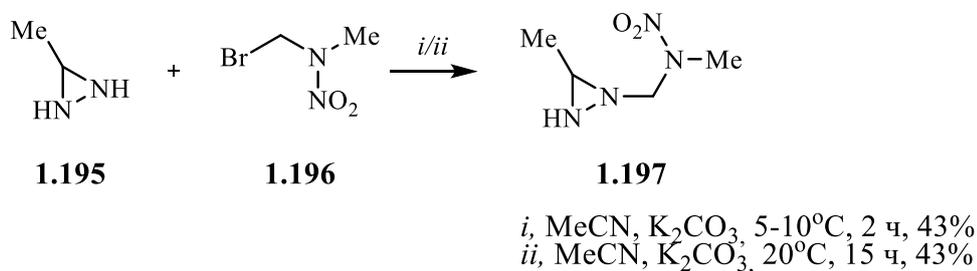


Схема 1.73

Нагревание натриевой соли *N*-гидроксиизоиндолиндина **1.198** с монохлоридом **1.1** в среде ДМФА в течении 3 ч дает *O*-алкил производное **1.199** с выходом 93% (схема 1.74) [78].

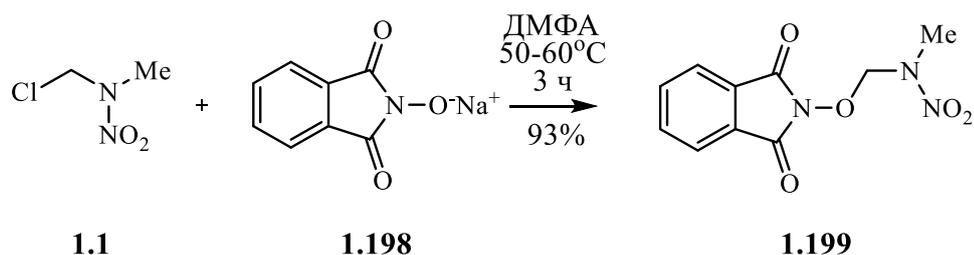


Схема 1.74

Кипячение *N*-алкил-*N*-(хлорметил)нитраминов (**1.1**), (**1.10**) или (**1.104**) с натриевыми солями фталимида **1.200** или сахарина **1.201** в ацетоне в течение 5 ч приводит к образованию продуктов *N*-алкилирования **1.202а-в** и **1.203а-в** с выходами 58-71% и 64-70%, соответственно (схема 1.75) [37].

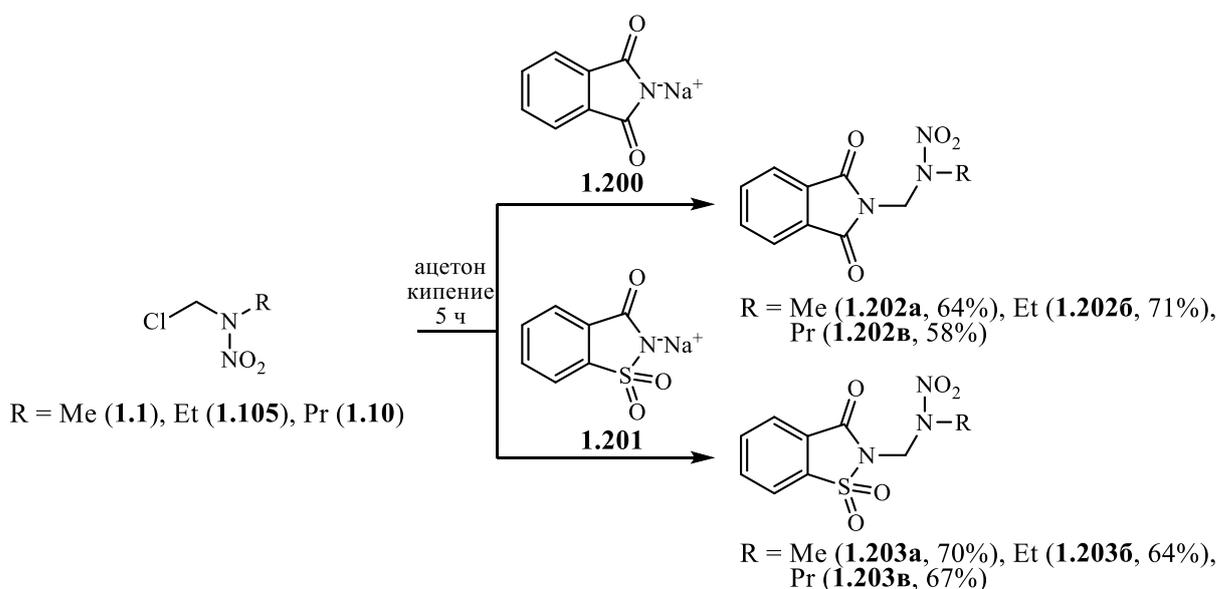


Схема 1.75

При реакции калиевой соли 3-нитрамино-4-нитрофуразана **1.204** с *N*-(хлорметил)нитрамино **1.1** в ацетоне при комнатной температуре образуется *N*-алкилированный продукт **1.205**, выделенный с выходом 47% (схема 1.76). Алкилирование того же нитраминофуразана **1.204** дихлоридом **1.6** приводит к тринитрамину **1.206**, содержащему два нитрофуразановых фрагмента. Выход продукта **1.206**, однако, ниже 30% [79].

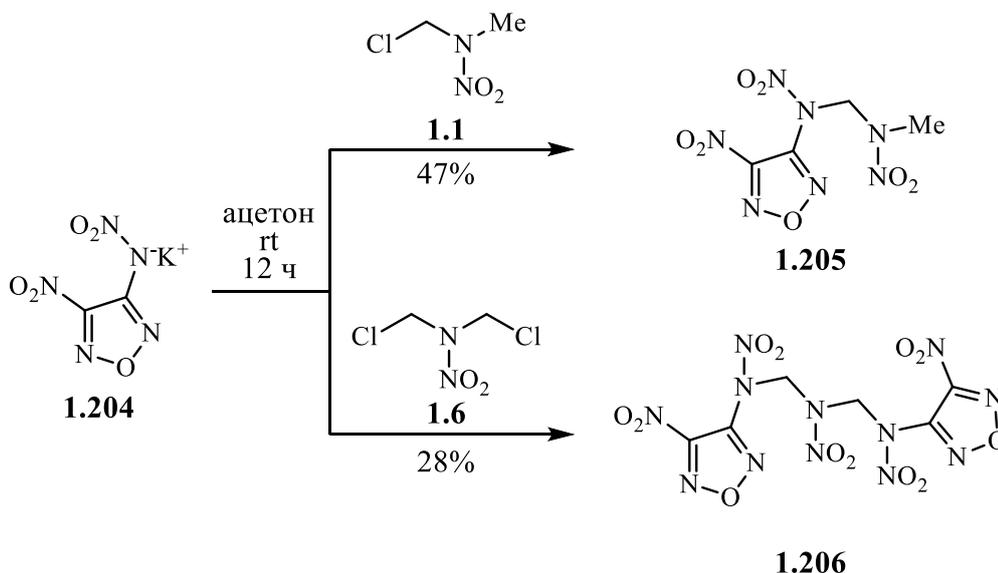


Схема 1.80

Реакции алкилирования атома азота азолов *N*-(хлорметил)нитраминами широко используются для синтеза энергоемких соединений.

Изучено алкилирование анионов нитропиразолов метил-*N*-(хлорметил)нитрамином **1.1** (схема 1.81, таблица 1.18). Из калиевых солей нитропиразолов **1.207а,д** получены ожидаемые продукты **1.208а,д** с выходами 85 и 88%, соответственно. Из реакции с участием 3,4-динитропиразола **1.207б** 1-алкил-3,4-динитропиразол **1.208б** выделен с выходом лишь 3%, параллельно с выходом 14% образовывался продукт **1.208в**, включающий два пиразольных цикла. Этот побочный продукт получен замещением одной нитрогруппы пиразольного цикла исходной солью пиразола. Специфичное поведение наблюдается также и в случае с тринитропиразолом **1.207в**. Здесь, нитрогруппа в С5-положении подвергается замещению на хлор, давая 1-алкил-3,4-динитро-5-хлорпиразол **1.208г** с выходом 18%. Подобный процесс был ранее описан группой Далингера [80].

Нагревание солей 2,4- (**1.209а**) и 4,5- (**1.209б**) динитроимидазолов с метил-*N*-(хлорметил)нитрамином **1.1** дает ожидаемые продукты моно-*N*-алкилирования имидазольного кольца **1.210а,б** с выходами 59 и 85% [53].

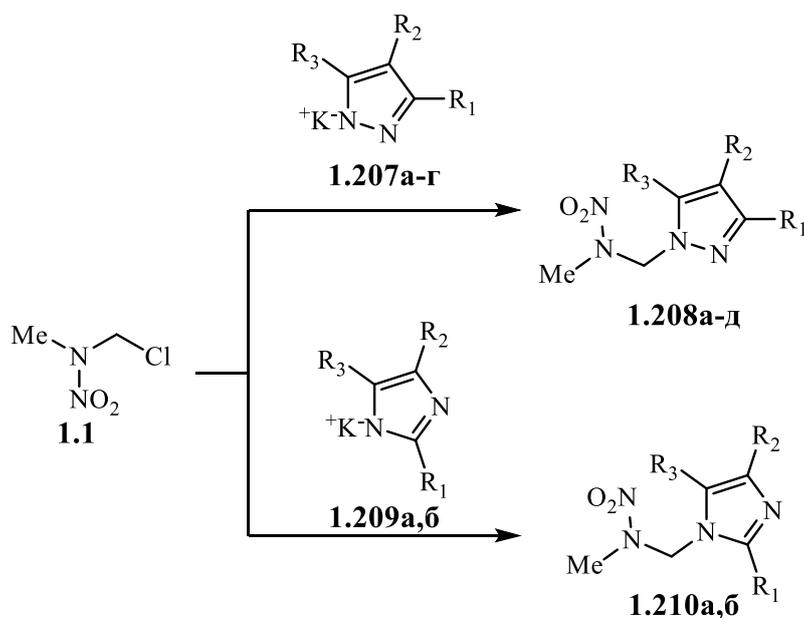
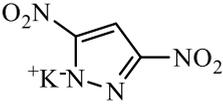
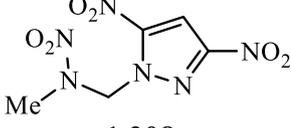
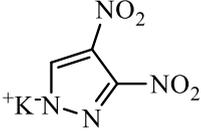
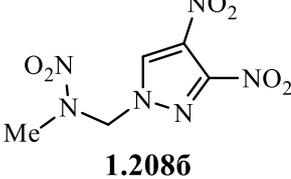
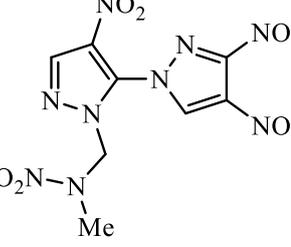
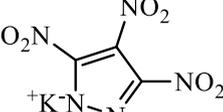
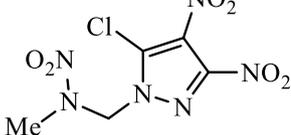
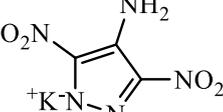
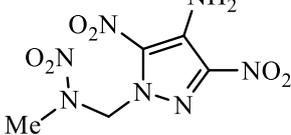
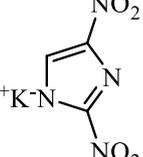
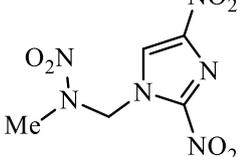
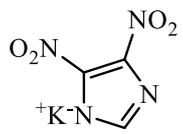
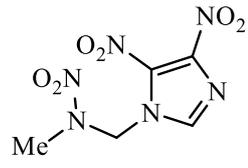


Схема 1.81

Таблица 1.18. Условия процесса и выходы продуктов реакции метил-N-(хлорметил)нитраминоном **1.1** с анионами нитропиразолов **1.207а-в** и нитроимидазолов **1.209а,б**

Нитроазол	Условия реакции	Продукт	Выход, %
 <p>1.207а</p>	Ацетон, NaBr, rt, 14 ч	 <p>1.208а</p>	85
 <p>1.207б</p>	MeCN, rt, 2 дня	 <p>1.208б</p> <p>+</p>  <p>1.208в</p>	1.208б: 3 1.208в: 14
 <p>1.207в</p>	MeCN, 56°C, 2 дня	 <p>1.208г</p>	18
 <p>1.207г</p>	Ацетон, rt, 12 ч	 <p>1.208д</p>	88
 <p>1.209а</p>	Ацетон, 50°C, 12 ч	 <p>1.210а</p>	59

Нитроазол	Условия реакции	Продукт	Выход, %
 1.2096	MeCN, 50°C, 12 ч	 1.2106	85

Похожую реакционную способность с солями нитропиразолов **1.207а-ж** проявляет дихлорид **1.6** (схема 1.82, таблица 1.19) [14, 15]. Так, с калиевой солью 3,4-динитропиразола **1.207б** помимо ожидаемого сшитого продукта **1.211б**, фиксируется образование побочных продуктов, включающих три (**1.211в**) и четыре (**1.211г**) пиразольных цикла. Взаимодействие этого же дихлорида с калиевой и аммонийной солями тринитропиразола **1.207в,д** приводит к замещению нитрогруппы в обоих С5-положениях пиразольных циклов атомом хлора (соединение **1.211д**). При алкилировании солей 3,4-динитро- (**1.207а**), 3,5-динитро-4-амино- (**1.207г,е**), 4-нитро- (**1.207ё**), 3,5-динитро-4-хлор- (**1.207ж**) пиразолов тем же дихлоридом выделены ожидаемые сшитые нитропиразолы **1.211а,е,ё,ж**. Реакция 2,4- (**1.209а**) и 4,5- (**1.209б**) динитроимидазолов с дихлорметилнитрамом **1.6** приводит к образованию желаемых сшитых нитроимидазолов **1.212а,б** [15].

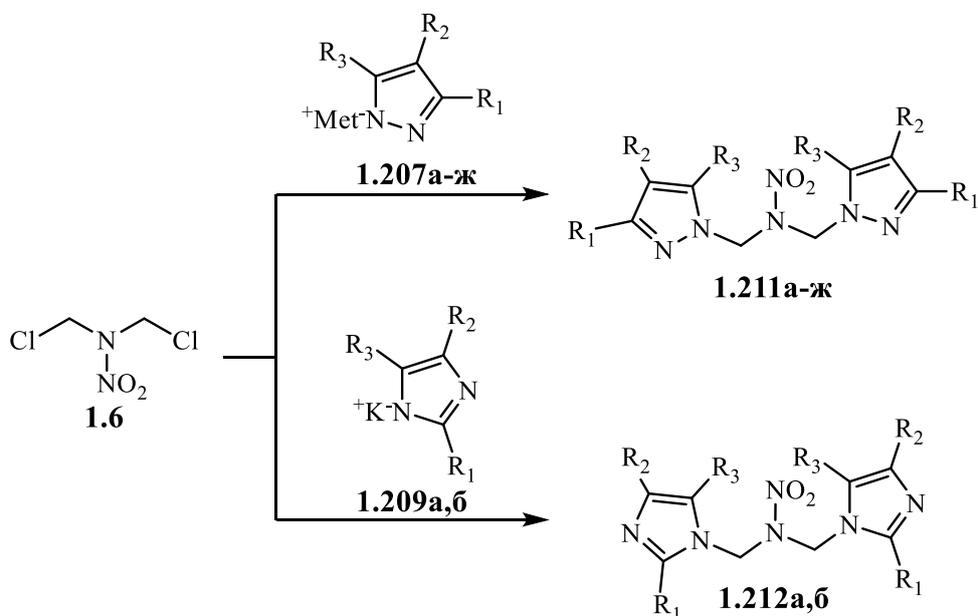
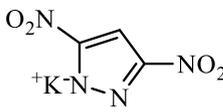
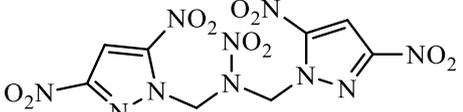
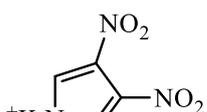
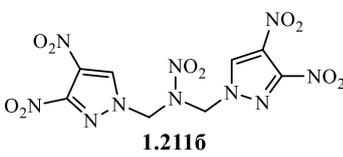
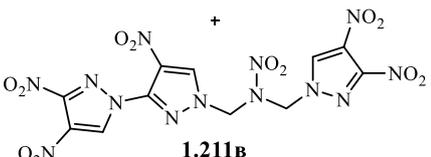
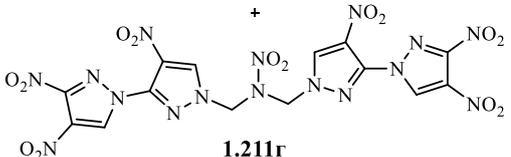
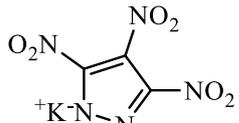
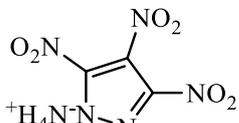
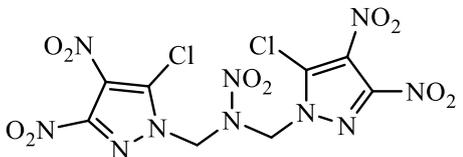
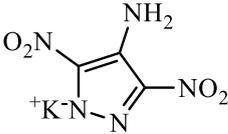
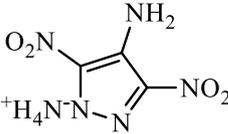
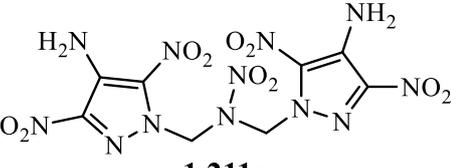
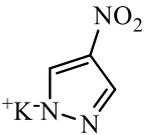
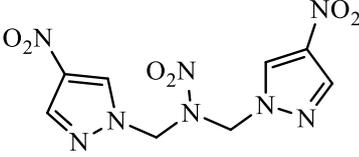
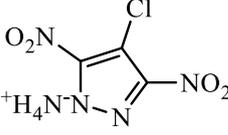
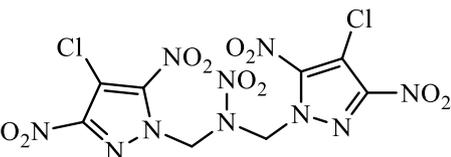
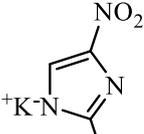
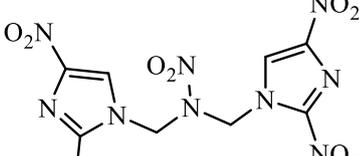
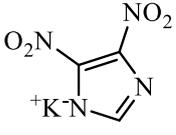
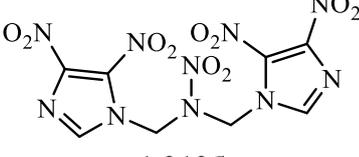


Схема 1.82

Таблица 1.19. Условия и выходы продуктов реакции дихлорида **1.6** с солями полинитропиразолов **1.207а-ё** и полинитроимидазолов **1.209а,б**

Субстрат	Условия реакции	Продукт	Выход, %	Ссылка
 1.207а	2) MeCN, 65°C, 16 ч 1) Ацетон, NaBr, rt, 14 ч	 1.211а	1) 75 2) 77	[14] [15]
 1.207б	2) MeCN, 65°C, 16 ч 1) MeCN, NaBr, rt, 2 дня	 1.211б +  1.211в +  1.211г	2) 1.211б: 23 1) 1.211б: 17 1.211в: 17 1.211г: 0.4	[14] [15]
 1.207в  1.207д	1) MeCN, 56°C, 2 дня 2) MeCN, 65°C, 16 ч	 1.211д	1) 29 2) 32	[15]

Субстрат	Условия реакции	Продукт	Выход, %	Ссылка
 1.207г  1.207е	2) MeCN, 65°C, 16 ч 1) Ацетон, NaBr, rt, 12 ч	 1.211е	1) 93 2) 53	[14] [15]
 1.207ё	MeCN, 65°C, 16 ч	 1.211ё	68	[14]
 1.207ж	MeCN, 65°C, 16 ч	 1.211ж	65	[14]
 1.209а	Ацетон, NaI, rt, 12 ч	 1.212а	73	[15]
 1.209б	Ацетон, NaBr, rt, 48 ч	 1.212б	69	[15]

Калиевые соли трийодопиразола **1.213** и трийодоимдазола **1.214** реагируют с дихлорметильными производными моно- (**1.6**), ди- (**1.17**) и три- (**1.26**) нитраминами в ацетонитриле при комнатной температуре, образуя сшитые 1,1'-замещенные бис-трийодопиразолы **1.215а-в** (76-85%) и бис-трийодоимдазолы **1.216а-в** (70-80%) (схема 1.83) [81].

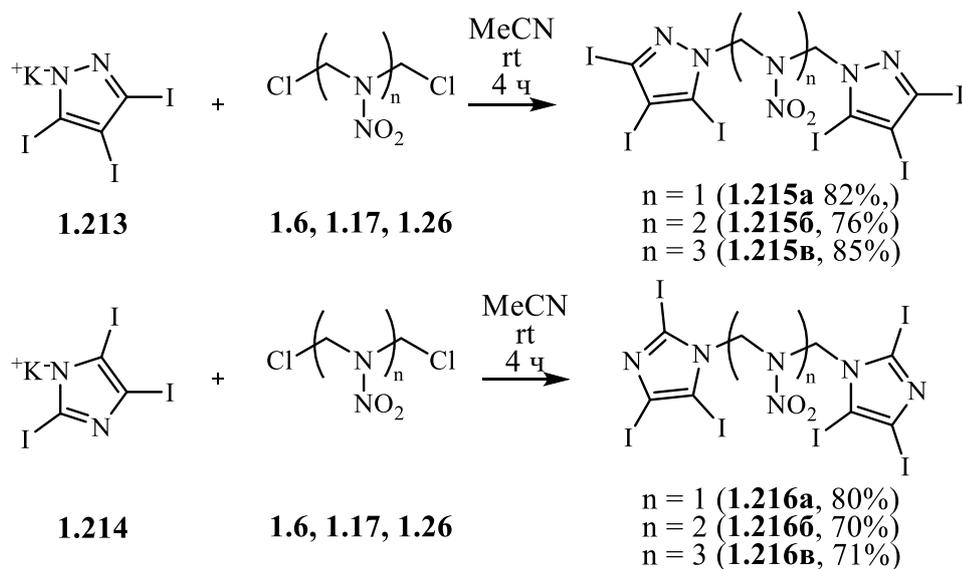


Схема 1.83

Замещенные по азоту цикла нитраминометильными фрагментами триазолы предлагалось использовать в качестве окислителей, газогенерирующих веществ и NO-доноров [12]. Алкилирование 1,2,3- и 1,2,4-триазолов **1.217** и **1.218** метил-*N*-(хлорметил)нитраминоном **1.1** было осуществлено в присутствии гидроксида калия в ДМФА. Желаемые *N*-алкилтриазолы **1.222** и **1.223** выделенные с выходами 35 и 30%, соответственно (схема 1.84). Триазолон **1.219** и его оксид **1.220** в тех же условиях алкилируются по атому кислорода, давая простые эфиры **1.224** и **1.225** с выходом 50 и 70%. 3-Нитро-1,2,4-триазол **1.221** дает *N*-продукт замещения **1.226** по первому положению цикла с выходом 50% [8].

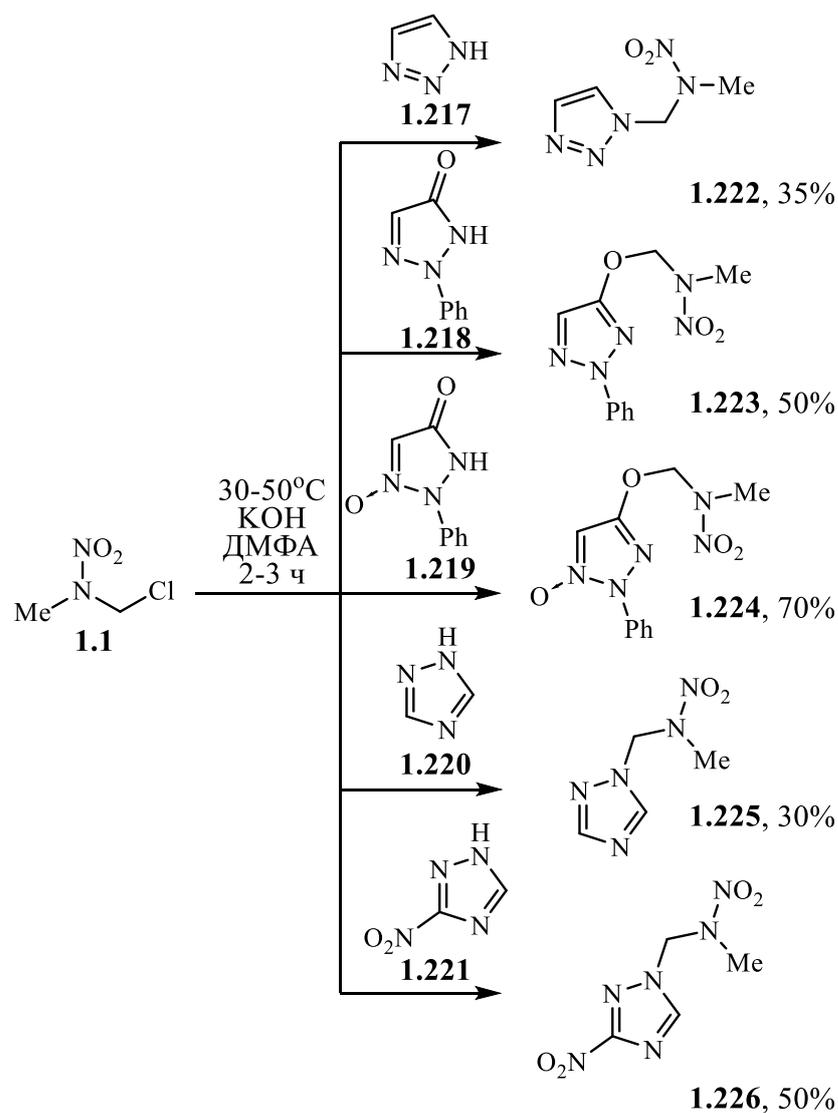


Схема 1.84

В хлористом метиле 1,2,4-триазол **1.220** реагирует с двумя эквивалентами **1.1**, давая кватернизированный продукт **1.228** с 93% выходом (схема 1.85). Тот же *N*-(хлорметил)нитрамин **1.1** алкилирует 3-нитро-1,2,4-триазол **1.227** в ацетонитриле при 50-60°C в отсутствие основания, давая *N*-алкилтриазол **1.229**. Положение замещения не определялось [82].

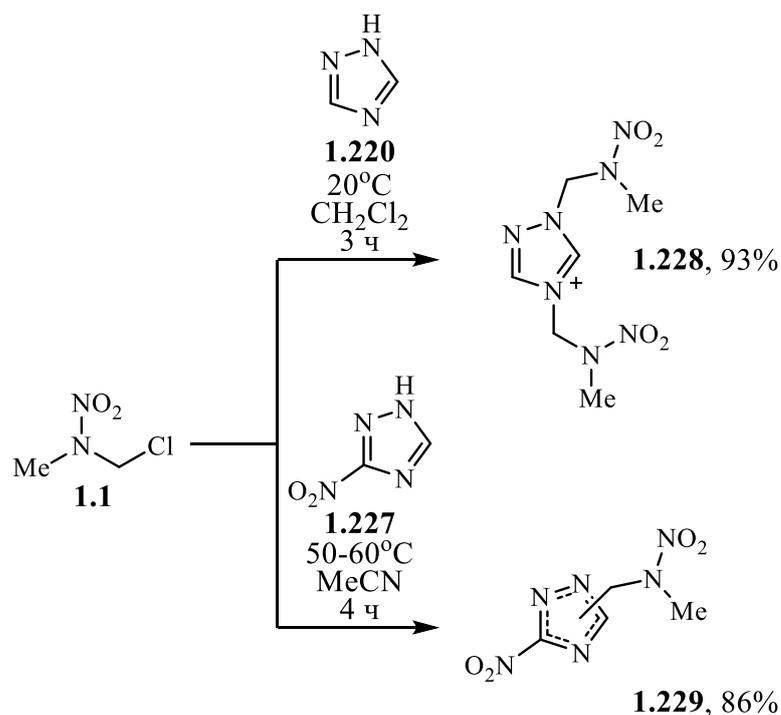


Схема 1.85

При реакции калиевой соли 3-амино-5-нитро-1,2,4-триазола **1.230** с хлоридом **1.1** в ацетоне образуется 1-алкил-3-амино-5-нитро-1,2,4-триазол **1.235** с выходом 18% (схема 1.86). Динитротриазол **1.231** в аналогичных условиях дает 1-алкилпроизводное **1.236**, но выход при этом достигает 95%. Сообщается, что из калиевой соли 3-нитротриазол-5-она **1.232** получено N4-замещенное производное **1.237** с выходом 13%. С другой стороны, замена катиона на триэтиламмоний, приводит к тому, что соль **1.233** вступает в реакцию сразу по двум положениям цикла, давая 1,4-замещенный продукт **1.238** с выходом 33%. Калиевая соль битриазола **1.234** алкилируется по обоим циклам, давая 1,1'-дизамещенный продукт **1.239** с низким выходом (28%) [53].

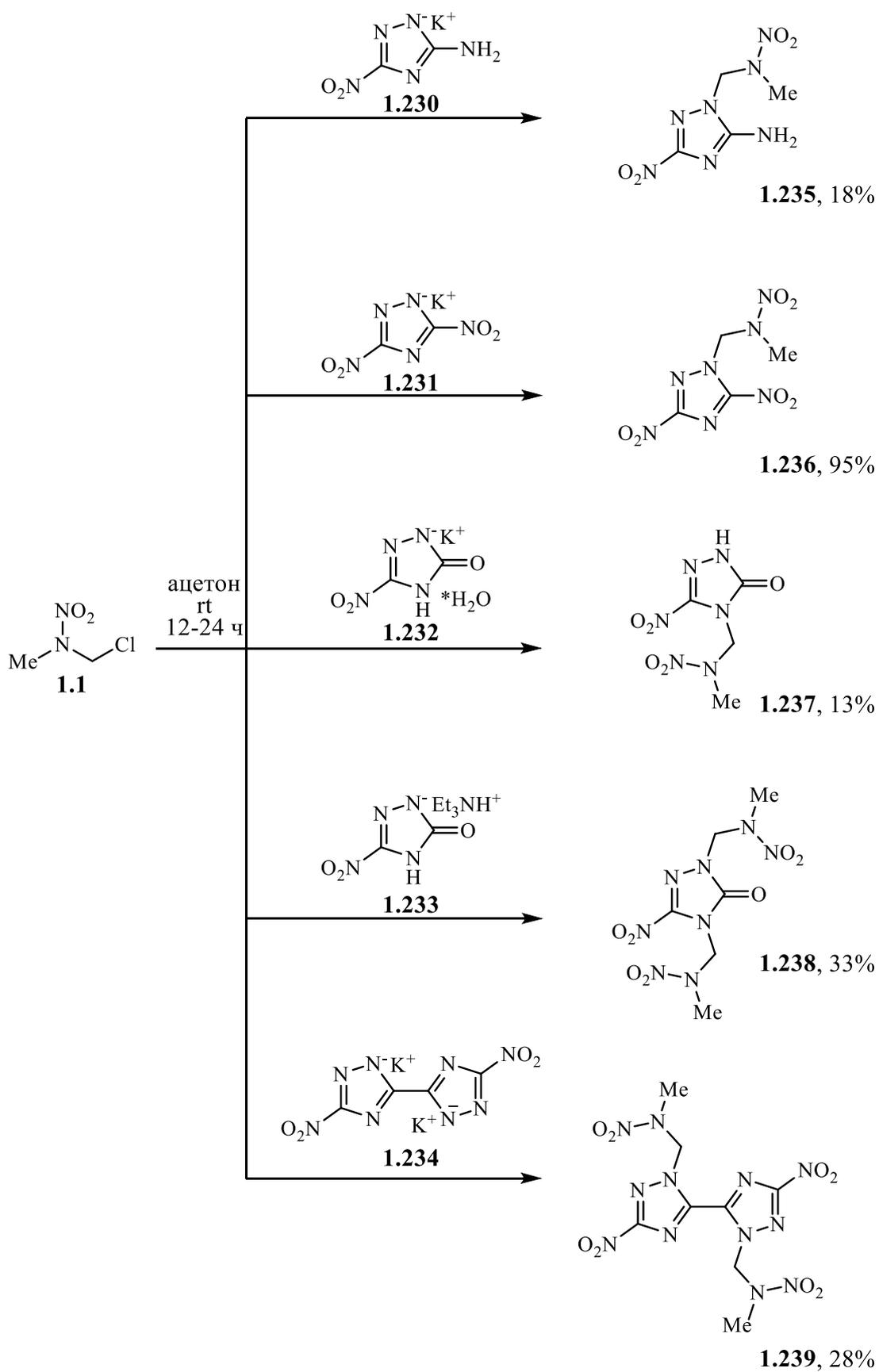


Схема 1.86

Показано, что алкилирование калиевой соли динитробензотриазола **1.240** *N*-(хлорметил)нитраминем **1.1** в ацетоне при комнатной температуре протекает не селективно, давая смесь 1-, 2- и 3-замещенных изомеров **1.242a-в** с суммарным выходом 72% и соотношением 1:0.3:0.25. В аналогичных условиях калиевая соль динитробензотриазолоксида **1.241** алкилируется как по N2-азоту цикла, так и по атому кислорода, давая смесь двух изомеров **1.243a** и **1.243б**, соответственно, с выходом 87% и соотношением 1:0.3 (схема 1.87) [83].

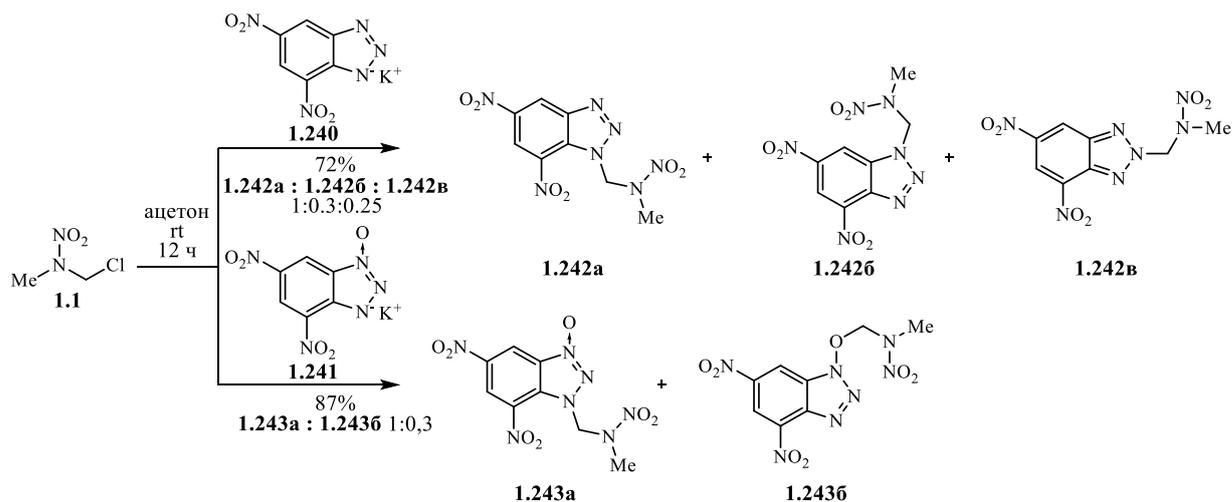


Схема 1.87

Натриевая соль 4-нитрамино-1,2,4-триазола **1.244** алкилируется как моно, так и ди-*N,N'*-(хлорметил)нитраминами исключительно по N1-положению цикла, образуя 1-алкил-4-нитримиды-1,2,4-триазолия (схема 1.88, таблица 1.20). С монохлоридами **1.1**, **1.7**, **1.25**, **1.245-246** процесс заканчивается в ДМФА за 1.5 ч уже при комнатной температуре, а с бифункциональными производными **1.6**, **1.17-18**, **1.26** за 2 ч при 70°C. В первом случае выходы продуктов составляют 30-90% (**1.248a-e**), во втором 66-84% (**1.249a-г**) [84].

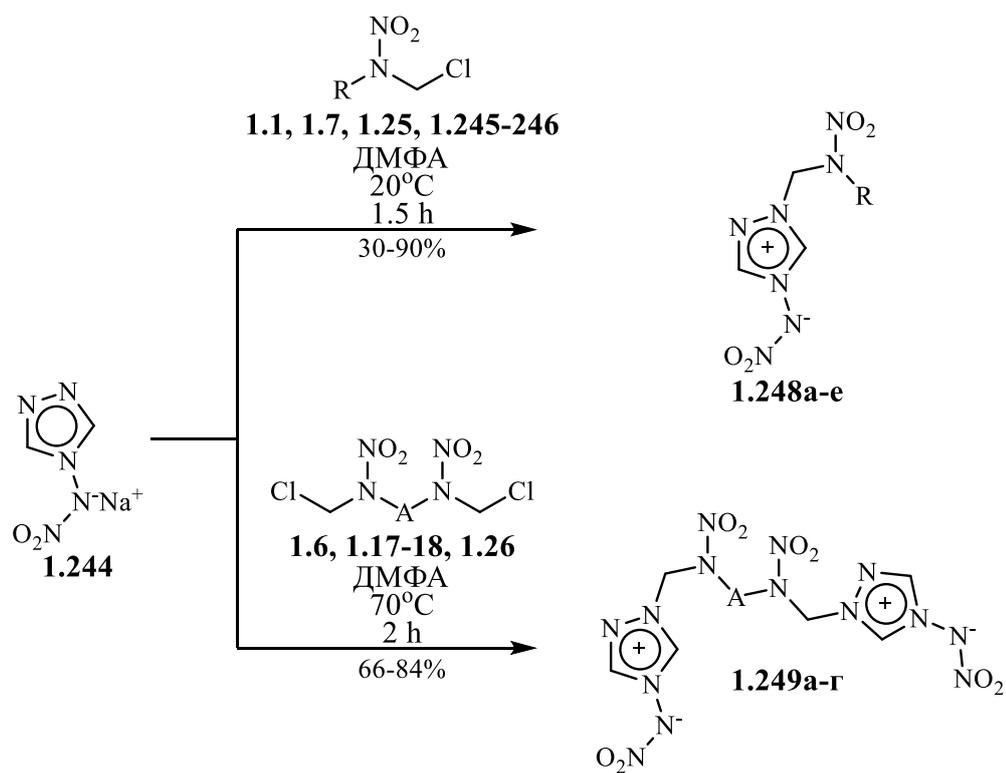
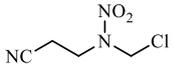
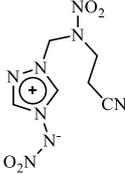
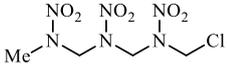
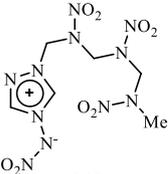
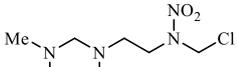
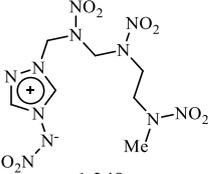
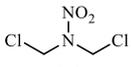
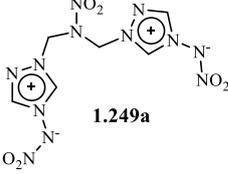
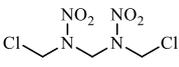
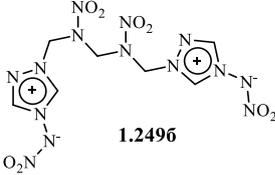
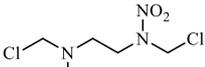
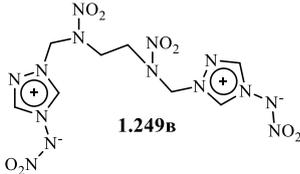
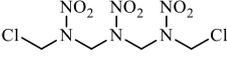
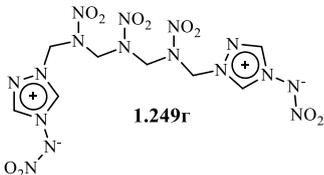


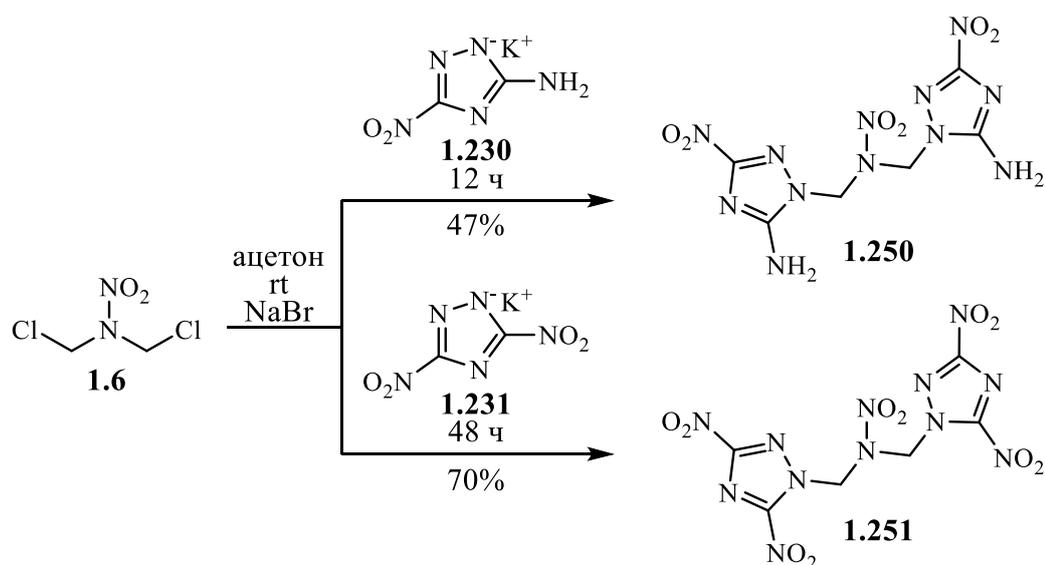
Схема 1.88

Таблица 1.20. Условия процесса и выходы продуктов реакции *N*-(хлорметил)нитраминов **1.1, 1.6, 1.7, 1.17, 1.18, 1.25, 1.26, 1.245-247** с натриевой солью 4-нитрамино-1,2,4-триазола **1.244**.

<i>N</i> -(хлорметил)нитрамин	Продукт	Выход, %
$\text{Me}-\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{Cl}$ 1.1	$\text{O}_2\text{N}-\text{N}^-\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2^+-\text{CH}_2-\text{N}(\text{NO}_2)\text{Me}$ 1.248a	71
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{Cl}$ 1.7	$\text{O}_2\text{N}-\text{N}^-\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2^+-\text{CH}_2-\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{Cl}$ 1.248б	66
$\text{N}_3-\text{CH}_2-\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{Cl}$ 1.245	$\text{O}_2\text{N}-\text{N}^-\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2^+-\text{CH}_2-\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{N}_3$ 1.248в	30

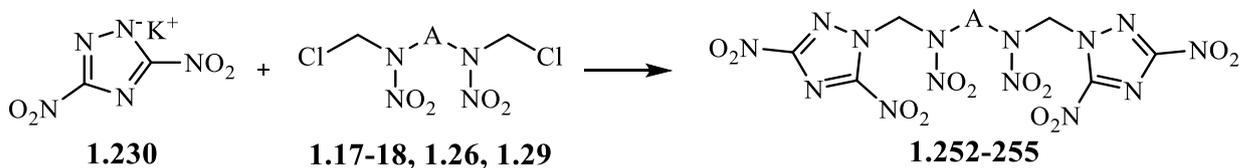
<i>N</i> -(хлорметил)нитрамин	Продукт	Выход, %
 <p>1.246</p>	 <p>1.248r</p>	65
 <p>1.25</p>	 <p>1.248d</p>	90
 <p>1.247</p>	 <p>1.248e</p>	80
 <p>1.6</p>	 <p>1.249a</p>	83
 <p>1.17</p>	 <p>1.249b</p>	66
 <p>1.18</p>	 <p>1.249v</p>	74
 <p>1.26</p>	 <p>1.249g</p>	84

Взаимодействие калиевых солей 3-амино-5-нитро- и динитро-1,2,4-триазола **1.230** и **1.231** с 1,3-дихлор-2-нитро-2-азпропаном **1.6** в ацетоне при комнатной температуре в присутствии бромида натрия приводит к образованию ожидаемых 1,1'-сшитых 1,2,4-триазолов **1.250** (47%) и **1.251** (70%) (схема 1.89) [15].



В схожих условиях калиевая соль динитро-1,2,4-триазола **1.230** реагирует и с *N,N'*-ди(хлорметил)нитраминами **1.17-18**, **1.26**, **1.29**, образуя 1,1'-сшитые 3,5-динитро-1,2,4-триазолы **1.252-255** с выходами 47-89% (таблица 1.21) [13, 16].

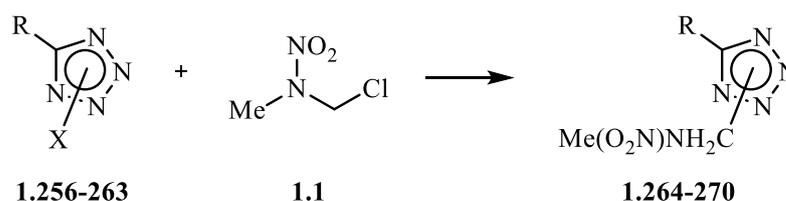
Таблица 1.21. Условия процесса и выходы продуктов реакции *N*-(хлорметил)нитраминов **1.17-18**, **1.26**, **1.29** с калиевой солью динитро-1,2,4-триазола **1.230**



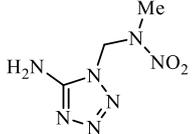
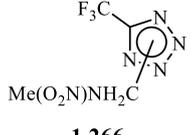
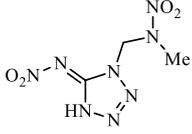
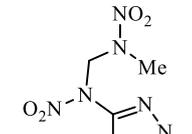
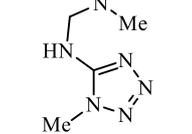
<i>N</i> -(хлорметил)нитрамин	Условия реакции	Продукт	Выход, %	Ссылки
 1.17	MeCN, NaBr, rt, 14-16 ч	 1.252	Н/д	[13, 16]
 1.18	MeCN, NaBr, rt, 2 дня	 1.253	47	[13, 16]
 1.26	MeCN, NaBr, кипение, ночь	 1.254	75	[13, 16]
 1.29	MeCN, NaBr, rt, ночь	 1.255	89	[13, 16]

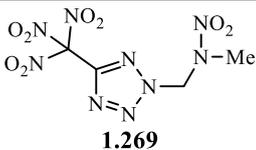
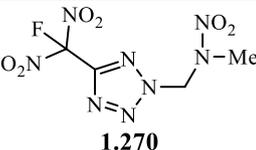
Существенный интерес проявили различные исследователи к алкилированию тетразолов *N*-(хлорметил)нитраминами (таблица 1.22). Так, тетразол **1.256** реагирует с метил-*N*-(хлорметил)нитраминами **1.1** с образованием *N*-замещенного тетразола **1.264** как в присутствии основания, так и без него. Соли 5-замещенных тетразолов в реакциях с хлоридом **1.1** также образуют преимущественно продукты *N*-замещения тетразольного цикла. В частности, соль 5-аминотетразола **1.257** алкилируется по N1-положению кольца, давая продукт **1.265**. Соль 5-трифторметилтетразола **1.258** также реагирует с **1.1** образуя *N*-замещенное соединение **1.266**, однако селективность реакции не определена. В отличие от 5-аминотетразола, реакция солей 5-тринитрометил- (**1.262**) и 5-динитрофторметилтетразола (**1.263**) с хлоридом **1.1** сопровождается образованием N2-замещенных тетразолов (**1.269-270**). Алкилирование соли 5-нитраминотетразола **259** *N*-(хлорметил)нитраминами **1.1** приводит к образованию продукта N1-моно- (**1.267a**) и N1,N4-дизамещения (**1.267b**) в соотношении ~1:2. Калиевая соль 1-метил-5-нитриминотетразола **1.260** при обработке хлоридом **1.1** дает три продукта – 1-метил-5-(*N*-алкилнитрамино)тетразол **1.268a** (основной), 1-метил-(*N*-алкиламино)тетразол **1.268b** (минорный), а также фиксируемый только на ЯМР спектре продукт замещения по N4-положению тетразольного цикла **1.268в**. Отметим, что реакция триэтиламмониевой соли 1-метил-5-нитраминотетразола **1.261** с хлорметилнитраминами **1.1** идет селективно, давая только продукт алкилирования по атому азота нитраминогруппы **1.268a**.

Таблица 1.22. Условия процесса и выходы продуктов реакции *N*-(хлорметил)нитрамина **1.1** с солями тетразолов **1.256-263**



Тетразол	X	R	Условия реакции	Продукт	Выход, %	Ссылка
1.256	H	H	1) ДМФА, KOH, 40-45°C, 1 ч 2) KOH, ацетон, rt, ночь 3) MeCN, 24°C	 1.264	1) 80 2) 74 3) 40	1) [8] 2) [9] 3) [82]

Тетразол	X	R	Условия реакции	Продукт	Выход, %	Ссылка
1.257	H	NH ₂	КОН, ацетон, rt, ночь, затем 1 ч при кипении	 1.265	58	[9]
1.258	H	CF ₃	ДМФА, КОН, 25-30°C, 1 ч	 1.266	90	[8]
1.259	H	=NNO ₂	КОН, ТГФ, rt, ночь	 1.267a	1.267a: 22 1.267b: 42	[9]
1.260	Me	=NNO ₂	КОН, ацетон, rt, ночь, затем 1,5 ч при кипении	 1.268a	1.268a: 60 1.268b: 12 1.268b: несколько кристаллов	[9]
1.261	Me	NHNO ₂	Et ₃ N, ацетон, rt, ночь	 1.268a	94	[9]

Тетразол	X	R	Условия реакции	Продукт	Выход, %	Ссылка
1.262	NH ₄	C(NO ₂) ₃	ацетон, rt, ночь	 1.269	78	[10]
1.263	NH ₄	CF(NO ₂) ₂	ацетон, rt, ночь	 1.270	78	[10]

Кипячение 5-аминотетразола **1.256** с *N*-(хлорметил)нитраминами **1.1**, **1.25** или **1.247** в присутствии карбоната калия в смеси этанола с бензолом в течении 72 ч дает *N*1-алкилированные продукты **1.264**, **1.271** или **1.272** с выходами 66-69% (схема 1.90). Подобный процесс с дихлоридом **1.6** в ацетоне завершается в отсутствие основания за 5 ч при 50°C. При этом был выделен 1,1'-сшитый продукт **1.273** [85].

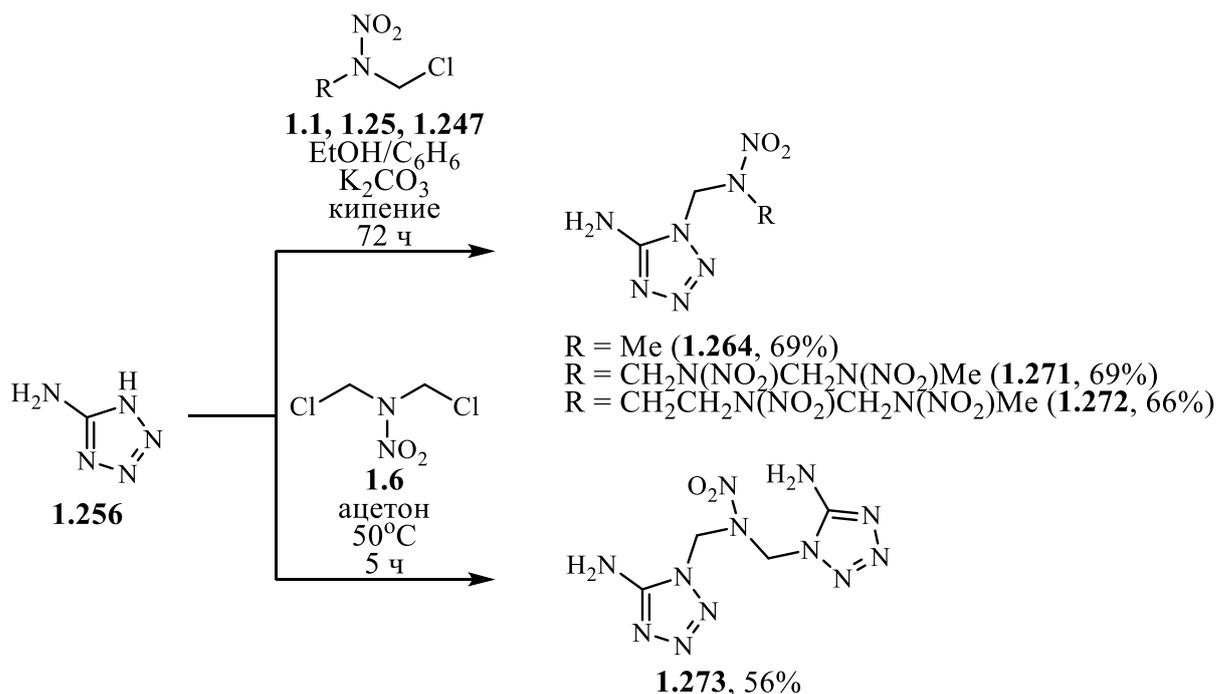


Схема 1.90

Реакция дихлоридов моно- (**1.6**) и тринитраминов (**1.26**) с калиевой солью тетразола **1.274** приводит к образованию смеси трех изомерных сшитых дитетразолов – 1,1'-изомер (**1.276а**, **1.277а**), 2,2'-изомер (**1.276б**, **1.277б**) и 1,2'-изомер (**1.276в**, **1.277в**) (схема 1.91). Последний всегда превалировал. Нитрогруппа аммонийной соли 5-нитротетразола благодаря электроноакцепторному эффекту ориентирует нуклеофильную

атаку тех же дихлоридов **1.6** или **1.26** строго в N2-положение тетразольного цикла. В результате селективно образуются 2,2'-мононитрамино (**1.278**) и 2,2'-тринитрамино (**1.279**) производные соответственно [86].

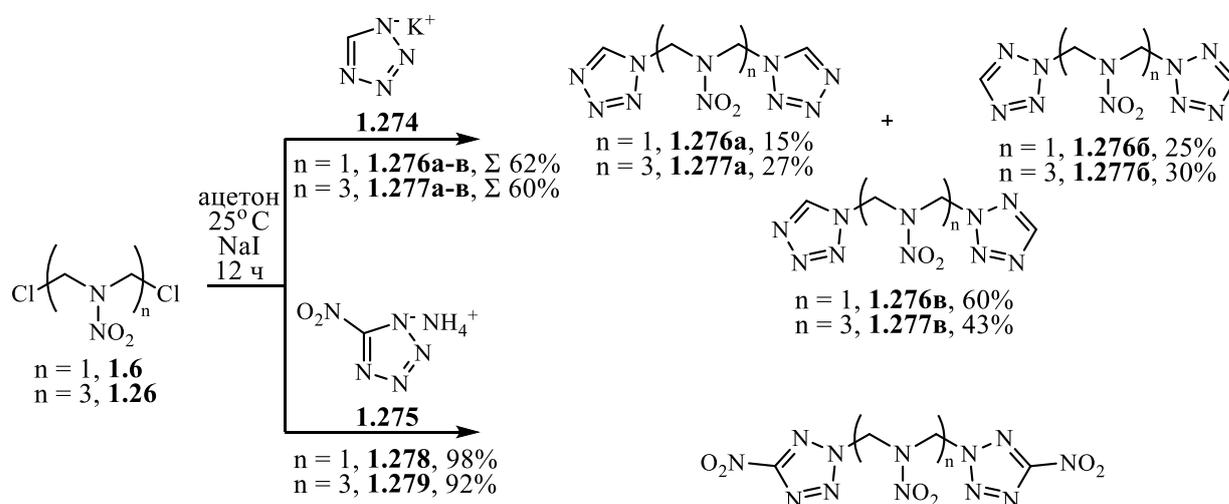


Схема 1.91

Несложно заметить, что реакциям *N*-(хлорметил)нитрамино с гетероциклическими соединениями уделено много внимания. Это обусловлено тем, что в химии энергоемких материалов существует запрос на новые мощные, но вместе с тем нечувствительные, стабильные соединения. Зачастую, именно сочетание нитраминогруппы и высокоэнтальпийных полиазотистых гетероциклов позволяет получать вещества с уникальными свойствами.

1.5. Заключение

Представленная информации демонстрирует большой синтетический потенциал *N*-(хлорметил)нитрамино. Эти реакционноспособные соединения нашли применение как билдинг-блоки при конструировании разнообразных полиазотистых энергоемких целевых структур. Однако, ассортимент известных *N*-(хлорметил)нитрамино не велик, а их реакционная способность исследована недостаточно полно. Новые аспекты получения и использования *N*-(хлорметил)нитрамино будут раскрыты в нашем исследовании далее.

2. Обсуждение результатов

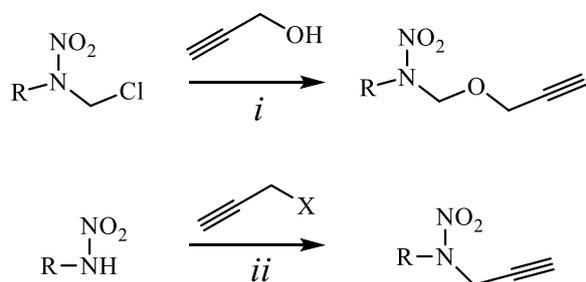
В настоящее время для синтеза энергонасыщенных соединений основной стратегией является объединение различных эксплозифорных групп и вспомогательных звеньев на разных полиазотистых органических каркасах. Нитраминогруппа является одним из наиболее широко используемых структурных фрагментов при проектировании и синтезе этих соединений [87-89]. Структурно-разнородные нитрамины используются в самых разных областях благодаря проявляемым ими уникальным свойствам. На основе нитраминов созданы как взрывчатые вещества, так и компоненты ракетного топлива, такие как окислители, наполнители, полимеры, пластификаторы или модификаторы горения. Очевидно, что разработка синтетических методов объединения нитраминогруппы с другими полезными фрагментами представляет значительный интерес.

Несмотря на то, что исследования химии нитраминов ведутся уже несколько десятилетий, и известно довольно много комбинированных нитраминов, в этой области знаний существует еще много «белых пятен». Так, практически неизученными остаются ацетилены нитраминового ряда, которые могли бы быть перспективными билдинг-блоками для целенаправленного синтеза. На момент начала нашего исследования существовало всего три статьи [90-92] и два патента [93,94], в которых сообщалось о синтезе менее чем десяти монофункциональных *N*-пропаргилнитраминов. Об их реакционной способности сведения отсутствовали. Нитрамины же, включающие два ацетиленовых фрагмента, были неизвестны. Разработка методологий синтеза нитраминоалкинов различного строения и изучение их свойств - актуальная задача, сулящая большие перспективы для развития химии функциональных нитраминов, которая требовала своего решения.

Известно, что ацетилены, являясь диполярфилами, участвуют в [3+2]-циклоприсоединении с различными диполями с образованием гетероциклических производных [95, 96]. Использование же бифункциональных диполей и диполярфилов может приводить к образованию продуктов полимерного строения. Полимеризация такого типа, которая использовала бы диацетилены и диазиды, включающие эксплозифорные группы (в первую очередь – нитраминогруппы) показалась нам наиболее привлекательной с практической точки зрения. Однако в литературе имеется немного работ, посвященных использованию реакции диполярного циклоприсоединения диазидов к диацетиленам для синтеза полимеров пригодных в качестве компонентов энергоемких композиций [97-99]. Вероятно, это обусловлено тем, что сомомеры, которые ранее вовлекались в такую

полимеризацию, не включали групп, содержащих активный кислород, что делало получаемые полимеры менее привлекательными для использования. Наша идея заключалась в объединении в структуре синтезируемого полимера гетероциклических полиазотистых фрагментов и нитраминогрупп. Это могло бы обеспечить хорошие энтальпию образования и кислородный баланс синтезируемым полимерам. Стоит принимать во внимание, что, кроме хороших энергетических характеристик, полимер должен обладать приемлемым комплексом физических свойств. Эти свойства, потенциально, можно корректировать изменением длины полимерной цепи, а также варьируя состав элементарного звена полимера путем введения в реакцию сомономеров различного строения. Свое внимание мы сосредоточили, прежде всего, на реакции 1,3-диполярного азид-алкинового циклоприсоединения, позволяющей получать 1,2,3-триазолы, поскольку из всех диполей именно диазиды, содержащие в своей структуре эксплозифорные группы, являются наиболее стабильными соединениями, а их ряд достаточно широк. Разработка методов синтеза нитраминодиацетиленов различного строения позволила бы выявить взаимосвязи структура-свойство, что стало бы мощным инструментом для корректировки характеристик полимеров под различные нужды. При этом исходные соединения и реагенты должны быть доступны и не дороги, что востребовано промышленностью.

Наиболее дешевым сырьем для создания диалкинов является 2-пропин-1-ол (пропаргиловый спирт). Создание терминальных ацетиленов нитраминового ряда с его использованием возможно двумя путями (схема 2.1): (i) – синтез пропаргиловых эфиров *N*-(метил)нитраминов алкилированием пропаргилового спирта *N*-(хлорметил)нитраминами; (ii) – алкилирование первичных нитраминов пропаргилирующими агентами.



X = OH, OTos, Hal

Схема 2.1

В настоящей диссертационной работе разработаны методы синтеза широкого ряда продуктов, включающих как разное количество нитраминогрупп, так и пропаргильных фрагментов, а также других групп, способных обеспечить корректировку свойств. Некоторые дипропаргилнитраминаы введены в реакцию полимеризации с диазидами, что позволило получить нитраминополимеры, включающие 1,2,3-триазольные циклы в полимерную цепь.

2.1 Разработка методов синтеза *N*-(хлорметил)нитраминов из *N*-(метилол)нитраминов, их ацетатов и первичных нитраминов

Как показано в литературном обзоре, *N*-(хлорметил)нитраминаы являются очень активными алкилирующими агентами, что делает их перспективными прекурсорами для разнообразных синтезов. Известные способы их получения обладают рядом недостатков, такими как невысокие выходы продуктов, высокая стоимость и токсичность реагентов. Кроме того, количество субстратов, которые были вовлечены в процесс невелико, что говорит об ограниченной применимости известных протоколов. Таким образом, одной из задач исследования стала разработка общего, удобного метода получения этих соединений.

Синтез *N*-(хлорметил)ных производных нитраминов возможен тремя путями: (i) хлордеацетоксилированием *N*-(ацетоксиметил)нитраминов, (ii) замещением гидроксигруппы *N*-(метилол)нитраминов на хлор и (iii) хлорметилением первичных нитраминов (схема 2.2). Следует отметить, что некоторые субстраты доступны в виде ацетатов, другие - как первичные нитраминаы или их метилольные производные. Поэтому представлялось целесообразным разработать методы получения *N*-(хлорметил)нитраминаов из всех этих исходных соединений.

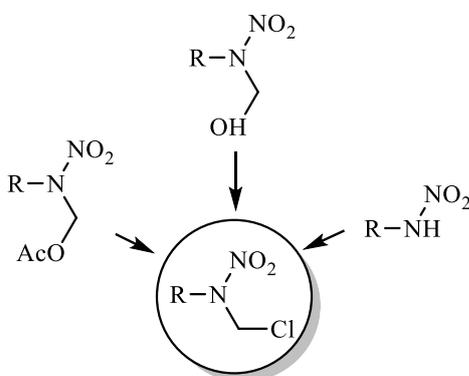


Схема 2.2

2.1.1 Разработка методов синтеза *N*-(ацетоксиметил)нитраминов

В литературе описан широкий круг первичных нитраминов. *N*-(метилол)нитрамины легко получают при реакции последних с формальдегидом. В то же время описано не так много *N*-(ацетоксиметил)нитраминов, хотя синтезы ряда известных соединений весьма эффективны, и были использованы для наработки этих прекурсоров. Этот факт, а также потенциальная доступность сырья для получения *N*-(ацетоксиметил)нитраминов делает их привлекательными для замены ацетокси-группы на хлор и генерации *N*-(хлорметил)ьных производных нитраминов. Для расширения ассортимента *N*-(ацетоксиметил)нитраминов представлялось целесообразным разработать методы синтеза библиотеки этих прекурсоров.

2.1.1а. Разработка метода синтеза *N*-(ацетоксиметил)нитраминов из *N*-алкилуротропиниевых солей

Уротропин **2.1** является дешевым и доступным субстратом. При нитролизе соединения **2.1** смесями уксусного ангидрида с азотной кислотой в зависимости от условий могут быть получены такие соединения, как тринитрогексагидротриазин (гексоген, RDX), тетранитротетраметилентетрамин (октоген, HMX), или линейные *N*-(ацетоксиметил)нитрамины **2.2-2.4** (схема 2.3) [100].

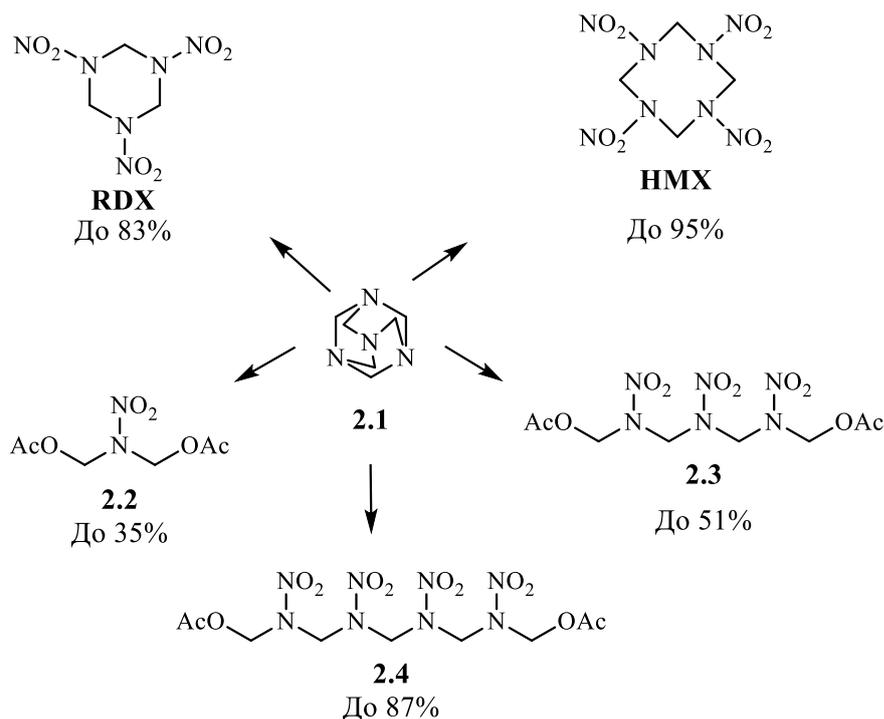


Схема 2.3

Известно также, что кватернизированные уротропиниевые соли **2.5**, получаемые при обработке уротропина **2.1** алкилгалогенидами, легко гидролизуются при воздействии кислот, образуя метиламины различного строения **2.6** (реакция Делепина [101], схема 2.4).

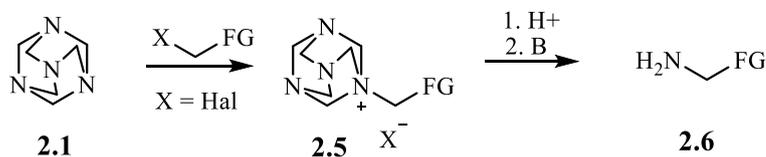


Схема 2.4

Использование уксусного ангидрида и азотной кислоты в этом процессе может приводить к образованию ацетатов *N*-(метилол) нитраминол. Так, в литературе нами обнаружена одна статья о возможности деструктивного нитрования уротропиниевых солей. Указывалось, что обработка нитратов *N*-метил- и *N*-этилуротропиниевых солей **2.7a,б**, (полученных при взаимодействии иодидов **2.5a,б** с нитратом серебра) смесью HNO₃/Ac₂O приводила к образованию линейных *N*-метил- и *N*-этилпроизводных тринитраминол **2.8a,б** с умеренным выходом (схема 2.5) [102].

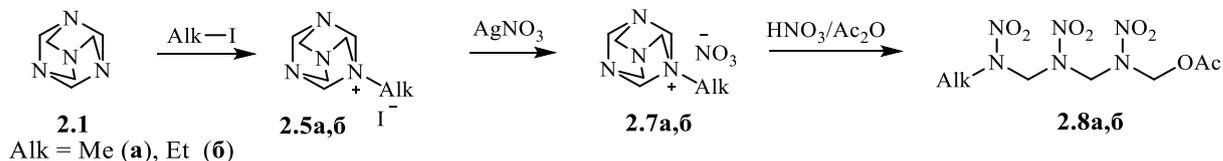


Схема 2.5

Использование нитрата серебра существенно удорожает процесс. С целью удешевления и упрощения процесса синтеза мы попытались исключить дорогостоящую стадию обмена аниона солей и провести нитролиз иодидов **2.5a,б**. Однако, вместо желаемых нитраминол **2.8a,б** в ходе процесса получались многокомпонентные неразделимые смеси веществ. Нами обнаружено, что в отличие от иодидов, бромиды четвертичных алкилуротропиниевых солей, синтезированные из уротропина и соответствующих алкилбромидов, подвергаются деструктивному нитрованию при обработке смесями HNO₃-Ac₂O при 75°C в течение 15 мин (схема 2.6) давая желаемые линейные нитраминол. Выходы линейных нитраминол с концевыми пропиловым (**2.8в**), бутильным (**2.8г**), изоамильным (**2.8д**), бутилбромидным (**2.8е**) и 5-бром-3-нитро-3-азапентильным (**2.8ё**) заместителями составляют 23-36%. Однако простота и дешевизна

этого протокола, а также доступность используемых бромидов, делают его пригодным для препаративной практики.

Метил- и этилбромиды летучие, что осложняет их использование. Пропаргилбромид дорогостоящ. Мы обнаружили, что вместо бромидов могут быть использованы производные сульфокислот. Так, нами показано, что ацетат с концевым метильным фрагментом **2.8а** удобнее получать из соли **2.9ж**, образующейся при действии на уротропин диметилсульфата. Выход **2.8а** при этом составляет 27%. Существенно более высокие выходы наблюдаются при использовании солей **2.9з-и** с мезилатным анионом. При использовании этого подхода, этильное производное **2.8б** было получено с выходом 77%, а продукт **2.8ж** с пропаргильной группой выделен с выходом 64%. Заметим, что ранее уротропиниевые соли, содержащие какой бы то ни было сульфо-анион, не подвергались деструктивному нитрованию.

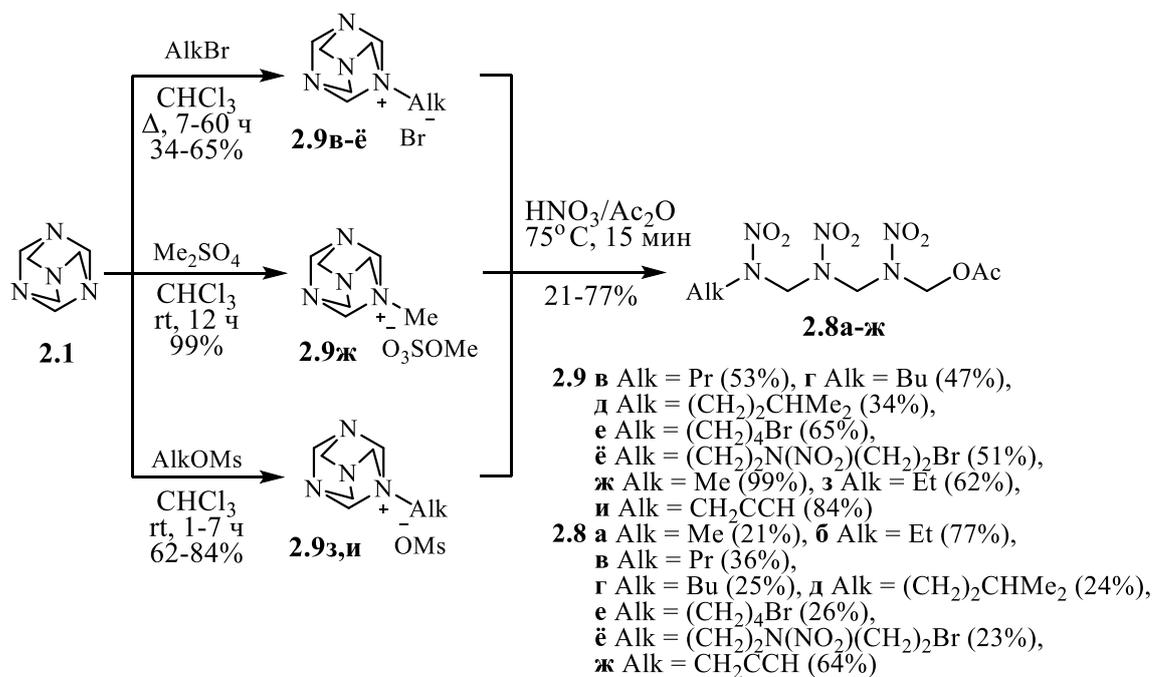


Схема 2.6

Таким образом, нами разработан простой метод синтеза *N*-(ацетоксиметил)нитраминов, основанный на реакции нитролиза *N*-алкилуротропиниевых солей, сопровождающейся раскрытием гетероциклической системы и *N*-нитрованием. Показано, что результат реакции зависит от типа аниона уротропиниевой соли.

2.1.16 Разработка метода синтеза *N*-(ацетоксиметил)нитраминов из 3-замещенных 1,5-динитро-1,3,5-триазепанов

Ранее на пяти примерах было показано, что конденсация *N,N'*-этилендинитрамина **2.10a** с алифатическими аминами и водным раствором формальдегида приводит к образованию циклических оснований Манниха, 3-алкил-1,5-динитро-1,3,5-триазепанов **2.11** [103-108]. Последние, в свою очередь, могут быть подвергнуты нитролизу при 55°C под действием смесей HNO₃-Ac₂O, в результате чего образуются *N*-(ацетоксиметил)нитрамино с выходами 33-72% (схема 2.7) [103].

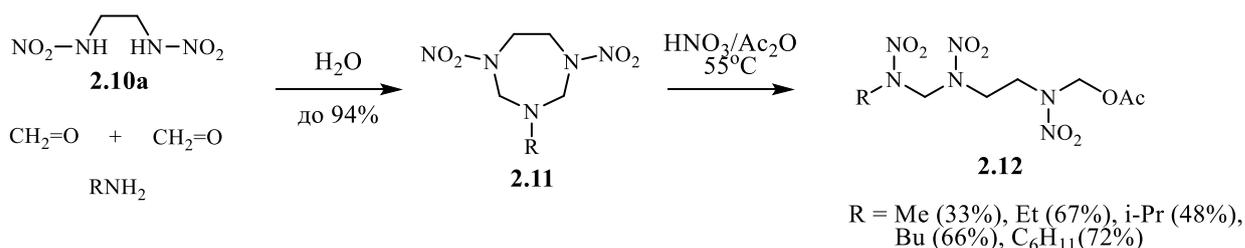


Схема 2.7

Этот подход к синтезу ацетатов *N*-(метилол)нитраминов заинтересовал нас своей простотой и доступностью реагентов. Мы предприняли попытку улучшить описанную методику и расширить ассортимент продуктов. Нами проведена оптимизация синтеза триазепанов **2.11**, заключающаяся в подборе концентрации реагентов и их соотношения, позволившая повысить как выходы, так и чистоту продукта-сырца, который выпадал в осадок из реакционной смеси и отделялся простым фильтрованием. Нами показано, что конденсация *N,N'*-этилендинитрамина **2.10a** с аминами и раствором формальдегида проходит в воде при 60°C за 15 мин. В процесс вступают линейные и карбоциклические первичные алкиламины, а также алкиламины, включающие различные функциональные группы. В результате этого были получены целевые триазепаны с метильным **2.11a** (76%), этильным **2.11б** (79%), аллильным **2.11в** (60%), циклопропильным **2.11г** (73%), циклогексильным **2.11д** (77%) и гидроксиэтильным **2.11е** (85%) заместителями (схема 2.8, метод *i*). Более удобной оказалась реакция, в которой используются не сами амины, а их соли, которые превращали в свободный амин *in situ* действием основания (метод *ii*). В качестве основания пригодны неорганические основания (NaOH, KOH, K₂CO₃ и т. п.), но триэтиламин обеспечивает наиболее высокие выходы продуктов (схема 2.8, метод *ii*). Так были синтезированы триазепаны с бромэтильным **2.11ё** (80%), карбоэтоксиметильным **2.11ж** (87%) заместителями и бициклотриазепан **2.11з** (94%).

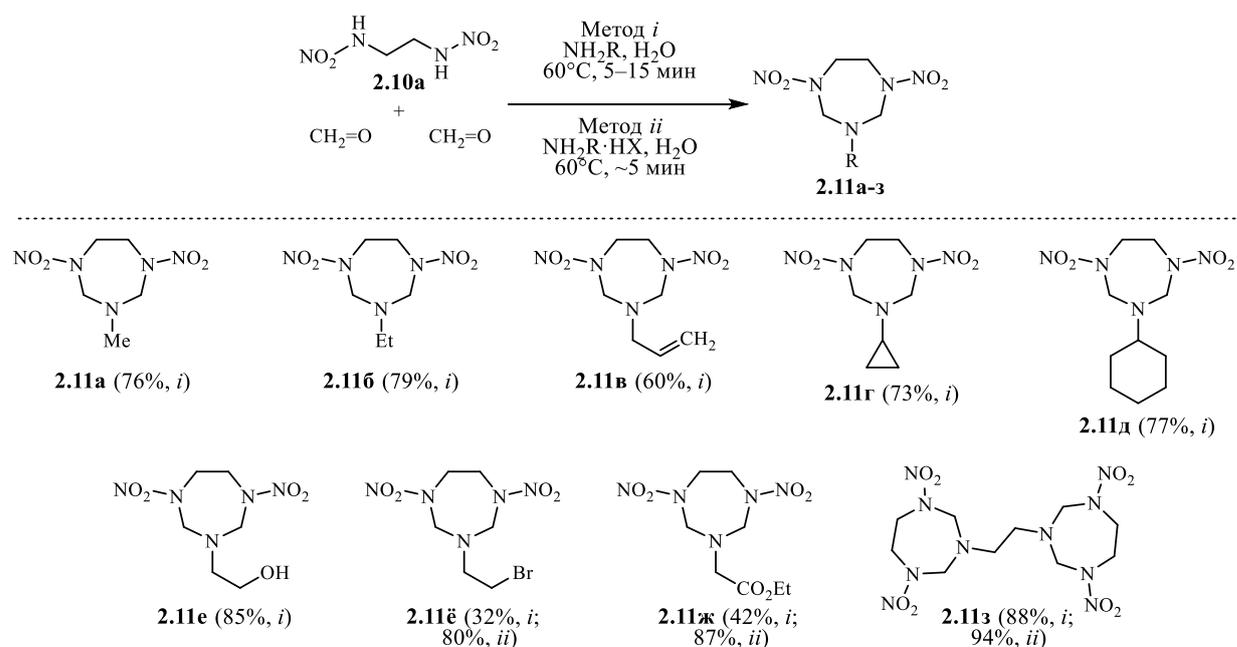


Схема 2.8

Атом брома соединения **2.11ё** был замещен на азидогруппу при обработке NaN_3 в растворе ДМФА, дав триазепан с азидоэтильным фрагментом **2.11и** (схема 2.9). Выход аналитически чистого продукта **2.11и** составил 60%, что лучше, чем в известной методике, где в качестве субстрата использовался триазепан, содержащий вместо брома тозилокси группу (выход **2.11и** составлял 54%) [106].

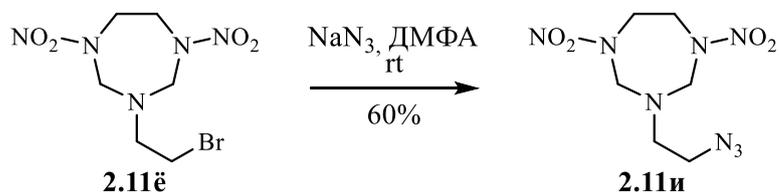


Схема 2.9

Таким образом, нами был усовершенствован метод синтеза 3-алкил-1,5-динитро-1,3,5-триазепанов, что позволило расширить круг этих соединений, а также в процесс впервые были вовлечены амины, содержащие функциональные группы. Все соединения были охарактеризованы спектроскопией ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{14}N и ИК-спектроскопией, а строение соединений **2.11а,г,и** подтверждено данными РСА.

Подвергавшиеся ранее нитролизу триазепаны содержали только простые алкильные заместители (Me, Et, *i*-Pr, Bu, C_6H_{11}). Их нитролиз приводил к соответствующим *N*-(ацетоксиметил)нитраминам (схема 2.7) [103]. Авторы предлагали проводить процесс при повышенной температуре (55°C), что является нежелательным из-за повышенной

взрывоопасности уксусноангидридных нитрующих смесей. Мы предприняли попытки решить две задачи: первая – осуществить процесс при комнатной температуре, тем самым понизив уровень взрывоопасности; вторая – определить пригодность триазепанов с функционализированными заместителями для реакции нитролиза.

Нами показано, что нитролиз триазепанов **2.11** протекает уже при 10-15°C. Так, при обработке соединений **2.11а-в** смесью HNO₃-Ac₂O целевые *N*-(ацетоксиметил)нитраминаы, содержащие в своей структуре метильный (**2.12а**), этильный (**2.12б**), и циклогексильный (**2.12в**) концевые заместители, были выделены с выходами 49%, 69% и 68% соответственно (схема 2.10). Гидроксильный фрагмент соединения **2.11е** в ходе нитролиза подвергся этерификации азотной кислотой, давая продукт **2.12г**, содержащий нитроксигруппу, с выходом 49%. Соединения с карбоэтоксиметильной **2.11ё** и этилбромидной **2.11ж** группами хорошо переносят нитрование, давая ожидаемые ацетаты метилолнитраминонов **12д,е** с выходами 80 и 66%, соответственно. При нитровании соединения **2.11и**, содержащего азидоэтильный фрагмент, вместо ожидаемого *N*-(ацетоксиметил)нитрамина с азидоэтильным фрагментом, было получено два продукта – нитроэфир **2.12г** (6%) и диацетат **2.13** (12%), что происходит из-за деструкции азидоэтильного фрагмента.

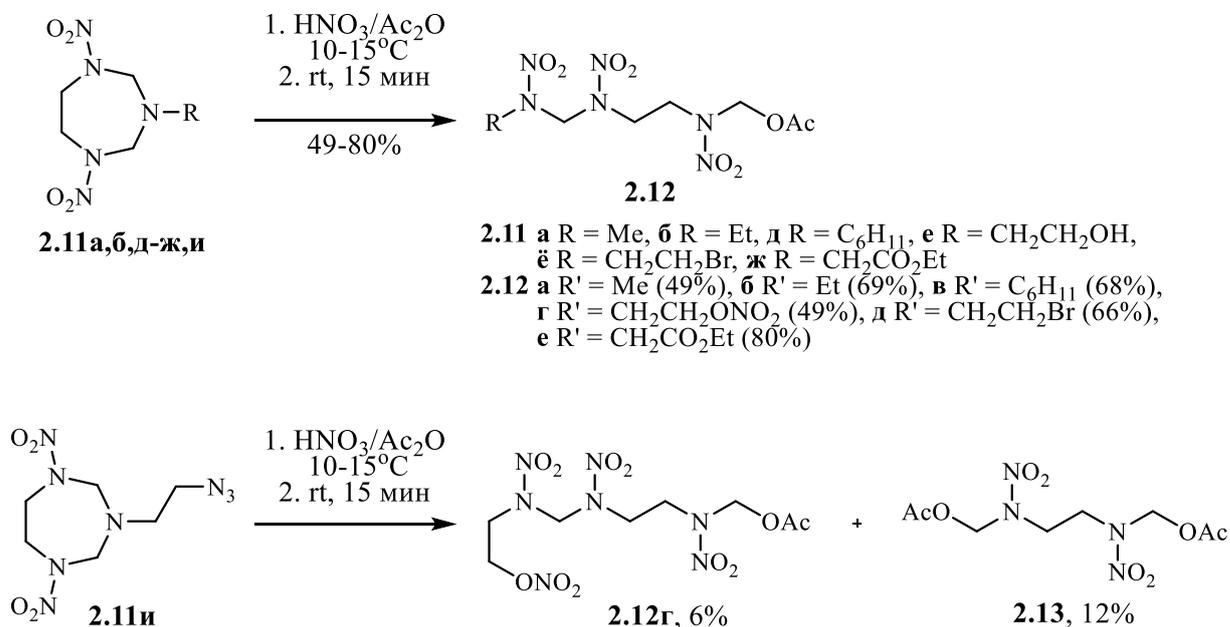
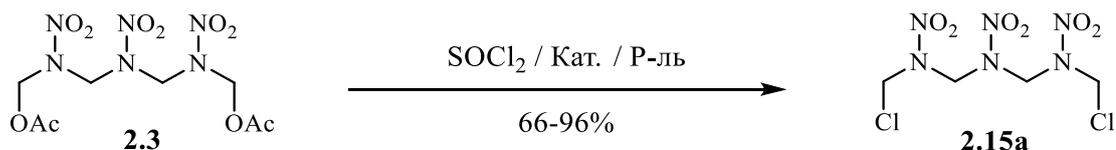


Схема 2.10

Мы выяснили, что процесс нитролиза *бис*(триазепана) **2.11з** не протекает при 10-15°C. Однако, при повышении температуры до 55°C диацетат **2.14ё**, содержащий шесть нитраминогрупп, был получен с выходом 56% (схема 2.11). Нами показано, что

пентаоксид фосфора (строка 13) и оксихлорид фосфора (строка 14), в присутствии которых продукт **2.15a** был выделен с выходами 4-36%. Не показали каталитической активности в этом процессе оксид кремния (строка 11), оксид алюминия (строка 12), $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (строка 16), а также хлориды лития и алюминия (строки 17-18). И наоборот, высокие выходы продукта **2.15a** (77-92%) были получены при использовании таких кислот Льюиса, как ZnCl_2 , FeCl_3 , SnCl_2 , SnCl_4 (строки 19-22). Однако наибольшую эффективность показал TiCl_4 , в присутствии которого выход целевого *N*-(хлорметил)нитрамина **2.15a** достигал 96%. Важную роль играет и растворитель. Так, замена CH_2Cl_2 на ДХЭ позволила сократить время процесса с 3 до 2 ч при проведении процесса при комнатной температуре (строка 24). При нагревании реакционной массы до 40°C время, требуемое для завершения реакции, сокращается до 15 мин без потерь в выходе. Однако дальнейшее повышение температуры привело к частичному разложению продукта и снижению выхода до 90%.

Таблица 2.1. Оптимизация условий реакции^[a] синтеза соединения **2.15a**.



№	Катализатор	Растворитель	Время ^[б] , ч	Выход 2.15a ^[в] , %
1	H_2SO_4	CH_2Cl_2	17	66
2	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	CH_2Cl_2	24	23
3	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	CH_2Cl_2	24	31
4	TsOH	CH_2Cl_2	24	26
10	MgSO_4	CH_2Cl_2	24	4
11	SiO_2	CH_2Cl_2	24	Н/р ^[а]
12	Al_2O_3	CH_2Cl_2	24	Н/р ^[а]
13	P_2O_5	CH_2Cl_2	24	6

№	Катализатор	Растворитель	Время ^[б] , ч	Выход 2.15a ^[в] , %
14	POCl ₃	CH ₂ Cl ₂	24	36
15	NaH ₂ PO ₄	CH ₂ Cl ₂	24	Н/р ^[а]
16	BF ₃ ·OEt ₂	CH ₂ Cl ₂	24	Н/р ^[а]
17	LiCl	CH ₂ Cl ₂	24	Н/р ^[а]
18	AlCl ₃	CH ₂ Cl ₂	24	Н/р ^[а]
19	FeCl ₃	CH ₂ Cl ₂	24	77
20	ZnCl ₂	CH ₂ Cl ₂	3	88
21	SnCl ₂	CH ₂ Cl ₂	3	85
22	SnCl ₄	CH ₂ Cl ₂	4	92
23	TiCl ₄	CH ₂ Cl ₂	3	96
24	TiCl₄	DCE	2	96
25	TiCl ₄	THF	24	Н/р ^[а]
26	TiCl ₄	EtOAc	24	88
27	TiCl ₄	DCE	0.25 ^[в]	96
28	TiCl ₄	DCE	0.15 ^[г]	90

Примечания: ^[а] Реакции проводили с 0.85 ммоль **2.3**, 2 ммоль SOCl₂ и 5 молн. % катализатора в 5 мл растворителя при 20°C в течение не более чем 24 ч. ^[б] Время до полного превращения **2.3** в **2.15a**, но не более 24 ч. ^[в] Реакция проведена при 40°C. ^[г] Реакция проведена при 50°C. ^[а] Не реагирует, субстрат возвращен полностью.

Нами продемонстрировано, что этот протокол имеет общий характер и его эффективность доказана нами на широком ряде моно-*N*- и ди-*N,N'*-(ацетоксиметил)нитрамино, включающих от одной до четырех нитраминогрупп и различные алкильные фрагменты (схема 2.12). Желаемые *N*-(хлорметил)нитрамины были получены с выходами до 98%. Отметим, что протеканию процесса не препятствует

наличие в субстрате непердельных связей и атомов галогена, и продукты с такими заместителями также были выделены с высокими выходами.

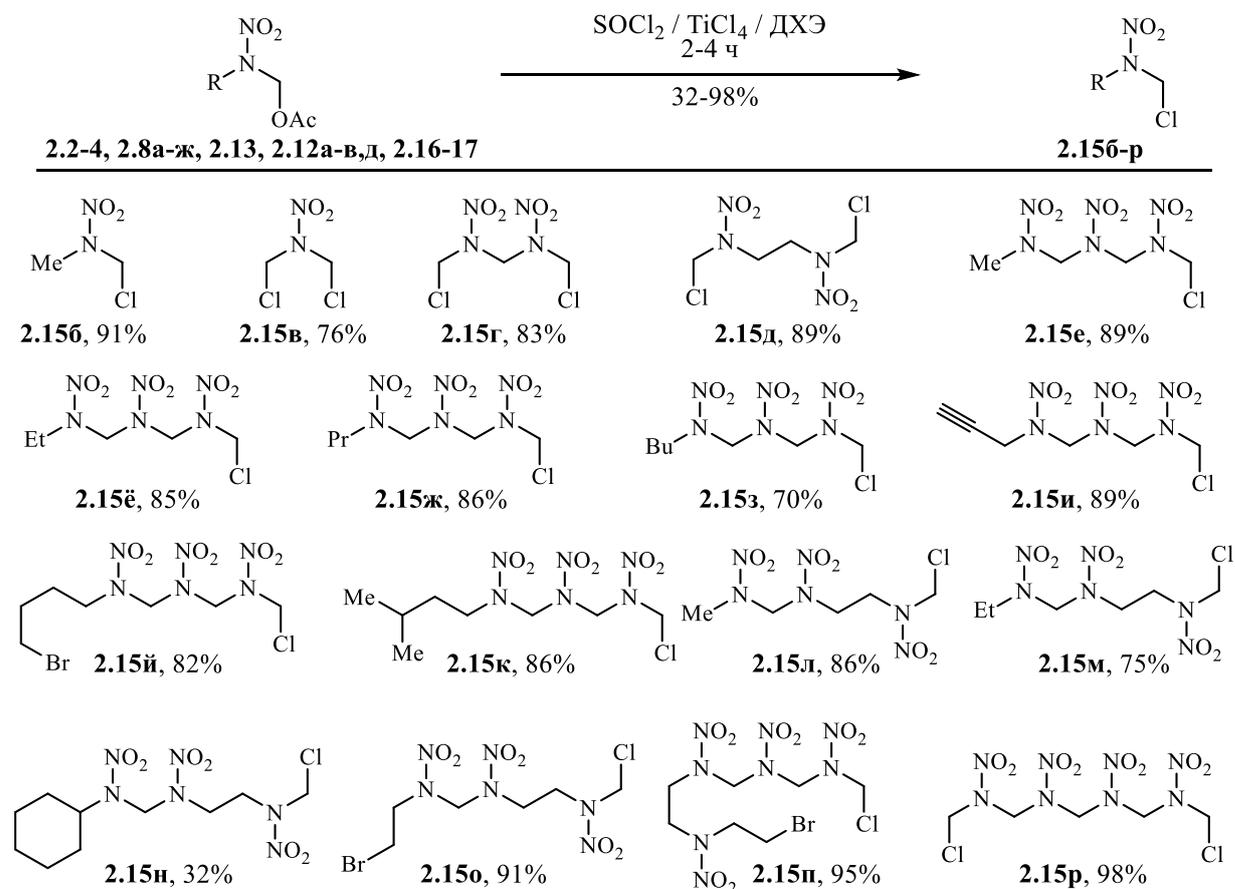


Схема 2.12

Полученные структуры были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{14}N , методом элементного анализа, а строение соединений **2.16д,р** дополнительно подтверждено рентгеноструктурным анализом.

2.1.3 Разработка метода синтеза *N*-(хлорметил)нитраминол из первичных нитраминол и их метилольных производных

Как показано в литературном обзоре, ранее для превращения *N*-(метилол)нитраминол в хлорметильные производные в качестве катализаторов использовались протонные кислоты (AcOH и конц. H_2SO_4), а кислоты Льюиса в этом процессе не использовались. Мы выяснили, что TiCl_4 не катализирует замещение гидроксигруппы в *N*-(метилол)нитраминах на хлор. При скрининге кислот Льюиса, которые дали наилучшие результаты в случае хлорирования *N*-

(ацетоксиметил)нитраминов (FeCl_3 , ZnCl_2 , SnCl_2 , SnCl_4) нами обнаружено, что замена TiCl_4 на SnCl_2 позволяет осуществить требуемый процесс в ДХЭ уже при комнатной температуре в течение 1-4 ч (контроль реакции осуществлялся при помощи метода ТСХ). *N*-(Хлорметил)нитрамины, синтезированные из *N*-(метилол)нитраминов, приведены на схеме 2.13. Выходы целевых продуктов в этом случае находятся в диапазоне 62-81%, что на 10-20% ниже, чем достигнутые из соответствующих ацетоксипроизводных, и, вероятно, обусловлено более низкой стабильностью метилолнитраминов.

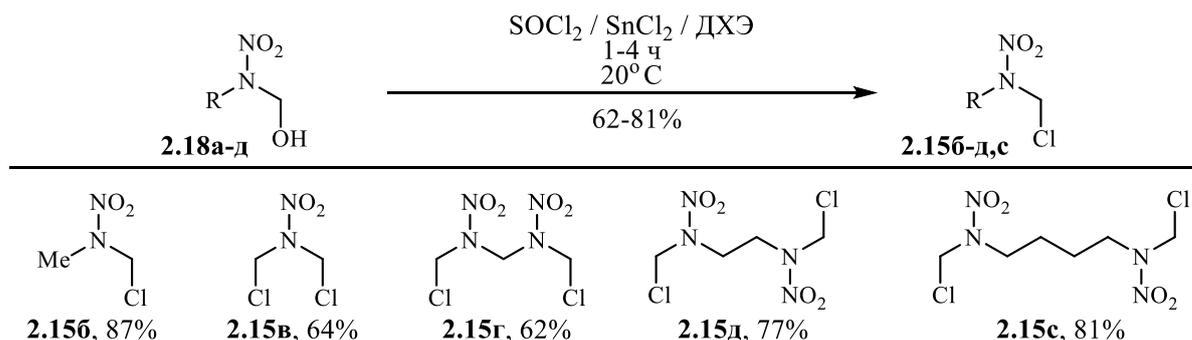


Схема 2.13

Процесс прямого хлорметилирования доступных первичных нитраминов позволяет в ряде случаев избежать стадии синтеза и выделения метилольных производных нитраминов, что зачастую очень привлекательно. В литературе сообщалось, что реакция протекает при перемешивании первичного нитрамина с параформом и тионилхлоридом в присутствии конц. H_2SO_4 . Нами показано, что превращение также катализируется кислотами Льюиса (FeCl_3 , ZnCl_2 , SnCl_2 , SnCl_4), однако лучшие результаты достигнуты при использовании SnCl_2 (схема 2.14). В этом случае процесс завершается за 1-3 ч (контроль за ходом реакции осуществлялся с помощью метода ТСХ) при комнатной температуре в ДХЭ, а выходы продуктов достигают 88%. Метод имеет ограничения. Так, например, попытки получить производное **2.16ф**, включающее цианоэтильный фрагмент, не увенчались успехом, что, по всей видимости, обусловлено параллельными реакциями нитрильной группы с катализатором, а крайне низкая нуклеофильность фуразановых нитраминов (из-за электроноакцепторного влияния фуразанового цикла) вероятно стала причиной неудачных попыток получить соединения **2.16ц** и **2.16ч**.

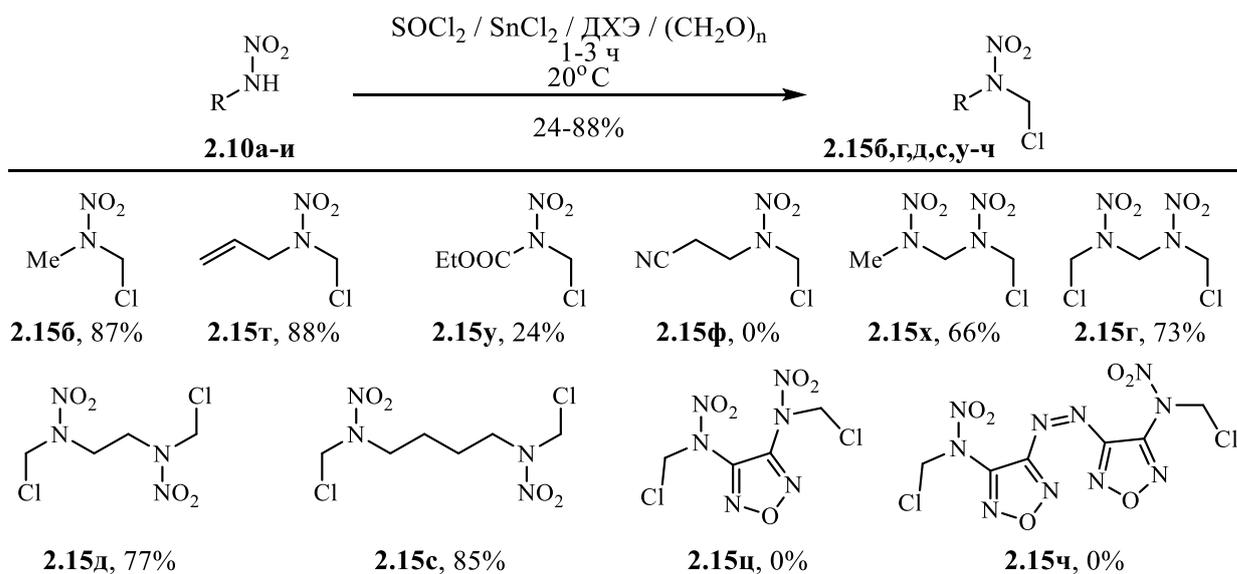


Схема 2.14

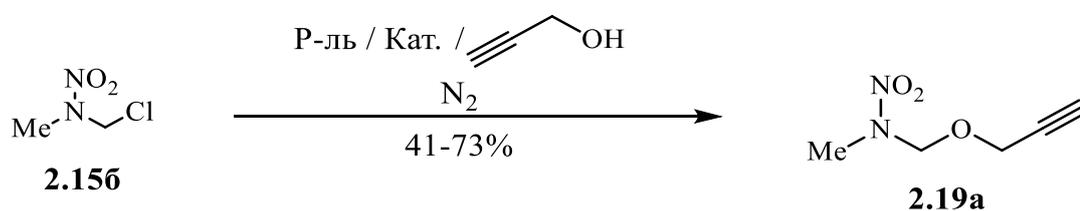
Таким образом, были разработаны три дополняющие друг друга метода синтеза *N*-(хлорметил)нитрамина, обеспечивающие их получение с высокими выходами либо из первичных нитрамина, либо из *N*-(метилол)нитрамина, либо из *N*-(ацетоксиметил)нитрамина. Такая гибкость сырьевой базы способна обеспечить надежное производство необходимых *N*-(хлорметил)нитрамина.

2.2. Синтез пропаргиловых эфиров *N*-(метилол)нитрамина

Как показано в литературном обзоре, атом хлора в *N*-(хлорметил)нитраминах весьма подвижен и замещается даже такими слабыми нуклеофилами, как спирты (в отсутствие оснований или катализаторов). Мы предположили, что при использовании пропаргилового спирта могут быть получены пропаргиловые эфиры *N*-(метилол)нитрамина, представляющие интерес в качестве функционализированных синтонов для синтеза разнообразных производных, в частности, мономеров для получения нитраминополимеров. В качестве модельного субстрата был использован *N*-(хлорметил)метилнитрамин **2.15б**. Для исключения реакции исходного соединения со средой в качестве растворителя использовались инертные ДХЭ и CH_2Cl_2 . Хлороформ и четыреххлористый углерод не подходили для осуществления процесса из-за низкой растворимости в них хлорметильных производных. Наше исследование показало, что в дихлорэтано при трехкратном избытке пропаргилового спирта реакция с хлорметилнитраминам **2.15б** при комнатной температуре не протекает (таблица 2.2). При

использовании 10 экв. пропаргилового спирта целевое соединение **2.19a** образуется с выходом 41% (20°C, 24 ч.). Замена растворителя на CH₂Cl₂, а также введение катализаторов не позволили существенно изменить выход. Увеличение избытка спирта до 10 экв. с одновременным увеличением температуры процесса привело к образованию с невысоким выходом ожидаемого эфира **2.19a**. Однако мы обнаружили, что при использовании 10 экв. спирта без растворителя реакция заканчивается уже через 30 мин при комнатной температуре, а продукт **2.19a** при этом образуется с выходом 73%. Избыток пропаргилового спирта по окончании реакции удалялся из реакционной смеси под вакуумом и использовался в других синтезах.

Таблица 2.2. Оптимизация процесса синтеза соединения **2.19a**.



№	Соотношение 2.156 :спирт, ммоль	Растворитель (мл)	Температура, °C	Время, ч ^[a]	Катализатор	Выход 2.19a , %
1	1:3	ДХЭ (5 мл)	25	24	-	Н/р ^[6]
2	1:3	ДХЭ (5 мл)	25	24	TiCl ₄	Н/р ^[6]
3	1:10	ДХЭ (5 мл)	25	24	-	41
4	1:10	ДХЭ (5 мл)	83	12	-	42
5	1:3	CH ₂ Cl ₂ (7 мл)	25	24	-	Н/р ^[6]
6	1:3	CH ₂ Cl ₂ (7 мл)	25	24	SnCl ₂	- ^[b]
7	1:10	CH ₂ Cl ₂ (7 мл)	40	1	-	44
8	1:10	-	25	0.5	-	73

Примечания: ^[a] – контроль реакции методом тонкослойной хроматографии, ^[6] – не реагирует, субстрат возвращен полностью, ^[b] – осмоление реакционной массы.

Несмотря на то, что эта реакция имеет общий характер, для синтеза других представителей ряда пропаргиловых эфиров *N*-(метилол)нитраминов потребовалась небольшая корректировка условий (схема 2.15). Во всех случаях контроль процесса осуществлялся методом ТСХ. Так, для завершения реакции 1,3-дихлор-2-нитро-2-азапропана **2.15в** с пропаргиловым спиртом (соотношение 1:10) при 20°C требуется более 8 ч. Однако, при проведении процесса при 60°C желаемый продукт **2.19б** был выделен с выходом 88%. Поскольку хлорметилнитрамина **2.15а,г,д,р** кристаллические вещества, для нормального протекания реакции потребовалось увеличить избыток пропаргилового спирта до 20 экв. 1,5-Дихлор-2,4-динитро-2,4-дизапапентан **2.15г** превращается в целевой эфир **2.19в** при 20°C за 24 ч с выходом 26%. Увеличение температуры до 60°C позволило повысить выход **2.19в** до 59% и сократить время процесса до 30 мин. Атом хлора в *N*-(хлорметил)нитраминах **2.15а,р** практически не замещается при 25°C (через 24 ч зафиксировано образование лишь следовых количеств продуктов реакции). При проведении процесса при 60°C пропаргиловый эфир тринитраминного производного **2.19г** образовывался с выходом 81% через 2 ч, а при 100°C он был выделен с выходом 84% уже через 0.5 ч. Соединение **2.19д** с четырьмя нитраминными группами было получено с выходом 48% через 8 ч, когда реакция дихлорида **2.15р** с пропаргиловым спиртом была проведена при 40°C. При 60°C выход возрос до 81%, а полная конверсия произошла за 2 ч. Подъем температуры до 100°C привел к снижению выхода до 60%. Дихлорид **2.15д**, содержащий в структуре этиленовый фрагмент, оказался гораздо более реакционноспособным, чем соответствующий метиленовый гомолог. Реакция **2.15д** с пропаргиловым спиртом полностью завершилась за 1 ч уже при комнатной температуре, давая продукт **2.19е** с выходом 85%; повышение температуры реакции приводит лишь к разложению субстрата.

Полученные результаты демонстрируют, что реакционная способность хлорметильных производных понижается в ряду: **2.15б** > **2.15д** > **2.15а** > **2.15в** > **2.15г** > **2.15д**.

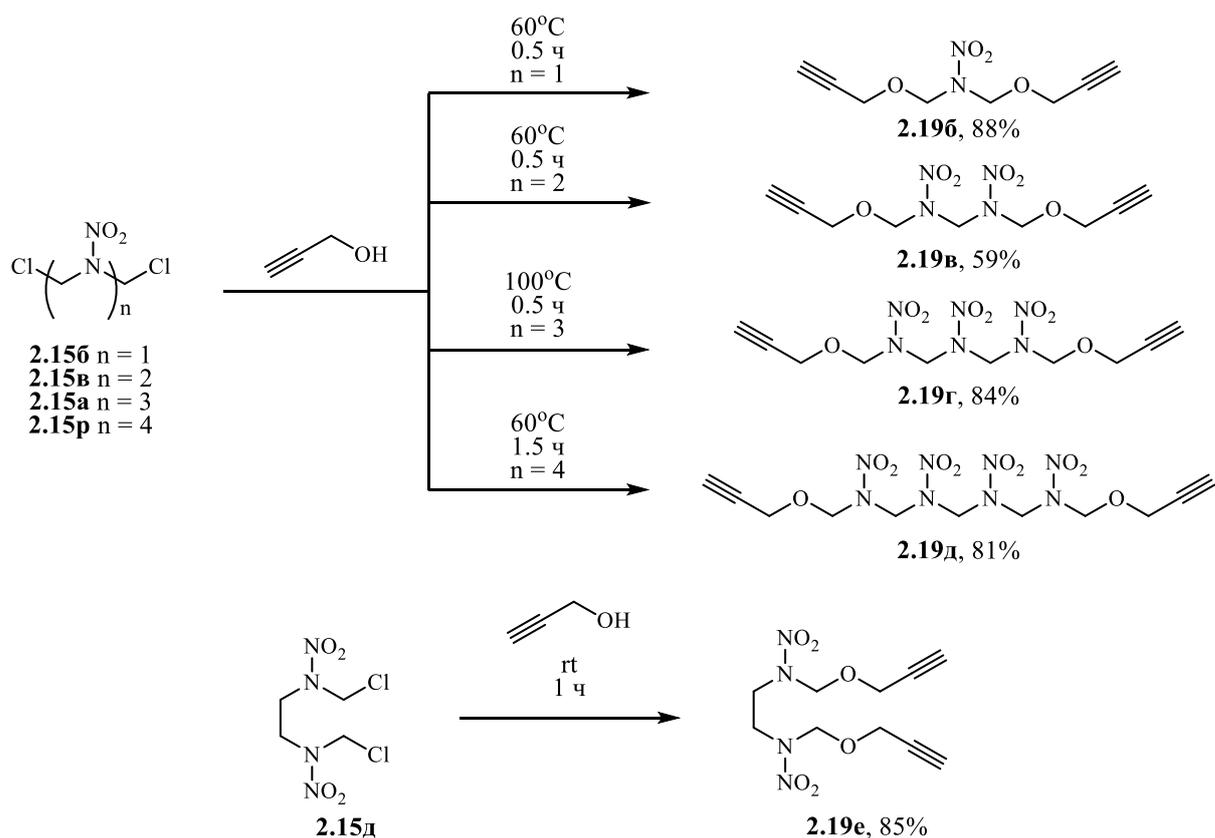
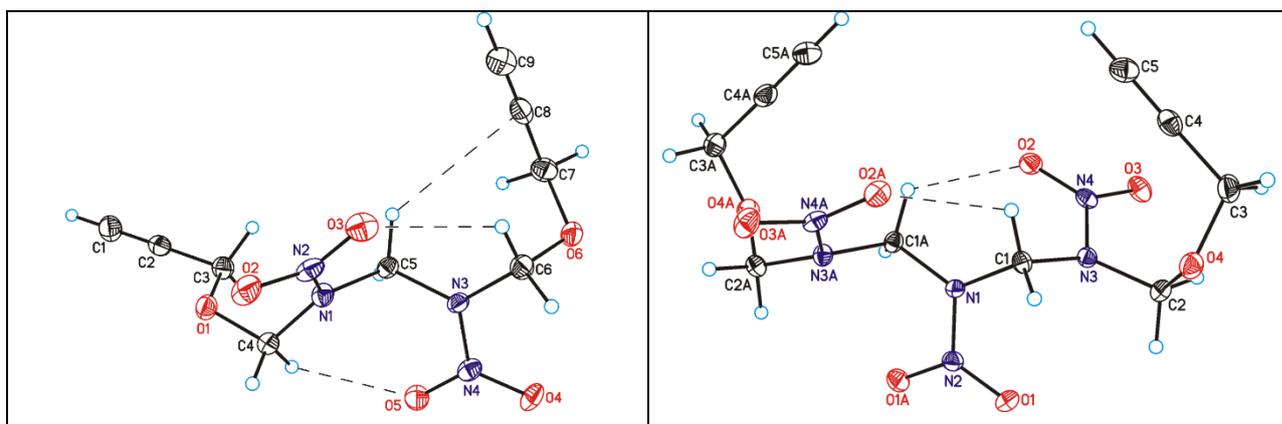


Схема 2.15

Для соединений **2.19г** и **2.19е** методом калориметрии сгорания измерены энтальпии образования, которые составляют 92.0 ± 5.8 и 43.5 ± 3.7 кДж/моль соответственно.

Синтезированные пропаргиловые эфиры были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{14}N , методом элементного анализа, а строение соединений **2.19в,г,е** подтверждено рентгеноструктурным анализом (Рис. 2.1.).



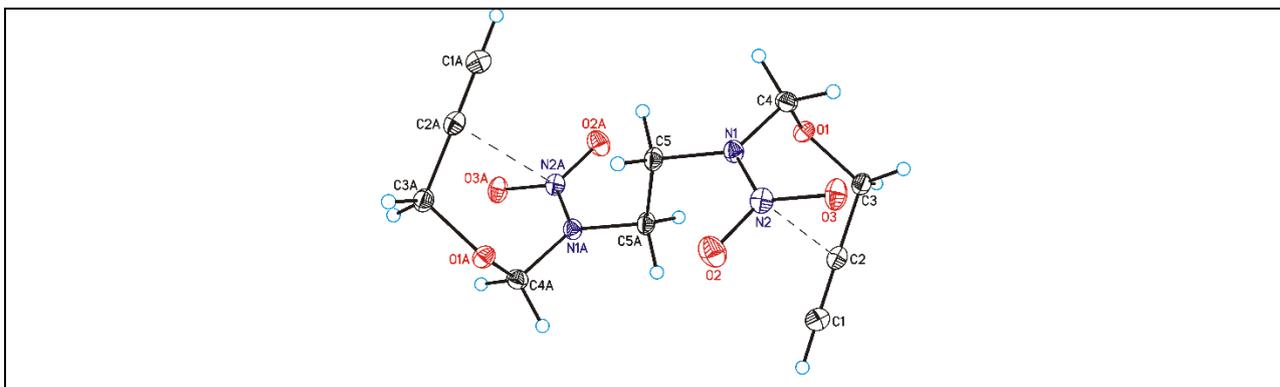


Рис. 2.1. Общий вид молекул **2.19в** (слева сверху), **2.19г** (справа сверху), **2.19е** (снизу)

Соединения **2.19в** и **2.19г** кристаллизуются в пространственных группах $Pca2_1$ и $P4_32_12$ с плотностями 1.515 и 1.541 г/см³ при 298 К, соответственно, и включают четыре молекулы в элементарную ячейку (для обоих образцов). Согласно квантово-химическому расчету, экспериментально наблюдаемые молекулярные конформации соединений **2.19в** и **2.19г** весьма похожи на локальный минимум для изолированных молекул. Для **2.19в** взаимная ориентация групп NNO_2 такова, что межплоскостной угол равен 120.1(2)°. Для **2.19г** ориентация боковых групп NNO_2 относительно центральной близка к наблюдаемой для **2.19в** (межплоскостной угол равен 114.9(2)°); она стабилизируется (по крайней мере частично) внутримолекулярными контактами С-Н...О (рис. 1), на что указывают результаты топологического анализа рассчитанной электронной плотности. В результате фрагмент С6- $N3(NO_2)$ -С5- $N1(NO_2)$ -С4 **2.19в** и фрагмент С2- $N3(NO_2)$ -С1- $N1(NO_2)$ -С1А **2.19г** имеют аналогичную геометрию. На рисунке 2.1 наглядно продемонстрировано, что взаимная ориентация пропаргильных фрагментов в структурах **2.19в** и **2.19г** существенно различается. У **2.19в** фрагмент С7-С8≡С9 направлен «внутри» молекулы, участвуя во внутримолекулярном контакте С-Н...π, тогда как другой пропаргильный фрагмент направлен «наружу» и не участвует во внутримолекулярных нековалентных взаимодействиях. Напротив, у **2.19г** концевые пропаргильные фрагменты ориентированы «внутри» молекулы, т. е. расположены близко друг к другу, и не участвуют во внутримолекулярных нековалентных взаимодействиях. Соединение **2.19е** кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/c$ с расчетной плотностью 1.475 г/см³ при 20°С. Асимметричная элементарная ячейка содержит половину молекулы, расположенной в центре симметрии. Нитрогруппы псевдотранс-ориентированы относительно друг друга так, что псевдоторсионный угол $N2-N1...N1A-N2A$ равен 180° (рис. 2.1). Пропаргильные группы ориентированы «внутри» молекулы и образуют угол 21.5(2)° с плоскостями соответствующих нитраминогрупп. Межатомное расстояние С2... $N2$ (С2А... $N2A$)

(3.131(2)Å) меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов, что может означать наличие π ... π -взаимодействия между пропаргильной и нитраминогруппами.

Таким образом, впервые разработан метод синтеза моно- и дипропаргильных эфиров *N*-(метилол)нитраминов из *N*-(хлорметил)нитраминов и пропаргильного спирта. Для синтеза не требуются ни растворители, ни катализатор, а избыток пропаргильного спирта регенерируется. Процесс прост, дешев, позволяет получать продукты с хорошими выходами и легко масштабируется. Синтезированные дипропаргильные эфиры представляют интерес в качестве мономеров, а также синтонов для получения полигетероциклических нитраминов.

2.3 Разработка способов синтеза *N*-(пропаргил)нитраминов

Для синтеза соединений, где пропаргильный фрагмент непосредственно связан с нитраминогруппой, *N*-(пропаргил)нитраминов, было исследовано два подхода: (i) алкилирование анионов первичных нитраминов пропаргилирующими реагентами, и (ii) алкилирование первичных нитраминов спиртами в условиях реакции Мицунобу (схема 2.16).

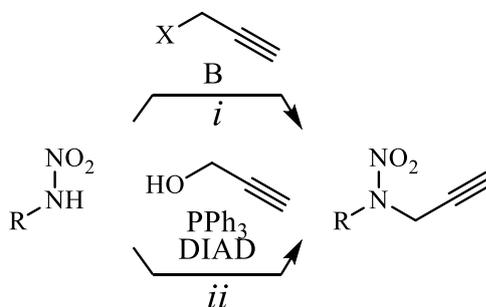


Схема 2.16

2.3.1 Синтез *N*-(пропаргил)нитраминов алкилированием анионов первичных нитраминов

Первые попытки алкилирования первичных нитраминов были предприняты еще в 19 веке [109]. Это направление исследований получило, в дальнейшем существенное развитие. Было показано, что нитраминогруппа и анионы первичных нитраминов амбидентны. Как указано на схеме 2.17, эти анионы могут алкилироваться как по атому

азота аминогруппы, так и кислорода нитрогруппы, давая изомерные продукты – *N-R-N*-алкилнитраминаы (**а**) или 1-алкокси-2-*R*-дiazен-1-оксиды (**б**). Соотношение продуктов зависит как от природы первичного нитрамина и алкилирующего реагента, так и от условий реакции [70, 100, 110]. Образующиеся diazenоксиды обычно имеют низкую стабильность и разлагаются в реакционной смеси.

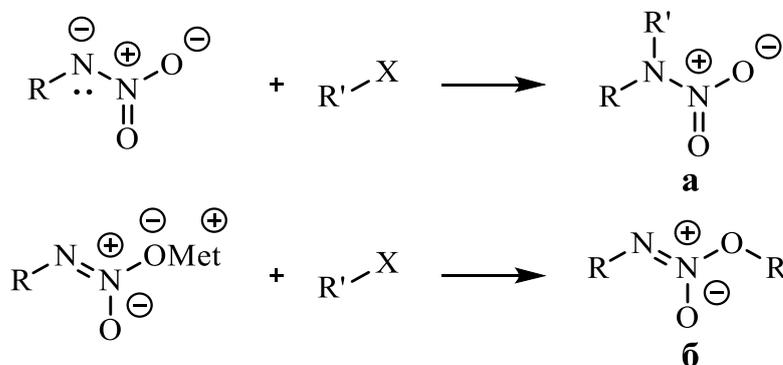


Схема 2.17

Несмотря на обширное число работ по химии нитраминаов и широкий круг известных комбинаций нитраминогруппы с различными структурными фрагментами, на момент начала нашего исследования было известно менее десятка *моно*пропаргилнитраминаов [90-94], а *дипро*паргильные аналоги и вовсе описаны не были. Более того, лишь несколько пропаргилнитраминаов были охарактеризованы методом ЯМР ^1H , остальные спектральные данные отсутствовали. Таким образом, перед нами стояла задача разработать методы синтеза *N*-(пропаргил)нитраминаов из доступного сырья и изучить строение этих соединений современными спектральными методами.

Привлекательным объектом для нас был ди(пропаргил)нитрамин, стратегия синтеза которого основывалась на использовании в качестве субстрата доступного и дешевого *N*-нитроуретана **2.15в**, что показано на схеме 2.18.

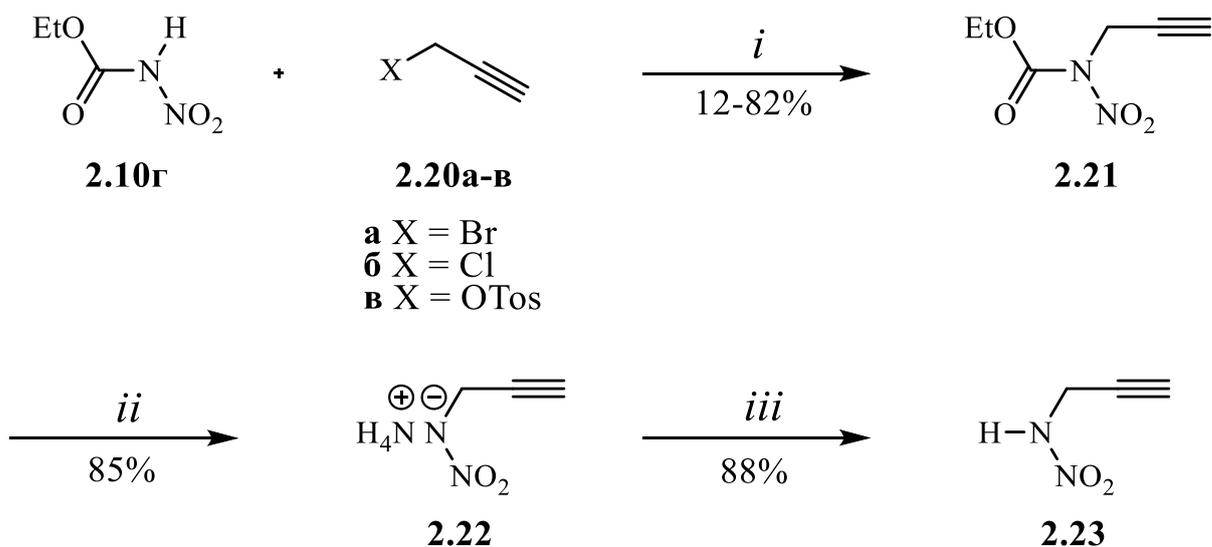


Схема 2.18 Условия реакций: *i*, различные растворители и основания, 20-80°C, *ii*, NH₃/Et₂O, *iii*, H⁺

На первом этапе нитроуретан **2.10г** подвергался пропаргиллированию, для чего была исследована возможность использования пропаргилбромида **2.20а**, пропаргилхлорида **2.20б** или пропаргилтозилата **2.20в** (таблица 2.3). Контроль реакции осуществлялся методом ТСХ. Продемонстрировано, что использование в качестве основания триэтиламина дает лучший результат. Скрининг растворителей показал, что алкилирование нитроуретана **2.10г** пропаргилбромидом **2.20а** протекает при комнатной температуре в хлористом метиле, бензоле, ТГФ, MeOH, ДМСО и MeCN. Самый высокий выход (71%) был получен при эквимольном соотношении компонентов в ДМФА при 25°C через 96 ч. Использование избытка пропаргилирующего агента не влияло на выход продукта **2.21**. Добавка иодида калия сокращает время, необходимое для протекания процесса до 24 ч, но вместе с тем снижает выход продукта до 49%. Увеличение температуры до 80°C привело к уменьшению времени полной конверсии до 2 ч с одновременным падением выхода до 63%. Замена пропаргилирующего агента на пропаргилхлорид **2.20б** дала сложную смесь веществ. Нами обнаружено, что при использовании пропаргилтозилата **2.20в** в присутствии триэтиламина в ДФМА через 96 ч желаемый *N*-(пропаргил)нитроуретан **2.21** образуется с максимальным выходом 82%.

Таблица 2.3. Оптимизация условий синтеза соединения **2.21**.

№	Реагент	Основание (В)	2.10г : 2.20 : В	Катализатор	Растворитель	Т, °С	Время, ч	Выход 2.21 , %
1	2.20a	NEt ₃	1:1.6:1.1	-	CH ₂ Cl ₂	40	8	12
2	2.20a	NEt ₃	1:1:1	-	CH ₂ Cl ₂	25	96	27
3	2.20a	NEt ₃	1:1:1	-	C ₆ H ₆	25	96	25
4	2.20a	NEt ₃	1:1:1	-	MeCN	25	96	43
5	2.20a	NEt ₃	1:1:1	-	MeCN	25	160	55
6	2.20a	NEt ₃	1:1:1	-	ДМСО	25	96	57
7	2.20a	NEt ₃	1:1:1	-	Ацетон	25	96	35
8	2.20a	NEt ₃	1:1:1	-	ТГФ	25	96	30
9	2.20a	NEt ₃	1:1:1	-	MeOH	25	96	5
10	2.20a	NEt ₃	1:1:1	-	MeCN	80	1	41
11	2.20a	NEt ₃	1:1:1	-	MeCN	80	2	53
12	2.20a	NEt ₃	1:1:1	-	MeCN	80	3	47
13	2.20a	NEt ₃	1:1:1	KI	MeCN	80	1	47
14	2.20a	NEt ₃	1:1:1	KI	MeCN	25	24	25
15	2.20a	NEt ₃	1:1:1	-	ДМФА	25	24	30
16	2.20a	NEt ₃	1:1:1	-	ДМФА	25	48	65

№	Реагент	Основание (В)	2.10г : 2.20 : В	Катализатор	Растворитель	Т, °С	Время, ч	Выход 2.21 , %
17	2.20а	NEt ₃	1:1:1	-	ДМФА	25	72	67
18	2.20а	NEt ₃	1:1:1	-	ДМФА	25	96	71
19	2.20а	NEt ₃	1:1.5:1	-	ДМФА	25	96	71
20	2.20а	NEt ₃	1:1:1	-	ДМФА	25	120	57
21	2.20а	NEt ₃	1:1:1	КІ	ДМФА	25	24	49
22	2.20а	K ₂ CO ₃	1:1:0.5	-	ДМФА	25	96	69
23	2.20а	K ₂ CO ₃	1:2:0.5	-	ДМФА	80	1	50
24	2.20а	K ₂ CO ₃	1:2:0.5	-	ДМФА	80	2	63
25	2.20а	K ₂ CO ₃	1:2:0.5	-	ДМФА	80	3	60
26	2.20б	NEt ₃	1:1:1	-	ДМФА	25	96	0 ^[а]
27	2.20в	NEt₃	1:1.1:1	-	ДМФА	25	96	82

Примечания: ^[а] – сложная смесь веществ.

При обработке *N*-(пропаргил)нитроуретана **2.21** избытком газообразного аммиака в диэтиловом эфире сложноэфирная группа легко удалялась с образованием аммонийной соли **2.22** с выходом 85%. Исследование показало, что при подкислении **2.22** образуется пропаргилнитрамин **2.23**, выход которого, однако, зависит от типа используемой кислоты. Наибольший выход (88%) был достигнут при использовании ортофосфорной кислоты.

Для синтеза целевого ди(пропаргил)нитрамина **2.24** исследовано алкилирование пропаргилнитрамина **2.23** в ДМФА пропаргилбромидом **2.20а**, и пропаргилтозилатом **2.20в** с различными основаниями (схема 2.19, таблица 2.4).

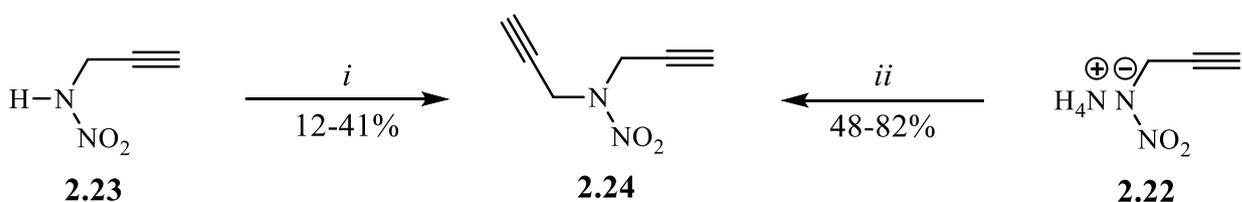


Схема 2.19 Условия реакций: *i*, HC≡CCH₂X (**2.20а,в**), основание, ДМФА, 20-80 °С, *ii*, HC≡CCH₂X (**2.20а,в**), ДМФА, 20-80°С

Из-за отсутствия электрооакцепторного карбоэтоксильного фрагмента анион соединения **2.23** обладает большей нуклеофильностью, по сравнению с анионом **2.15в**, поэтому процесс алкилирования протекает быстрее. Однако, выход целевого ди(пропаргил)нитрамина **2.24** выход не превышал 43% как при использовании пропаргилбромида **2.20а**, так и пропаргилтозилата **2.20в**. Попытки смены основания (NEt₃) на карбонаты металлов (Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃) или повышение температуры приводили к падению выхода.

Таблица 2.4. Оптимизация условий реакции^[а] пропаргилнитрамина **2.23** с пропаргилирующими реагентами **2.20а,в**.

№	Реагент	Основание	Т, °С	Время, ч	Выход 2.24 , %
1	2.20в	NEt ₃	20	96	35
2	2.20в	NEt ₃	20	48	43
3	2.20а	NEt ₃	20	48	31
4	2.20в	Li ₂ CO ₃	20	48	12
5	2.20в	Na ₂ CO ₃	20	48	18
6	2.20в	K ₂ CO ₃	20	48	23
7	2.20в	NEt ₃	40	48	41
8	2.20в	NEt ₃	40	60	34
9	2.20а	Na ₂ CO ₃	40	48	19

Примечания: ^[а] – реакции проводили с 10 ммоль **2.23**, 11 ммоль соединения **2.20а/2.20в** и 1 экв. основания в 10 мл ДМФА.

Нами найдено, что при обработке аммонийной соли **2.22** пропаргилбромидом **2.20а** в ДМФА при 20°С реакция завершается через 12 ч с выходом продукта **2.24** 48% (таблица 2.5). При полуторакратном избытке пропаргилирующего агента выход возрос до 66%. Нагрев реакционной смеси до 60°С привел к падению выхода до 60%. Мы обнаружили, что использование пропаргилтозилата **2.20в** наиболее эффективно. Так, выход

дипропаргилнитрамина **2.24** через 12 ч составил 68% при соотношении **2.22** : **2.20в** = 1:1. При повышении температуры до 60°C процесс завершается за 30 мин, давая продукт **2.24** с выходом 82%.

Таблица 2.5. Оптимизация условий реакции^[a] аммонийной соли пропаргилнитрамина **2.22** с пропаргилирующими реагентами **2.20а,в**.

№	Реагент	Соотношение 2.22 : 2.20	Т, °С	Время, ч	Выход 2.24 , %
1	2.20а	1:1	20	12	48
2	2.20а	1:1.1	20	12	51
3	2.20а	1:1.5	20	12	66
4	2.20а	1:1.5	60	0.5	60
5	2.20а	1:1.5	60	1	56
6	2.20в	1:1	20	12	68
7	2.20в	1:1	60	0.5	82
8	2.20в	1:1	40	1	81
9 ^[б]	2.20в	1:1	60	6	63

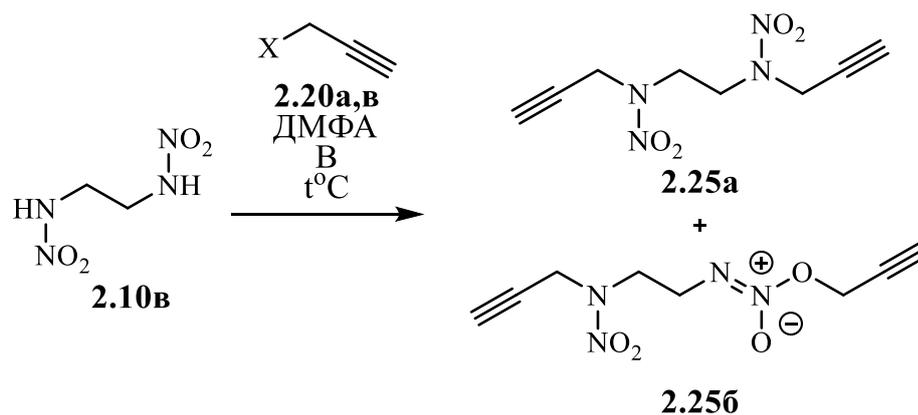
Примечание: ^[a] – реакции проводили с 10 ммоль **2.22**, 10-15 ммоль соединения **2.20а** / **2.20в** в 10 мл ДМФА ^[б] – реакция проведена в MeCN.

Отметим, что в оптимизированных условиях образовывался исключительно продукт *N*-алкилирования. Очистка целевого ди(пропаргил)нитрамина **2.24** достигается простой фильтрацией сырца через небольшой слой силикагеля. Реакция хорошо масштабируется, что делает ее пригодной для практического применения.

Мы продолжили наши исследования с целью расширения ряда *N*-(пропаргил)нитраминов. Перспективным исходным соединением является легкодоступный *N,N*'-этилендинитрамин **2.10а**. Был изучен процесс его алкилирования пропаргилбромидом **2.20а** и пропаргилтозилатом **2.20в** в условиях, схожих с теми, что мы использовали для синтеза соединений **2.10г** и **2.21-2.23**. Контроль реакции осуществлялся при помощи метода ТСХ. Нами обнаружено, что во всех случаях в ходе реакции образуется два продукта – *N,N*'- (**2.25а**) и *N,O*-дипропаргильные (**2.25б**) производные, которые были разделены хроматографически и детально охарактеризованы. Соотношение этих изомеров и выходы зависят от применяемого основания, однако *N,N*'-изомер всегда превалировал (таблица 2.6). При использовании триэтиламина в качестве основания при комнатной температуре наблюдалась очень медленная конверсия исходного соединения вне зависимости от используемого алкилирующего агента. При повышении температуры

до 60°C суммарный выход не превышал 21%. Дальнейшее увеличение температуры привело лишь к полному разложению субстрата. Самые высокие выходы (40-42%) получены при использовании пропаргилтозилата **2.20в** и щелочей в качестве оснований (KOH, LiOH, NaOH) в ДМФА (60°C, 3 ч). Выход *N,N*-продукта возрастал с увеличением размера катиона металла.

Таблица 2.6. Оптимизация условий реакции^[а] *N,N*-этилендинитрамина **2.10а** с пропаргилирующими реагентами **2.20а,в**.



№	Реагент	Основание	Температура, °C	Время, ч	Суммарный выход 2.25а+2.25б , %	Соотношение 2.25а:2.25б ^[в]
1	2.20а	NEt ₃	20	8	4 ^[б]	~2:1
2	2.20в	NEt ₃	20	8	6 ^[б]	~2:1
3	2.20а	NEt ₃	60	2	17	~2:1
4	2.20в	NEt ₃	60	2	21	~2:1
5	2.20а	NEt ₃	80	2	0 ^[г]	-
6	2.20в	NEt ₃	80	2	0 ^[г]	-
7	2.20а	K ₂ CO ₃	20	120	Н/р ^[б,д]	-
8	2.20в	K ₂ CO ₃	20	120	Н/р ^[б,д]	-
9	2.20в	K ₂ CO ₃	60	3	35	3:1

№	Реагент	Основание	Температура, °С	Время, ч	Суммарный выход 2.25а+2.25б, %	Соотношение 2.25а:2.25б ^[в]
10	2.20в	K ₂ CO ₃	80	3	0 ^[г]	-
11	2.20в	LiOH	60	3	40	1.1:1
12	2.20в	NaOH	60	3	42	1.3:1
13	2.20в	KOH	60	3	41	1.5:1

Примечания: ^[а] – соотношение **2.10а** : **2.20а** или **2.20в** : основание составляет 1.1 : 2.2 : 2. При использовании в качестве основания K₂CO₃ - 1 : 2.2 : 1; ^[б] – значительная часть исходных реагентов может быть возвращена из реакционной смеси после подкисления; ^[в] – соотношение продуктов определялось по данным ЯМР ¹H; ^[г] – наблюдается исчезновение алкилирующего реагента, но ожидаемые продукты не образуются; ^[д] – нет реакции.

Нами показано, что *N*-метилнитрамин **2.10б** реагирует с пропаргилтозилатом **2.20в** в присутствии NaOH в ДМФА при 60°C за 3 ч, давая продукт **2.26а** (схема 2.20). На завершение аналогичной реакции 3-нитрамино-4-нитрофуразана **2.10к**, где нитраминогруппа связана с сильным электроноакцепторным нитрофуразанильным фрагментом, потребовалось 11 ч. В обеих реакциях зафиксированы (ТСХ, ЯМР ¹H) и выделены только продукты *N*-алкилирования **2.26а** и **2.27а** с выходами 60% и 43% соответственно. *Бис*-(пропаргил)ьные продукты **2.28а** и **2.29а** получены алкилированием анионов 3,4-ди(нитрамино)фуразана **2.10з** и 4,4'-ди(нитрамино)азофуразана **2.10и** с выходами 8 и 12% через 10 и 14 ч соответственно. Вероятно, низкие выходы обусловлены как образованием и последующей деструкцией продуктов *O*-алкилирования, нестабильных в условиях реакции, так и постепенной деструкцией исходного соединения.

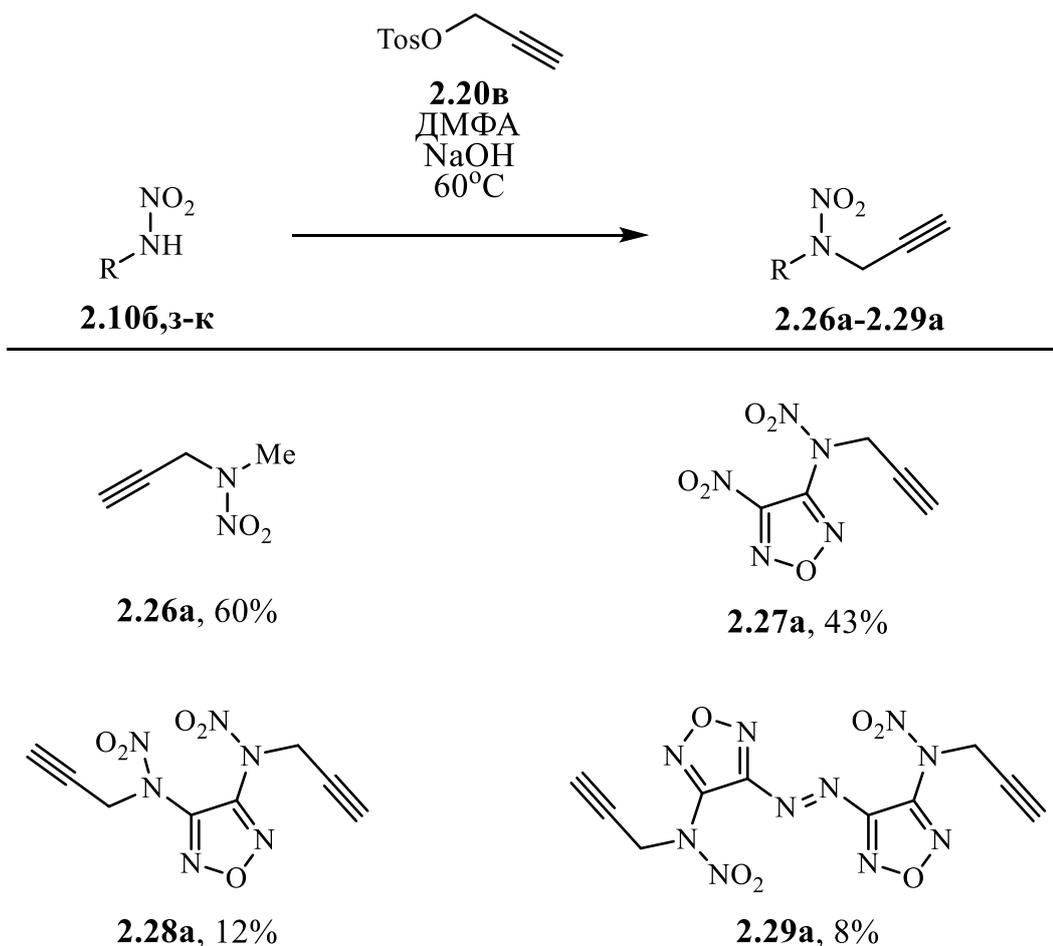


Схема 2.20

Все продукты, включая выделенный *N,O*-изомер **2.256**, стабильны и могут продолжительное время храниться в обычных условиях без разложения.

Синтезированные *N*-(пропаргил)нитрамы были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{14}N , методом элементного анализа.

Ниже для демонстрации характеристичных сдвигов приведены спектры двух изомеров - ди-*N,N'*-пропаргилнитрамина **2.25а** и алкоксидиазеноксиды **2.256**.

В протонном спектре *N,N'*-изомера **2.25а** можно наблюдать три сигнала (рисунок 2.2). Сигнал протонов $-\text{CH}$ проявляется триплетом при 2.45 м.д., дублет при 4.60 м.д. соответствует $-\text{CH}_2$ фрагменту у тройной связи. В свою очередь ^1H спектр *N,O*-изомера **2.256** содержит шесть сигналов из-за несимметричности его структуры. При этом протон метиновой группы для части, алкилированной по атому кислорода, смещен в более сильное поле (2.31 м.д.), а дублет метиленового фрагмента пропаргильной группы, напротив, в более слабое поле (4.85 м.д.). Протоны этиленового звена у $\text{N}=\text{N}^+(\text{O})\text{O}^-$ группы дают триплет в более сильном поле, чем те, что расположены рядом с нитраминогруппой (3.76 и 4.12 м.д., соответственно).

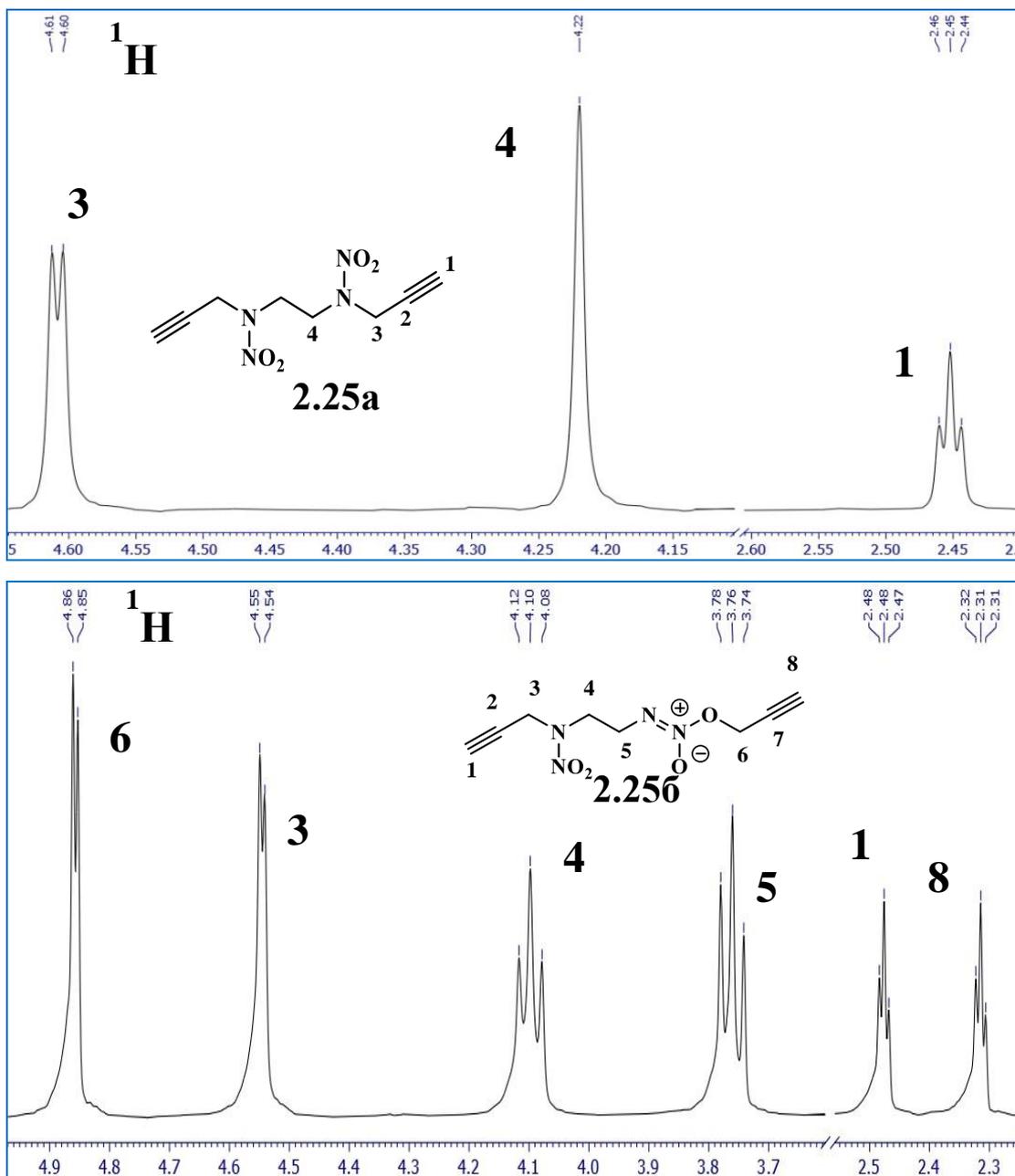


Рис. 2.2. Спектры ЯМР ^1H для соединений **2.25a** и **2.25b**

В углеродном спектре изомеров **2.25a** и **2.25b** ожидаемо наблюдаются четыре и восемь сигналов, соответственно (рисунок 2.3).

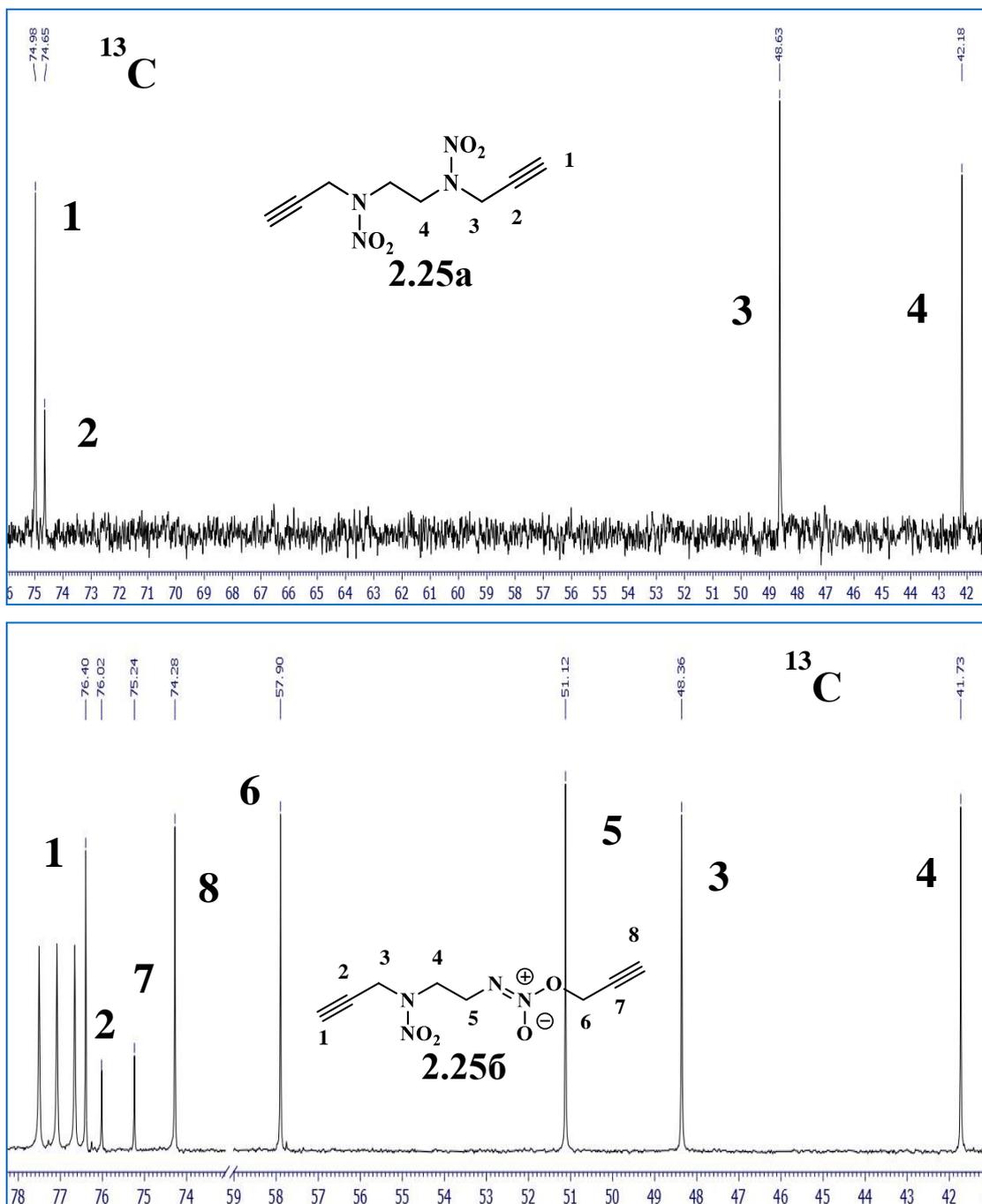


Рис. 2.3. Спектры ЯМР ^{13}C для соединений **2.25a** и **2.256**

В спектре ^{14}N изомера **2.25a** наблюдается единственный сигнал при -30.6 м.д., соответствующий нитрогруппе. Нитрогруппе соединения **2.256** соответствует узкий пик при -31.7 м.д., а азоту алкоксидазенового фрагмента уширенный пик при -60.6 м.д.

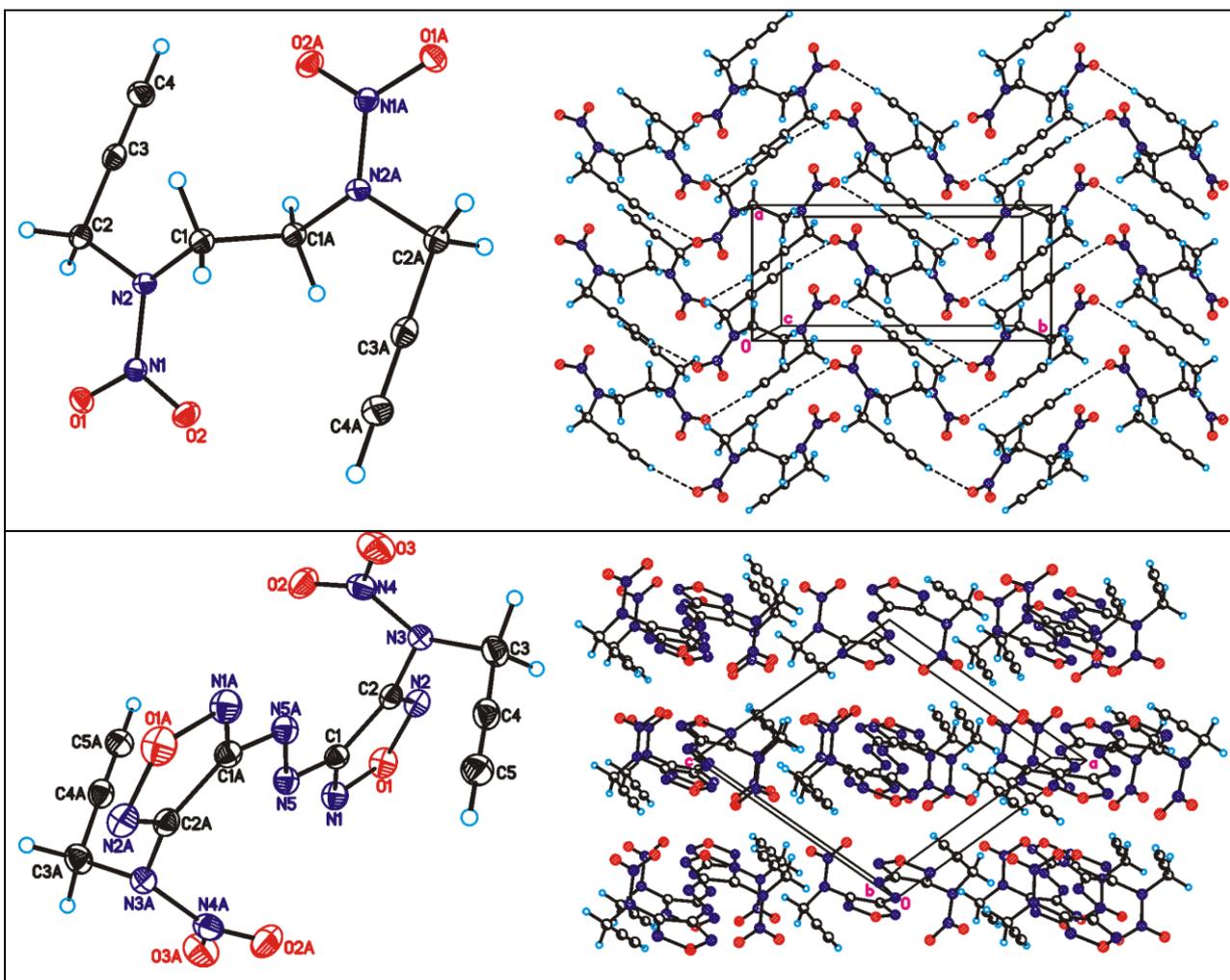


Рис. 2.5. Общий вид молекулы соединений **2.25a** (сверху, слева) и **2.29a** (снизу, слева) и фрагменты кристаллических упаковок этих соединений (сверху и снизу справа)

Симметрично независимая часть элементарной ячейки нитрамина **2.25a** содержит половину молекулы, лежащей на центре симметрии. *N*-Нитрогруппы имеют трансoidную ориентацию относительно центральной связи C-C, а C-C≡C группы направлены в противоположные стороны (рисунок 2.5, сверху слева). В кристалле молекулы образуют водородные связи между нитро- и пропаргильной группами (C4-H4...O1: C-H, 0.94Å; H...O, 2.35Å; C...O, 3.226(2)Å ; <CNO, 156°), за счет которых формируются слои в плоскости *ab*, связанные друг с другом Ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями (рисунок 2.5, сверху справа). В случае бициклического нитрамина **2.29a**, молекула в кристалле также расположена на центре симметрии и имеет (в силу этой симметрии) черты строения схожие с соединением **2.25a**. Фуразановые циклы имеют *транс*-ориентацию относительно центральной связи N=N, а C-C≡C группы, как и в нитраmine **2.25a**, направлены в противоположные стороны. В отличие от **2.25a** молекула **2.29a** дополнительно стабилизирована слабым внутримолекулярным взаимодействием между π-системой

азофуразанового остова молекулы и пропаргильного фрагмента. Расстояние N5...C4A, равное 3.263(2)Å, несколько короче суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов (3.36Å). При этом в кристалле не наблюдается каких-либо специфических контактов, и она стабилизирована обычными Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями.

Таким образом, разработан простой метод синтеза пропаргилнитраминов алкилированием анионов первичных *N*-нитраминов пропаргилбромидом и пропаргилтозилатом. Продемонстрировано, что нитрамины содержащие как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители, могут быть подвергнуты пропаргиллированию. Результат реакции (выход, соотношение изомеров) сильно зависит от строения нитрамина, используемого основания и температуры. Оптимизированные протоколы хорошо масштабируются, а синтезированные моно- и бис(пропаргил)нитрамины стабильны при обычных условиях, что открывает широкие возможности для их исследования и применения. Невысокие выходы, наблюдаемые в ряде случаев, вероятно, обусловлены образованием и последующей деструкцией нестабильных в условиях этой реакции продуктов *O*-алкилирования, а также постепенной деструкцией исходного соединения в условиях реакции. Дальнейший поиск более эффективных условий для алкилирования нитраминов является актуальной задачей.

2.3.2 Алкилирование первичных нитраминов по реакции Мицунобу

В стремлении разработать альтернативный метод алкилирования первичных нитраминов мы обратили внимание на реакцию Мицунобу. Реакция Мицунобу применяется для алкилирования соединений, содержащих подвижные протоны и представляет собой дегидратационное сочетание первичного или вторичного (иногда третичного) спирта с нуклеофилом (NuH), которое опосредовано реакцией между диалкилазодикарбоксилатом и триалкил- или триарилфосфином (схема 2.21). В реакцию Мицунобу был вовлечен широкий круг пронуклеофилов, таких как карбоновые и тиокарбоновые кислоты, фенолы и тиофенолы, имидазы, сульфонамиды и некоторые другие, что позволяло образовывать связи C-O, C-S, CN и даже C-C [111].

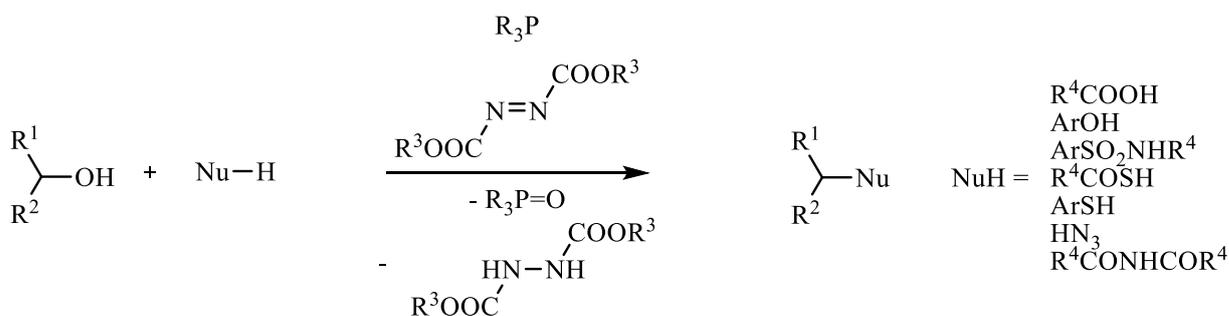
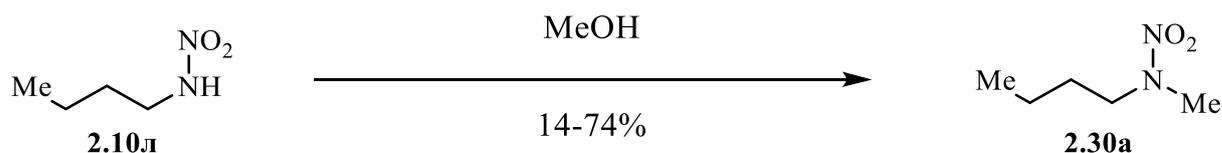


Схема 2.21

Однако сведения о возможности использования реакции Мицунобу для алкилирования нитраминами отсутствовали. Важно отметить, что *N*-алкилнитраминами находят широкое применение в военно-космической и гражданской отраслях, поэтому поиск новых способов их получения является важной задачей.

Нами впервые показано, что реакция Мицунобу пригодна для алкилирования первичных нитраминами. Проведено исследование, направленное на поиск оптимальных условий алкилирования по реакции Мицунобу, в которых было бы возможно вовлечь структурно разнородные спирты и нитраминами в этот процесс и получить целевые производные. В качестве модельного субстрата был выбран *N*-бутилнитрамин **2.10л**, который обрабатывали метанолом в стандартных для реакции Мицунобу условиях (ТГФ, 0°C→20°C, диизопропил азодикарбоксилат (DIAD), PPh₃, 24 ч, инертная атмосфера). Отметим, что повышение температуры процесса для его ускорения в случае с нитраминами нежелательно из-за невысокой стабильности, как субстратов, так и продуктов в таких условиях. Контроль реакций во всех случаях осуществлялся методом ТСХ. При эквимольном соотношении компонентов целевой *N*-бутил-*N*-метилнитрамин **2.30а** действительно удалось получить, хотя и лишь с выходом 14%, а полная конверсия не была достигнута. В ходе оптимизации условий реакции обнаружено, что выход может быть повышен до 74% при соотношении **2.10л** : MeOH : PPh₃ : DIAD равном 1 : 1.7 : 1.4 : 1.7 (таблица 2.7).

Таблица 2.7. Оптимизация условий реакции^[a] синтеза соединения **2.30a**.

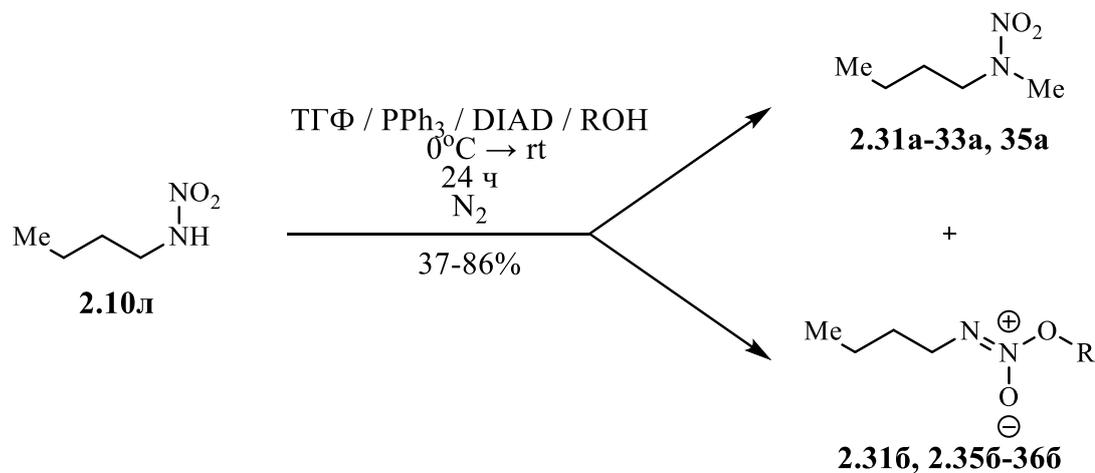


№	Соотношение 2.10л : MeOH : PPh ₃ : DIAD	Выход 2.30a , %
1	1:1:1:1	14 ^[б]
2	1:1.1:1.1:1.1	23 ^[б]
3	1:1.2:1.2:1.2	36 ^[б]
4	1:1.3:1.3:1.3	39 ^[б]
5	1:1.4:1.4:1.4	41 ^[б]
6	1:1.5:1.5:1.5	50 ^[б]
7	1:1.6:1.6:1.6	55 ^[б]
8	1:1.7:1.7:1.7	74 ^[в]
9	1:1.3:1.7:1.7	45 ^[б]
10	1:1.4:1.7:1.7	74
11	1:1.5:1.7:1.7	45 ^[в]

Примечания: ^[a] – условия реакции: ТГФ, 0°С→20°С, диизопропил азодикарбоксилат (DIAD), PPh₃, 24 ч, инертная атмосфера; ^[б] – неполная конверсия **2.10л** (контроль по ТСХ); ^[в] – избыток PPh₃ (контроль по ТСХ).

Нами показано, что *N*-бутилнитрамин **2.10л** в оптимизированных условиях реакции Мицунобу взаимодействует и с другими спиртами с образованием различных производных (таблица 2.8). Так, *N*-аллил- (**2.32a**), *N*-пропаргил- (**2.33a**) и *N*-(2-хлорэтил)- (**2.35a**) нитрамина были выделены с выходом 37, 69 и 49% при алкилировании субстрата **2.10л** аллиловым, пропаргильным, и 2-хлорэтиловым спиртами (строки 2, 3, 5). При использовании этих спиртов в реакции образуется два продукта – *N*- и *O*-алкилированные производные. Оказалось, что в условиях этого процесса образующиеся *O*-изомеры (алкоксидиазеноксиды) стабильны и могут быть выделены в чистом виде. Например, обработка бензиловым спиртом *N*-бутилнитрамина **2.10л** (строка 1) приводит к формированию как нитрамина **2.31a**, так и *O*-производного **2.31б** с суммарным выходом 86% и соотношением 1:1. Неожиданно, при реакции с изопропанолом и этиленгликолем зафиксировано образование исключительно алкоксидиазеноксидов **2.34б** и **2.36б** с выходами 86 и 42% (строки 4, 7). Не вступают в реакцию с **2.10л** 2,2,3,3-тетрафторэтанол, 2-азидоэтанол и 3,4-бис(гидроксиметил)фуразан (строки 6, 7, 9).

Таблица 2.8. Реакции *N*-бутилнитрамина **2.10л** в оптимизированных условиях реакции Мицунобу со спиртами.



№	Спирт	Продукт	Суммарный выход продуктов, %	Выходы и соотношение изомеров
1		 2.31a 2.31б	86	2.31a – 43% 2.31б – 43% (1:1)
2		 2.32a	37	-
3		 2.33a	69	-
4		 2.34б	86	-
5		 2.35a	49	-
6		H/p ^[6]	H/p ^[6]	H/p ^[6]

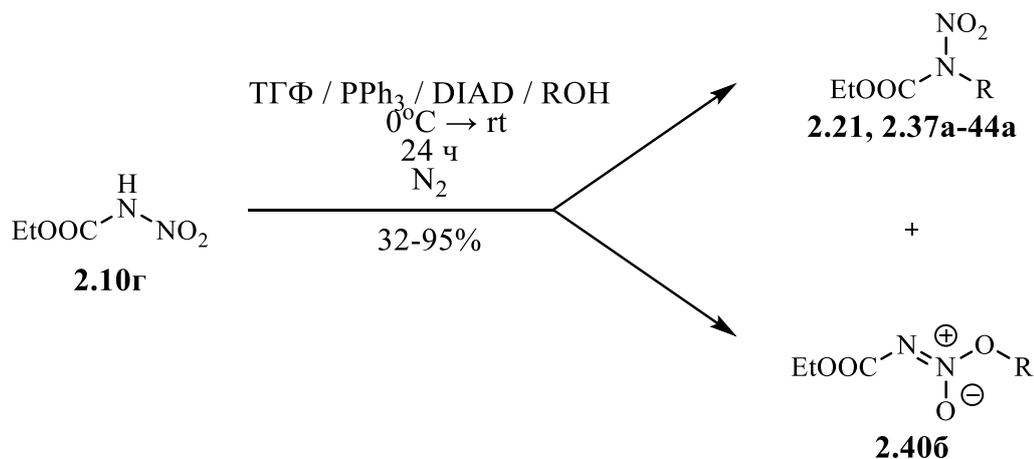
№	Спирт	Продукт	Суммарный выход продуктов, %	Выходы и соотношение изомеров
7		H/p ^[6]	H/p ^[6]	H/p ^[6]
8 ^[a]		 2.366	42	-
9 ^[a]		H/p ^[6]	H/p ^[6]	H/p ^[6]

Примечания: ^[a] – соотношение **2.10л** : спирт : PPh₃ : DIAD 1:0.75:2.8:3.4; ^[6] – не реагирует.

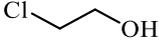
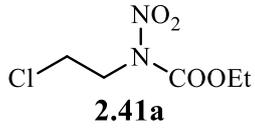
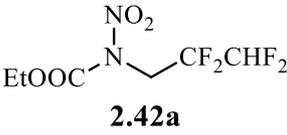
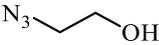
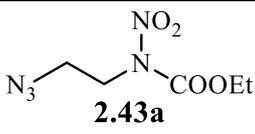
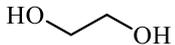
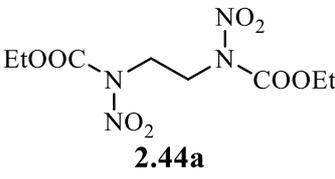
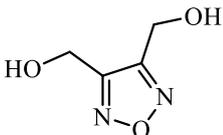
В продолжение своего исследования, мы изучили реакционную способность алкил-, арил- и гетарилнитрамино в реакции Мицунобу.

Мы выяснили, что процесс алкилирования нитроуретана **2.10г** метанолом, бензиловым, аллиловым, пропаргиловым спиртами, 2-хлорэтанолом, 2,2,3,3-тетрафторпропанолом, 2-азидоэтанолом и этиленгликолем в тех же условиях селективен и сопровождается образованием только *N*-алкилнитрамино с выходами 32-95% (строки 1-4, 6-9, соединения **2.21**, **2.37а-39а**, **2.41а-44а**). Два изомера с суммарным выходом 63% удалось выделить только при использовании изопропанола; соотношение *N*- (**2.40а**) : *O*- (**2.40б**) изомеров при этом равно 1:2.5 (строка 5). Бис-(гидроксиметил)фуразан в реакцию с **2.10г** в типовых условиях не вступает (таблица 2.9).

Таблица 2.9. Реакции *N*-нитроуретана **2.10г** со спиртами в оптимизированных условиях реакции Мицунобу.



№	Спирт	Продукт	Суммарный выход продуктов, %	Выходы и соотношение изомеров
1	$\text{Me}-\text{OH}$	$\text{Me}-\overset{\text{NO}_2}{\text{N}}-\text{COOEt}$ 2.37a	95	-
2	$\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{Ph}-\text{CH}_2-\overset{\text{NO}_2}{\text{N}}-\text{COOEt}$ 2.38a	91	-
3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{\text{NO}_2}{\text{N}}-\text{COOEt}$ 2.39a	63	-
4	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{NO}_2}{\text{N}}-\text{COOEt}$ 2.21	91	-
5	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	$\text{Me}-\overset{\text{NO}_2}{\text{N}}-\text{COOEt}$ 2.40a + $\text{Me}-\text{C}(\text{O}^{\oplus})-\overset{\ominus}{\text{N}}(\text{O}-\text{R})_2-\text{COOEt}$ 2.40б	63	2.40a – 18% 2.40б – 45% (1:2.5)

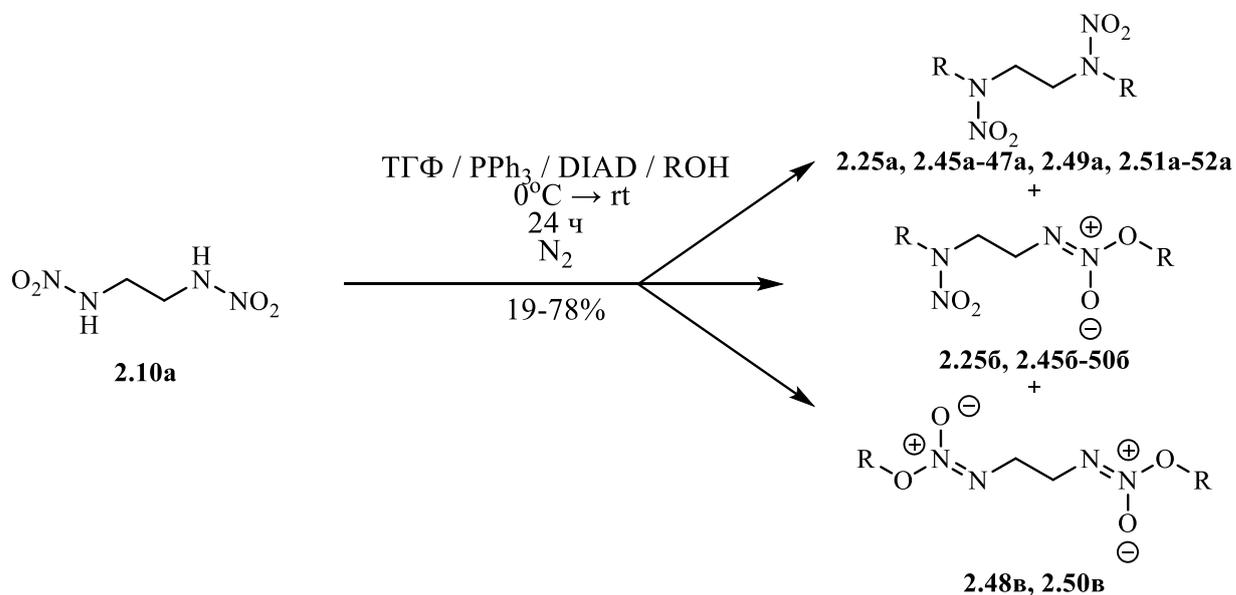
№	Спирт	Продукт	Суммарный выход продуктов, %	Выходы и соотношение изомеров
6		 2.41a	72	-
7		 2.42a	32	-
8		 2.43a	62	-
9 ^[a]		 2.44a	37	-
10 ^[a]		H/p ^[6]	H/p ^[6]	H/p ^[6]

Примечания: ^[a] – соотношение **2.10g** : спирт : PPh₃ : DIAD 1:0.75:2.8:3.4; ^[6] – не реагирует.

При исследовании реакций *N,N'*-этилендинитрамина **2.10a** для осуществления процесса соотношение нитрамин : спирт : PPh₃ : DIAD было изменено на 1 : 3.4 : 2.8 : 3.4 (т.е. учитывалось то, что в прекурсор имеет две нитраминогруппы), остальные условия оставались теми же (таблица 2.10). Реакция одноатомных спиртов с субстратом **2.10a** всегда сопровождается образованием двух изомеров. В случае с метанолом, бензиловым, аллиловым, пропаргиловым спиртами и 2-хлорэтанолом были выделены *N,N'*- (**2.25a**, **2.45a-47a**, **2.49a**) и *N,O*-продукты (**2.25б**, **2.45б-47б**, **2.49б**) алкилирования с суммарными выходами 65-78%, несимметричный изомер превалировал всегда (строки 1-6). Неожиданный результат был получен при использовании изопропилового спирта и 2-азидоэтанола для реакции с этилендинитрамином **2.10a**. Результатом этого процесса стали смеси несимметричных *N,O*- и симметричных *O,O'*-алкоксидиазеноксидов с суммарными выходами 74% (соотношение **2.48б:2.48в** 1:3.6) и 57% (соотношение **2.50б:2.50в** 1:1.4), соответственно (строки 5, 7). Соединения, соответствующие *N,N'*-присоединению не образовывались. И наоборот, реакции этилендинитрамина **2.10a** с гликолями приводили к образованию только *N,N'*-производных, являющихся циклическими нитраминами. Так, из

этиленгликоля в этом процессе образуется 1,4-динитропиперазин **2.51a** (33%), а из 3,4-бис(гидроксиметил)фуразана - полигетероцикл **2.52a** (строки 8-9).

Таблица 2.10. Реакции этилендинитрамина **2.10a** со спиртами в оптимизированных условиях Мицунобу^[a].



№	Спирт	Продукты	Суммарный выход продуктов, %	Выходы и соотношение изомеров
1	Me-OH	<p>2.45a + 2.45b</p>	71	2.45a – 30% 2.45b – 41% (1:1.4)
2	Ph-CH ₂ -OH	<p>2.46a + 2.46b</p>	78	2.46a – 28% 2.46b – 50% (1:1.8)

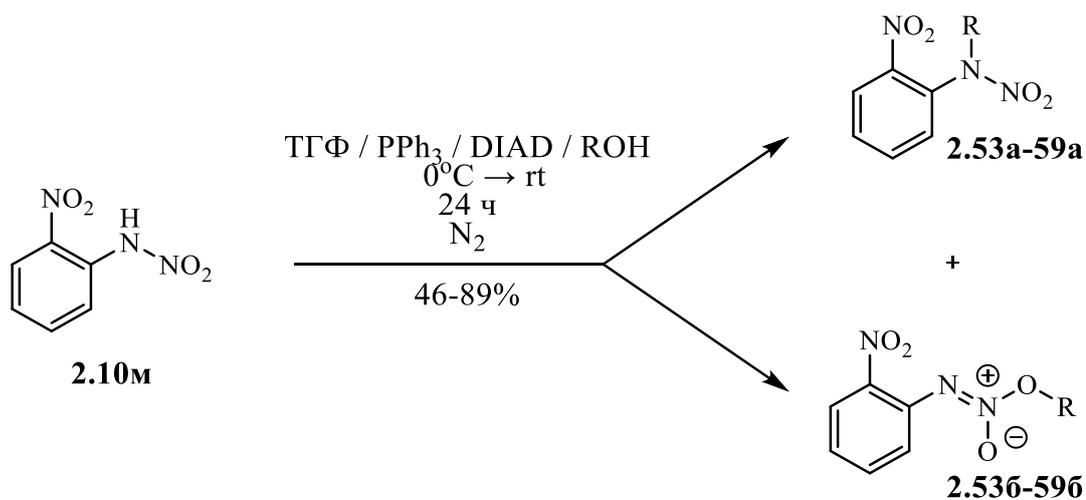
№	Спирт	Продукты	Суммарный выход продуктов, %	Выходы и соотношение изомеров
3		 2.47a + 2.47b	65	2.47a – 26% 2.47b – 39% (1:1.5)
4		 2.25a + 2.25b	73	2.25a – 41% 2.25b – 32% (1:1.3)
5		 2.48a + 2.48b	74	2.48a – 16% 2.48b – 58% (1:3.6)
6		 2.49a + 2.49b	65	2.49a – 5% 2.49b – 60% (1:12)

№	Спирт	Продукты	Суммарный выход продуктов, %	Выходы и соотношение изомеров
7		<p>2.50б +</p> <p>2.50в</p>	57	2.50б – 33% 2.50в – 24% (1:1.4)
8 ^[б]		<p>2.51а</p>	33	-
9 ^[б]		<p>2.52а</p>	19	-

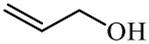
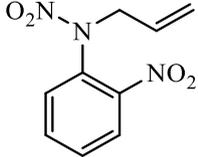
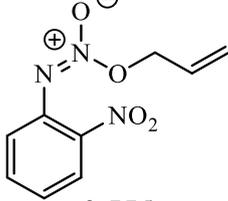
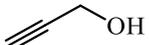
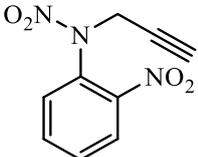
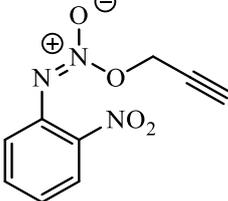
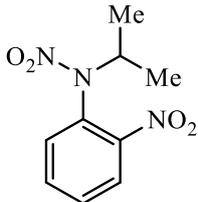
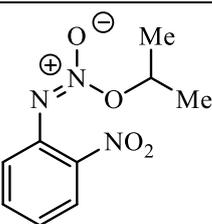
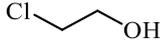
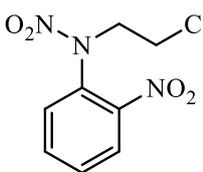
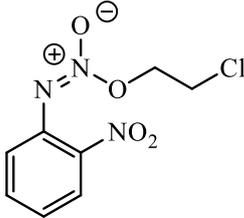
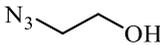
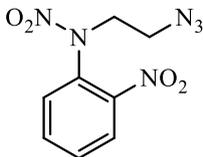
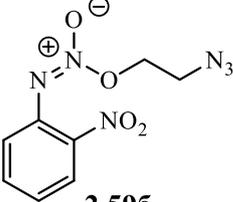
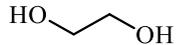
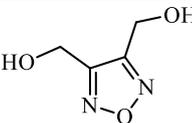
Примечания: ^[а] – соотношение **2.10а** : спирт : PPh₃ : DIAD 1:3.4:2.8:3.4.

На примере *N*,2-динитроанилина **2.10м** и *N*,4-динитроанилина **2.10н** нами было изучено влияние положения заместителя в фенильном фрагменте на реакционную способность и селективность алкилирования арилнитрамина в условиях Мицунобу. Показано, что *N*,2-динитроанилин **2.10м** реагируя со спиртами (метиловым, бензиловым, аллиловым, пропаргиловым, изопропиловым, 2-хлорэтиловым, изопропиловым, 2-азидоэтиловым), всегда дает смесь *N*- (**2.53а-59а**) и *O*-изомеров (**2.53б-59б**) с суммарным выходом 47-89% (строки 1-7, таблица 2.11). Основным продуктом всегда является *N*-изомер. Вероятно, близость нитрогруппы к реакционному центру препятствует протеканию реакции с этиленгликолем и 3,4-бис(гидроксиметил)фуразаном (строки 8-9).

Таблица 2.11. Реакции *N*,2-динитроанилина **2.10м** со спиртами в оптимизированных условиях реакции Мицунобу.



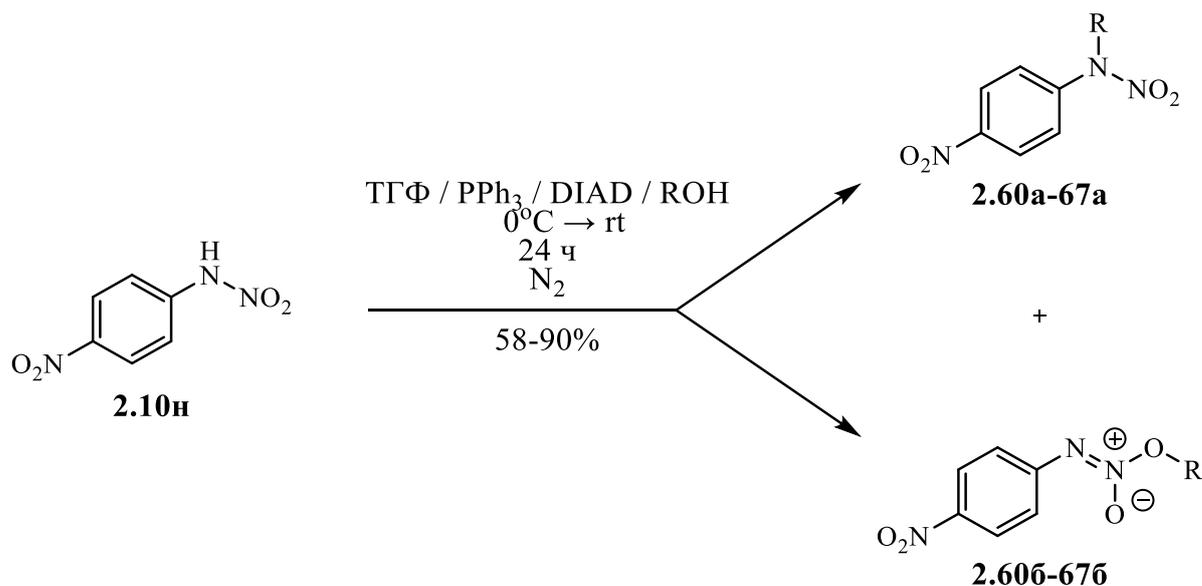
№	Спирт	Продукты	Суммарный выход продуктов, %	Выходы и соотношение изомеров
1	Me-OH	 2.53a + 2.53b	89	2.53a – 70% 2.53b – 19% (3.7:1)
2	Ph-CH ₂ -OH	 2.54a + 2.54b	68	2.54a – 49% 2.54b – 19% (2.6:1)

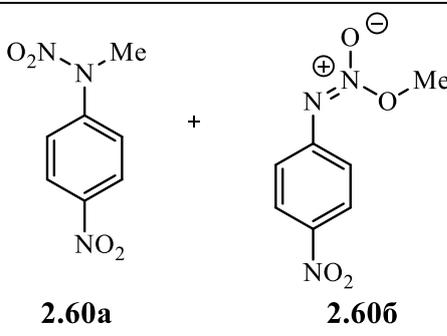
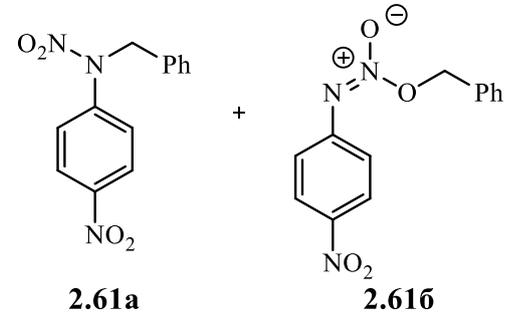
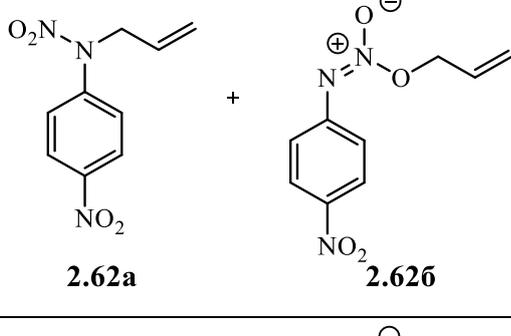
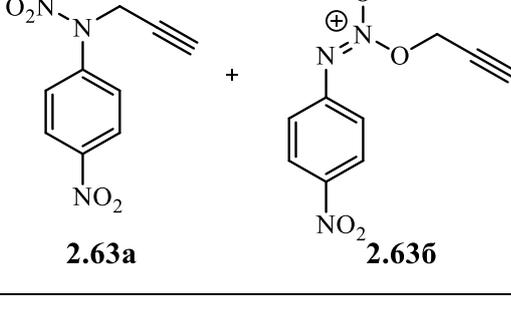
№	Спирт	Продукты	Суммарный выход продуктов, %	Выходы и соотношение изомеров
3		 +  2.55a 2.55b	89	2.55a – 65% 2.55b – 24% (3:1)
4		 +  2.56a 2.56b	71	2.56a – 61% 2.56b – 10% (6.1:1)
5		 +  2.57a 2.57b	70	2.57a – 38% 2.57b – 32% (1.2:1)
6		 +  2.58a 2.58b	46	2.58a – 25% 2.58b – 21% (1.2:1)
7		 +  2.59a 2.59b	47	2.59a – 30% 2.59b – 17% (1.8:1)
8 ^[a]		H/p ^[6]	H/p ^[6]	H/p ^[6]
9 ^[a]		H/p ^[6]	H/p ^[6]	H/p ^[6]

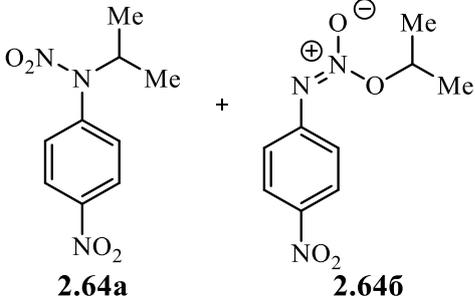
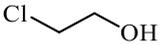
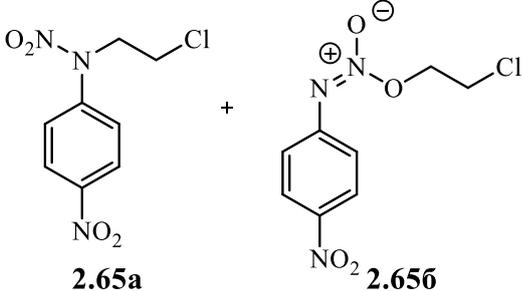
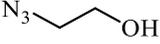
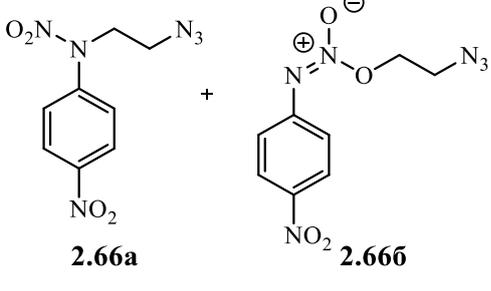
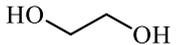
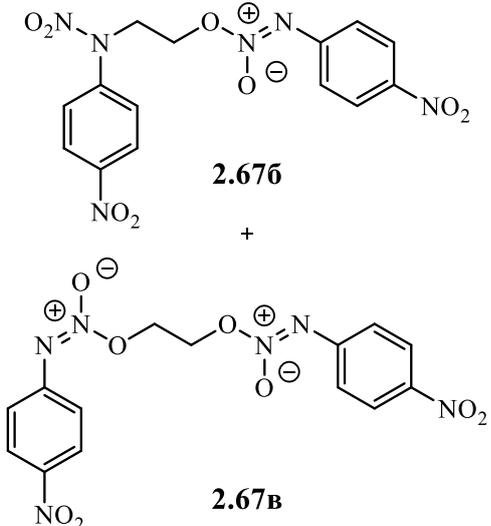
Примечания: ^[a] – соотношение **2.10м** : спирт : PPh₃ : DIAD 1:0.75:2.8:3.4; ^[б] – не реагирует.

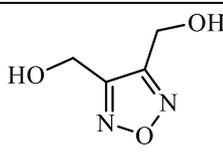
В таблице 2.12 продемонстрировано, что реакции *N*,4-динитроанилина **2.10н** со спиртами также всегда сопровождаются образованием *O*- и *N*-изомеров, обычно, с преимущественным образованием последних (строки 1, 3-4, 6-7). Однако когда алкилирующими агентами являются бензиловый или изопропиловый спирты соотношение *N*- и *O*-изомеров меняется. Так, бензиловые производные **2.61б** и **2.61а** выделены с суммарным выходом 83% (соотношение *O* : *N* 3.6:1), а изопропиловые **2.64б** и **2.64а** с выходом 66% (соотношение *O* : *N* 10.2:1) (строки 2 и 5). В отличие от *N*,2-динитроанилина **2.10м**, *N*,4-динитроанилин **2.10н** алкируется этиленгликолем, давая смесь *N,O*- и *O,O*-продуктов **2.61б** и **2.61в** с суммарным выходом 58% (соотношение 1:1, строка 8). К сожалению, нитрамин **2.10н** не реагировал с 3,4-бис(гидроксиметил)фуразаном в типовых условиях (строка 9).

Таблица 2.12. Реакции *N*,4-динитроанилина **2.10н** со спиртами в оптимизированных условиях реакции Мицунобу.



№	Спирт	Продукты	Суммарный выход продуктов, %	Выходы и соотношение изомеров
1	<chem>CO</chem>	 <p>2.60a + 2.60b</p>	90	2.60a – 77% 2.60b – 13% (5.9:1)
2	<chem>c1ccccc1CO</chem>	 <p>2.61a + 2.61b</p>	83	2.61a – 18% 2.61b – 65% (1:3.6)
3	<chem>C=CCO</chem>	 <p>2.62a + 2.62b</p>	59	2.62a – 32% 2.62b – 27% (1.2:1)
4	<chem>C#CCO</chem>	 <p>2.63a + 2.63b</p>	75	2.63a – 58% 2.63b – 17% (3.5:1)

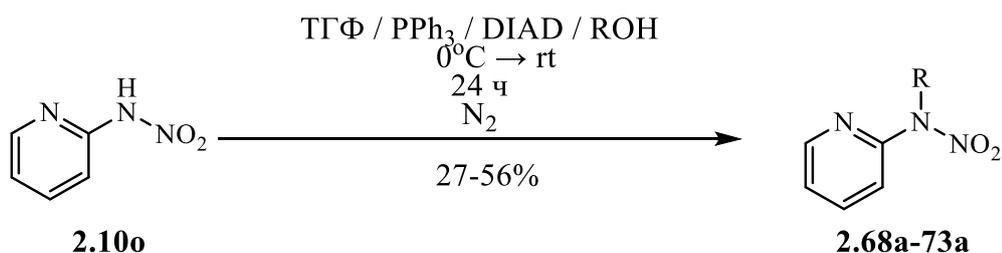
№	Спирт	Продукты	Суммарный выход продуктов, %	Выходы и соотношение изомеров
5		 2.64a + 2.64b	66	2.64a – 6% 2.64b – 61% (1:10.2)
6		 2.65a + 2.65b	75	2.65a – 50% 2.65b – 25% (2:1)
7		 2.66a + 2.66b	59	2.66a – 37% 2.66b – 22% (1.7:1)
8 ^[a]		 2.67a + 2.67b	58	2.67a – 29% 2.67b – 29% (1:1)

№	Спирт	Продукты	Суммарный выход продуктов, %	Выходы и соотношение изомеров
9 ^[a]		H/p ^[б]	H/p ^[б]	H/p ^[б]

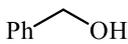
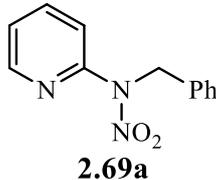
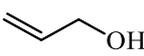
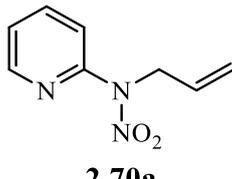
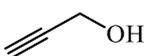
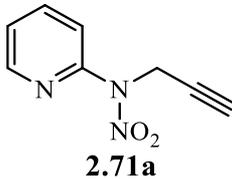
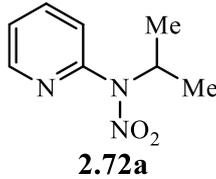
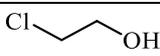
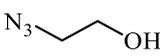
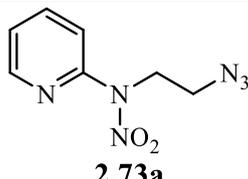
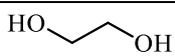
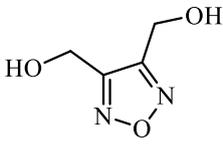
Примечания: ^[a] – соотношение **2.10н** : спирт : PPh₃ : DIAD 1:0.75:2.8:3.4; ^[б] – не реагирует.

Нами показано, что *N*-(пиридин-2-ил)нитрамин **2.10о** алкилируется различными спиртами в реакции Мицунобу. Так, при взаимодействии с метиловым (продукт **2.68а**, выход 52%), бензиловым (продукт **2.69а**, выход 56%), аллиловым (продукт **2.70а**, выход 42%), пропаргиловым (продукт **2.71а**, выход 53%), изопропиловым (продукт **2.72а**, выход 43%) и 2-азидоэтиловым спиртами (продукт **2.73а**, выход 27%) удалось выделить исключительно алкилнитрамины (таблица 2.13, строки 1-5, 7). С 2-хлорэтанолом (строка 6), этиленгликолем и бис-(гидроксиметил)фуразаном (строки 8-9) нитрамин **2.10о** не реагирует.

Таблица 2.13. Реакции *N*-(пиридин-2-ил)нитрамина **2.10о** со спиртами в оптимизированных условиях реакции Мицунобу.



№	Спирт	Продукт	Выход продукта, %
1	Me-OH	 2.68а	52

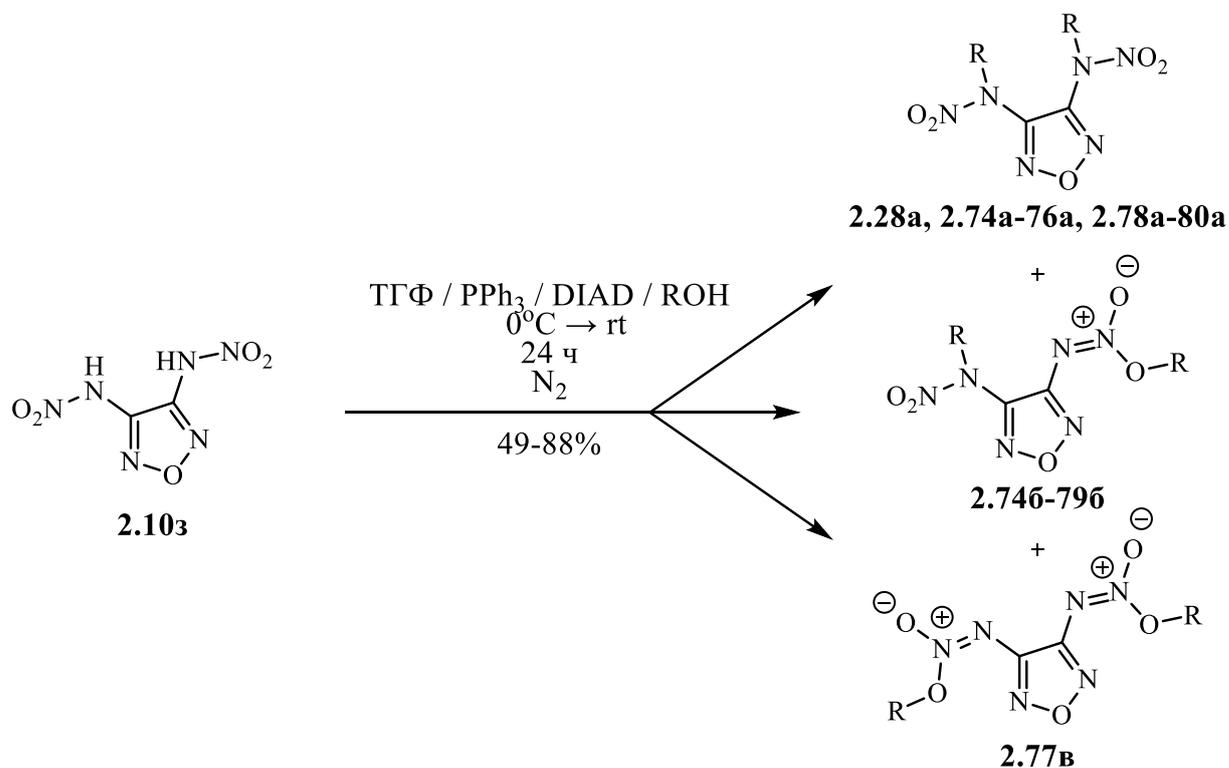
№	Спирт	Продукт	Выход продукта, %
2		 2.69a	56
3		 2.70a	42
4		 2.71a	53
5		 2.72a	43
6		H/p ^[6]	H/p ^[6]
7		 2.73a	27
8 ^[a]		H/p ^[6]	H/p ^[6]
9 ^[a]		H/p ^[6]	H/p ^[6]

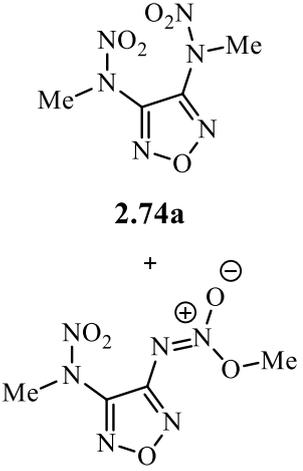
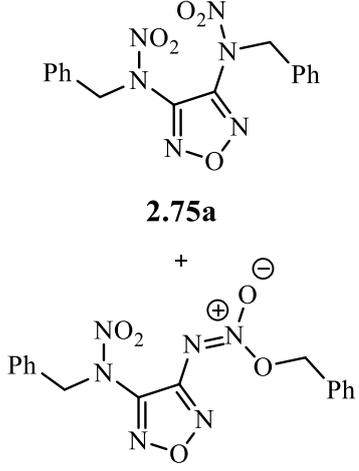
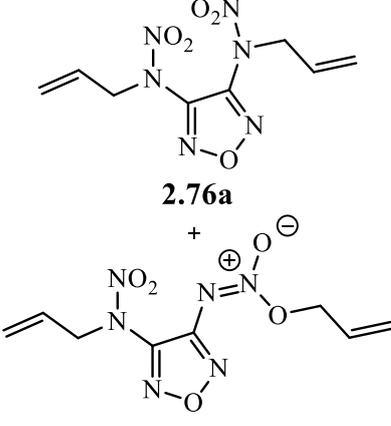
Примечания: ^[a] – соотношение **2.10o** : спирт : PPh₃ : DIAD 1:0.75:2.8:3.4; ^[6] – не реагирует.

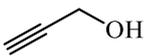
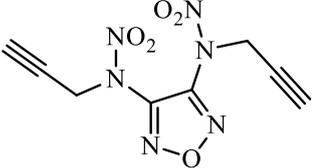
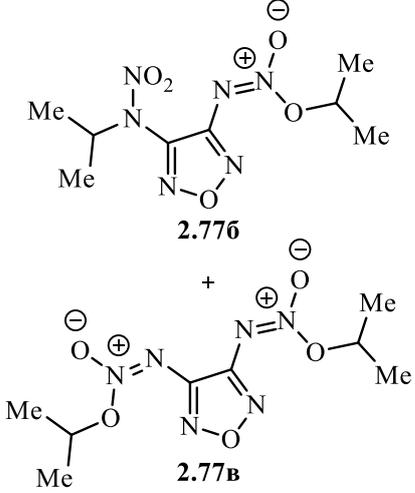
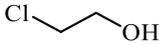
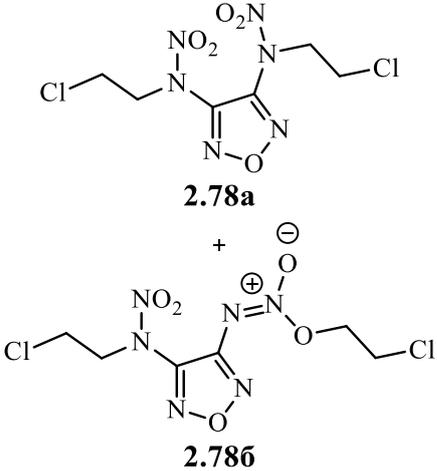
Реакционная способность 3,4-ди(нитрамино)фуразана **2.10з** во многом схожа с поведением этилендинитрамина **2.10a** (таблица 2.14). Так, в реакциях с метиловым, бензиловым, аллиловым и 2-хлорэтиловым спиртами с суммарными выходами 88% (**2.74a,б**), 61% (**2.75a,б**), 72% (**2.76a,б**) и 76% (**2.78a,б**), соответственно, нами были выделены продукты *N,O*- и *N,N'*-диалкилирования. Превалирует всегда *N,N'*-изомер

(строки 1-3, 6). Однако, при обработке изопропанолом получены *N,O*- и *O,O*'-изомеры (**2.77б,в**) с суммарным выходом 60% (соотношении 2:1, строка 5). Примечательно, что при реакции 3,4-ди(нитрамино)фуразана **2.10з** с 2-азидоэтанолом образовывались не *N,O*- и *O,O*'-изомеры, как в случае с этилендинитраминем **2.10а**, а *N,N*'- **2.79а** и *N,O*-изомеры **2.79б** с суммарным выходом 60% (соотношение 2:1, строка 7). Необычным результатом завершилась и реакция нитрамина **2.13** с пропаргилловым спиртом, давая единственный продукт - 3,4-ди(*N*-пропаргилнитрамино)фуразан **2.28а** с выходом 75% (строка 4). При *N,N*'-диалкилировании **2.10з** этиленгликолем с выходом 49% получен аннелированный *N,N*'-динитропиперазинофуразан **2.80а** (строка 8). Реакции **2.10з** с бис(гидроксиметил)фуразаном не наблюдалось в типовых условиях (строка 9).

Таблица 2.14. Реакции 3,4-ди(нитрамино)фуразана **2.10з** со спиртами в оптимизированных условиях реакции Мицунобу.



№	Спирт	Продукты	Суммарный выход продуктов, %	Выходы и соотношение изомеров
1	Me-OH	 <p style="text-align: center;">2.74a</p> <p style="text-align: center;">+</p> <p style="text-align: center;">2.74b</p>	88	2.74a – 84% 2.74b – 4% (21:1)
2	$\text{Ph-CH}_2\text{-OH}$	 <p style="text-align: center;">2.75a</p> <p style="text-align: center;">+</p> <p style="text-align: center;">2.75b</p>	61	2.75a – 45% 2.75b – 16% (2.8:1)
3	$\text{CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{-OH}$	 <p style="text-align: center;">2.76a</p> <p style="text-align: center;">+</p> <p style="text-align: center;">2.76b</p>	72	2.76a – 50% 2.76b – 22% (2.3:1)

№	Спирт	Продукты	Суммарный выход продуктов, %	Выходы и соотношение изомеров
4		 <p style="text-align: center;">2.28a</p>	75	-
5		 <p style="text-align: center;">2.776 + 2.77b</p>	60	2.776 – 40% 2.77b – 20% (2:1)
6		 <p style="text-align: center;">2.78a + 2.786</p>	67	2.78a – 41% 2.786 – 26% (1.6:1)

№	Спирт	Продукты	Суммарный выход продуктов, %	Выходы и соотношение изомеров
7		 2.79a + 2.79b	62	2.79a – 39% 2.79b – 23% (1.7:1)
8 ^[a]		 2.80a	49	-
9 ^[a]		H/p ^[6]	H/p ^[6]	H/p ^[6]

Примечания: ^[a] – соотношение **2.10з** : спирт : PPh₃ : DIAD 1:1.7:2.8:3.4; ^[6] – не реагирует.

Все синтезированные алкилнитрамы и алкоксидазеноксиды были выделены в индивидуальном виде (хроматография) и охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C и ¹⁴N, методом элементного анализа, а строение некоторых дополнительно подтверждено РСА.

Таким образом, впервые показано, что первичные алкил-, арил- и гетарилнитрамы алкилируются различными спиртами в условиях реакции Мицунобу, давая соответствующие *N*-алкилнитрамы, а также изомерные *O*-алкилированные производные. Результат алкилирования, а именно выход и соотношение *N*- и *O*-изомерных продуктов, зависит как от строения нитрамина, так и спирта. Продукты, как правило, образуются с хорошими выходами. Все синтезированные производные были детально

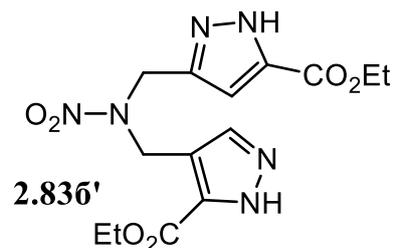
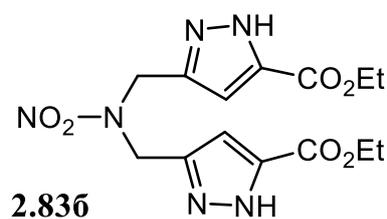
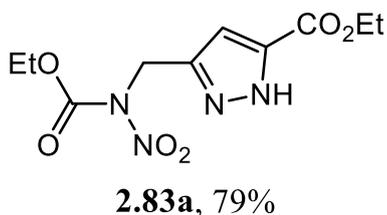
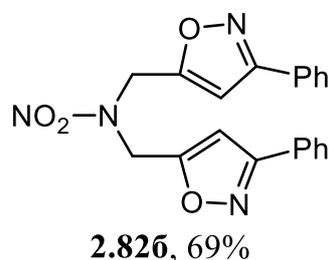
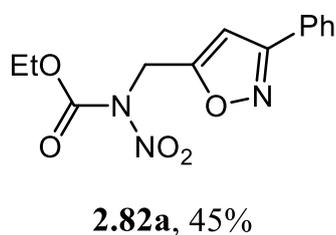
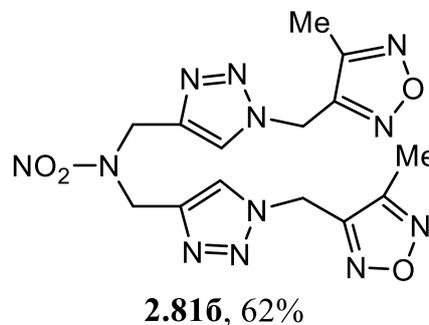
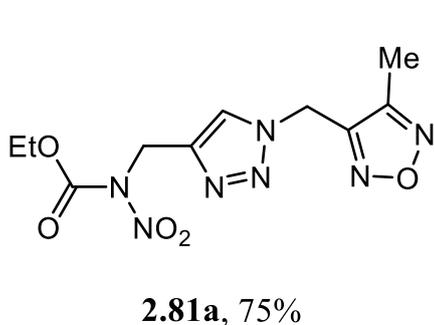
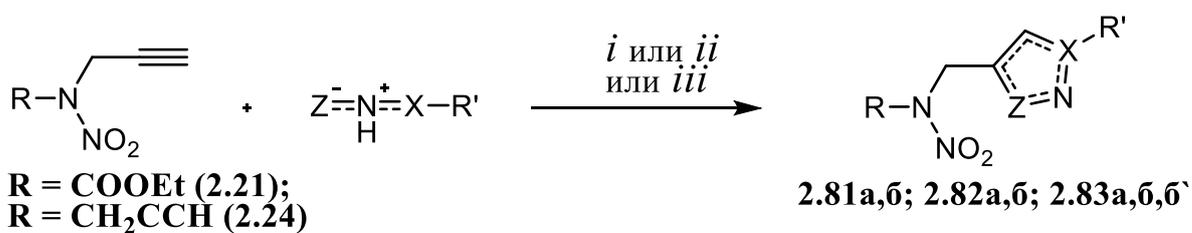
охарактеризованы спектральными методами. Использование разработанного протокола открывает широкие возможности для исследования соединений указанных типов.

2.4 Терминальные ацетилены нитраминового ряда в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения

Благодаря проведенным исследованиям широкий ряд ацетиленов, включающих нитраминогруппу, стал доступен. Это позволило изучить их реакционную способность в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения.

2.4.1 Реакционная способность терминальных ацетиленов нитраминового ряда в реакциях с моно-диполями

Для выяснения влияния близости нитраминогруппы к ацетиленовому фрагменту изучены некоторые реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения *N*-пропаргилнитроуретана **2.21** и ди(пропаргил)нитрамина **2.24** с диполярными реагентами (схема 2.22). Было показано, что субстраты **2.21** и **2.24** легко вступают в циклоприсоединение с азидогруппой 3-азидометил-4-метилфуразана в классических условиях клик-химии (при катализе одновалентной медью), давая 1,4-дизамещенные 1,2,3-триазолы **2.81a** и **2.81b** с выходами 75 и 62%, соответственно. Бензонитрилоксид (генерируемый *in situ* дегидрогалогенированием *N*-гидроксibenзилкарбоксимидоилхлорида) участвует в циклоприсоединении с теми же алкинами, давая соответствующие 5-алкил-3-фенилизоксазолы **2.82a** (45%) и **2.82b** (69%). При реакции *N*-пропаргилнитроуретана **2.21** с диазоуксусным эфиром с выходом 79% выделен только 1*H*-пиразол **2.83a**. Однако, этот же диполь с ди(пропаргил)нитрамином **2.24** реагирует не селективно, давая неделимую смесь 3,3- и 3,4-региоизомерных пиразолов **2.83b** и **2.83c** с суммарным выходом 49% и соотношением 3:2, соответственно.



Σ 49%, **2.83б : 2.83б'** 3:2

Схема 2.22 Условия реакций: *i*, 3-азидометил-4-метилфуразан, CuSO₄•5H₂O, аскорбат натрия, ДМФА, комнатная температура, 24 ч; *ii*, Ph-C(=NOH)Cl, NEt₃, CH₂Cl₂, 0→20 °C; *iii*, MeO₂C-CHN₂, ДХЭ, кипячение, 110 h.

Нами также была изучена реакционная способность 1-(2-пропин-1-илокси)-2-нитро-2-азпропана **2.19a** в модельных реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения с азидами. Показано, что взаимодействие 2,5-диазидо-3-нитро-3-азапентана **2.84** и 2 экв.

пропаргилового эфира **2.19a** в присутствии каталитической системы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /аскорбат натрия в ДМФА при комнатной температуре, как и ожидалось, привело к селективному образованию 1,4-замещенного 1,2,3-триазола **2.85a** с выходом 70%. Проведение реакции между теми же реагентами при комнатной температуре в отсутствие катализатора в ДМФА в течение 96 ч привело к очень низкой конверсии исходных веществ (контроль процесса с помощью метода ТСХ). Кипячением соединений **2.19a** и **2.28** в ДХЭ (83 °С) в течение 96 ч получена неразделимая смесь трех региоизомерных 1,2,3-триазолов **2.85a-в** с выходом 47%. Аналогичный процесс при нагревании при 50°С в течение 47 ч без растворителя приводит к образованию этой же смеси изомеров (схема 2.23).

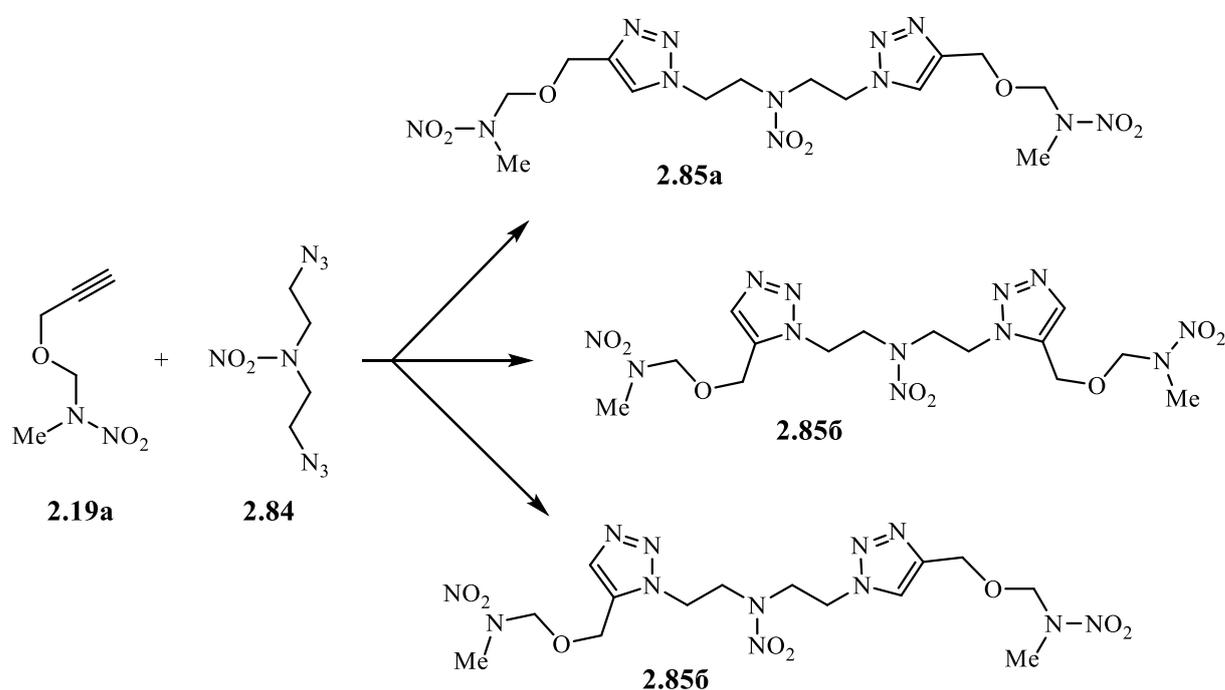
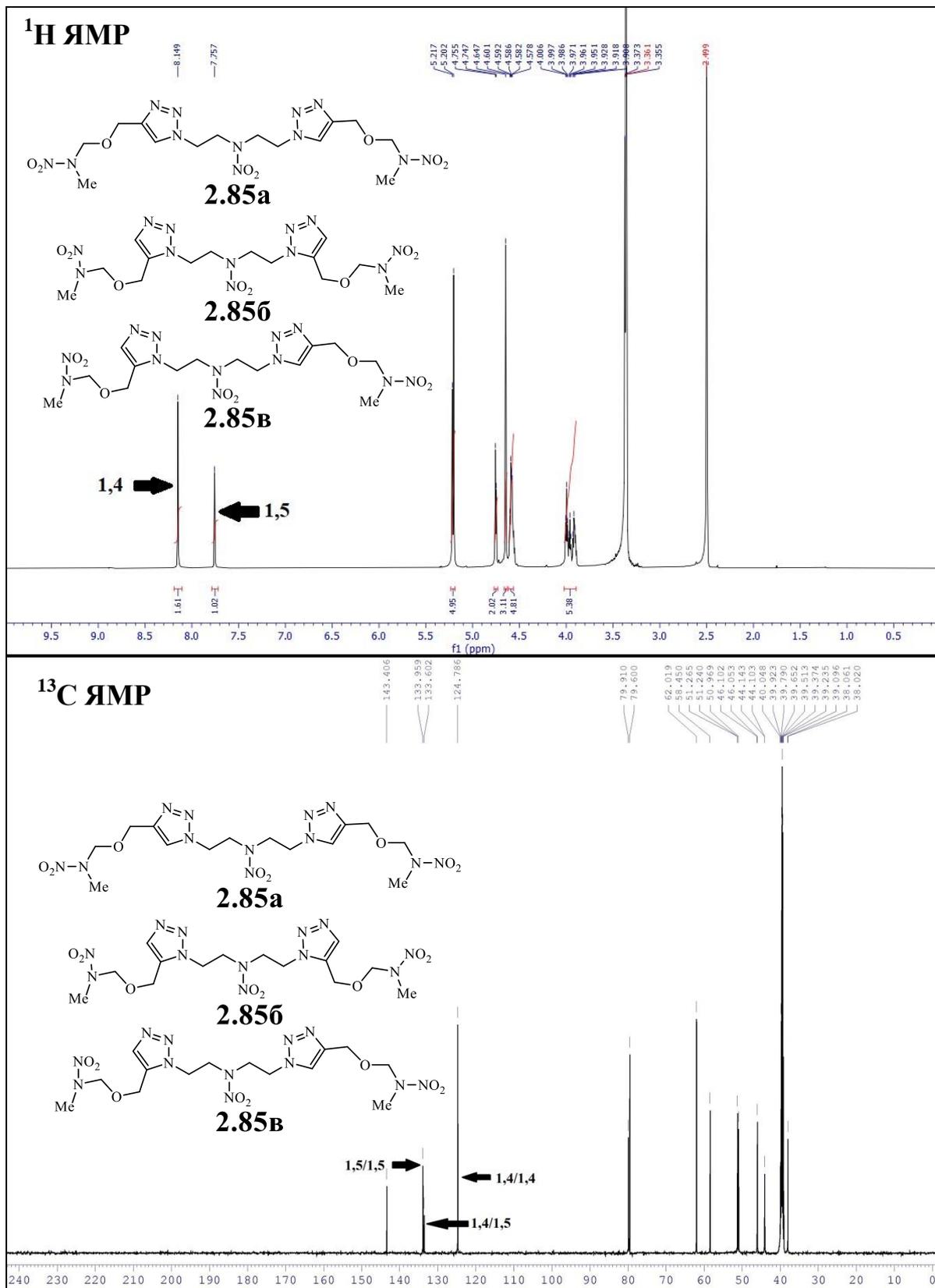


Схема 2.23

Строение смеси триазолов **2.85a-в** подтверждено методом ЯМР (рисунок 2.6). Сигналы симметричных 1,4/1,4-, 1,5/1,5- и несимметричных 1,4/1,5-изомеров отнесены на основании литературных значений химических сдвигов 1,4- и 1,5-замещенных 1,2,3-триазолов [112, 113], а также основываясь на химических сдвигах в чистом изомере **2.85a** и ориентировочных корреляциях HSQC. В спектрах ЯМР ^1H сигналы СН-протонов 1,2,3-триазольного цикла 1,4/1,4- и 1,5/1,5-изомеров (8.15 и 7.76 м.д., соответственно) перекрываются с сигналами 1,4/1,5-изомера, что препятствует строгому определению соотношения изомеров в смеси. В то же время в ЯМР ^{13}C наблюдаются три сигнала СН-углерода триазольного цикла: 124.8 (1,4/1,4-изомер), 133.9 (1,5/1,5-изомер), 133.6 (1,4/1,5-

изомер), что подтверждает образование всех трех изомеров. По этим данным можно оценить лишь суммарное соотношение 1,4- и 1,5-изомерного циклоприсоединения, которое составляет ~1.6:1. Таким образом, основным продуктом является 1,4/1,4-изомер **2.85a**. Полученная смесь изомеров **2.85a-в** – бесцветная жидкость.



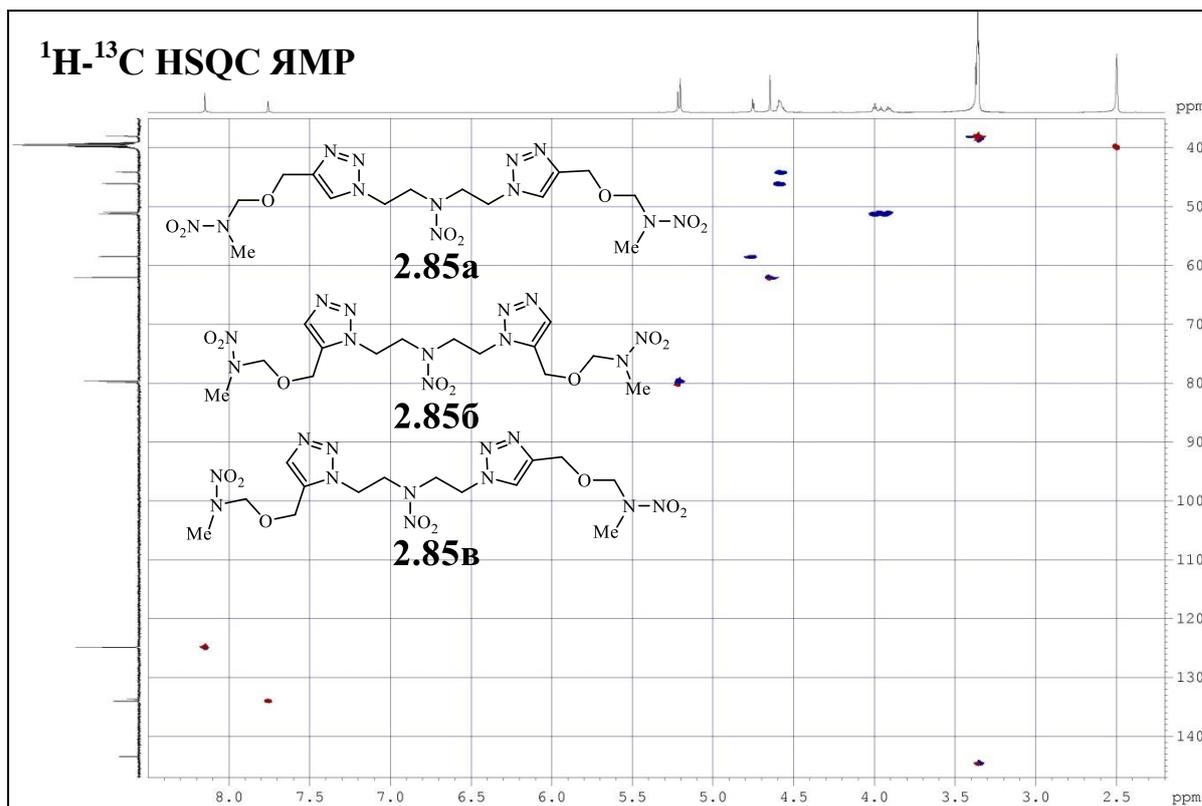


Рис. 2.6. Спектры ЯМР ^1H (сверху), ^{13}C (в середине) и ^1H - ^{13}C HSQC (снизу) для соединений **2.85а-в**

Катализируемое медью (I) циклоприсоединение 3,4-бис-(азидометил)фуразана **2.86** к монопропаргилловому эфиру **2.19а** сопровождается образованием 1,4-замещенного бициклического 1,2,3-триазола **2.87а** (схема 2.24). Процесс завершается в ДМФА через 6 ч (контроль методом ТСХ) при комнатной температуре при добавлении каталитического количества $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и аскорбата натрия с выходом 69%. В отсутствие катализатора реакция диазида **2.86** с ацетиленом **2.19а** в кипящем ДХЭ заканчивалась через 90 ч (контроль при помощи метода ТСХ), образуя неразделимую смесь трех региоизомерных ди-1,2,3-триазолов **2.87а-в** с выходом 65%.

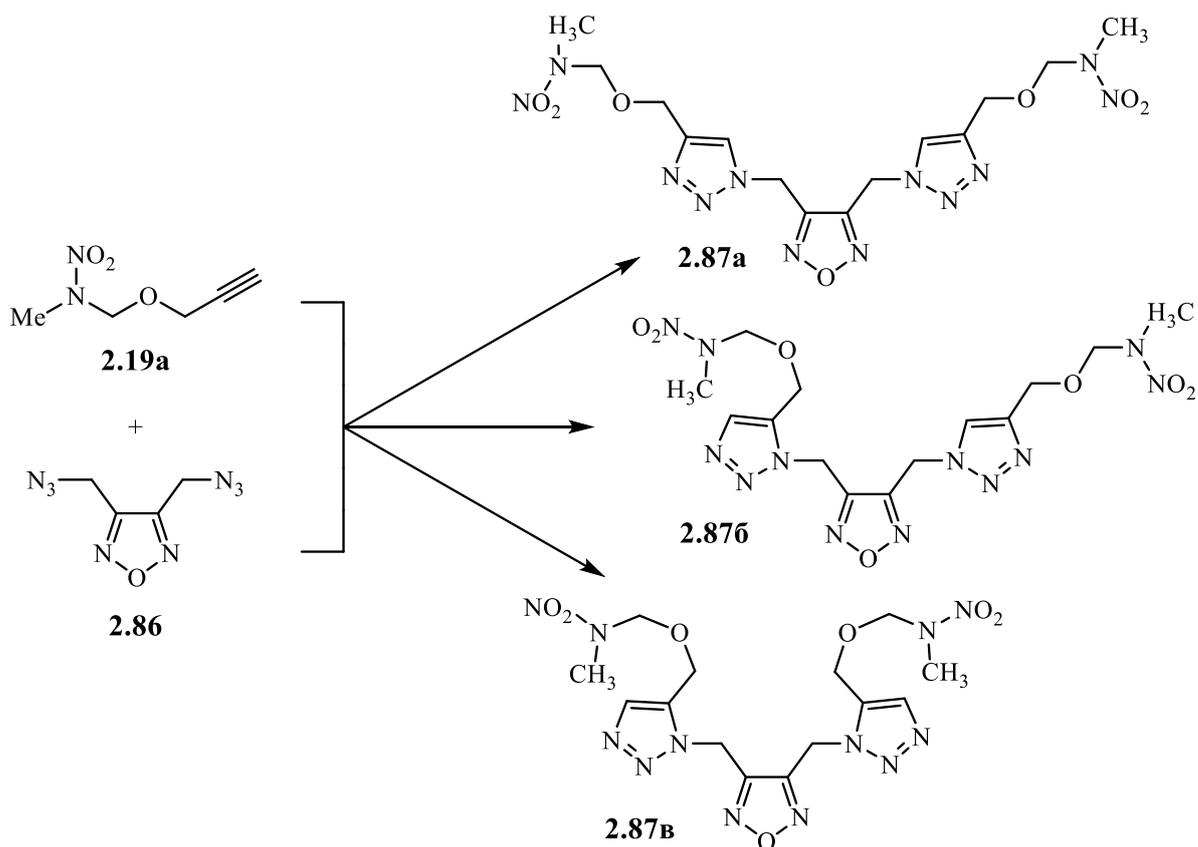


Схема 2.24

Анализ ^1H ЯМР показал, что пики 8.26 м.д., 8.24 м.д. и 7.83 м.д. принадлежат сигналам протонов 1,4/1,4- (**2.87a**), 1,4/1,5- (**2.87b**), 1,5/1,5- (**2.87v**) 1,2,3-триазольных циклов, соотношение которых составляет 5:6:2 (рисунок 2.7), соответственно. Отнесения основаны как на химических сдвигах в чистом изомере **2.87a**, так и на сочетании данных корреляции HSQC ЯМР-спектроскопии.

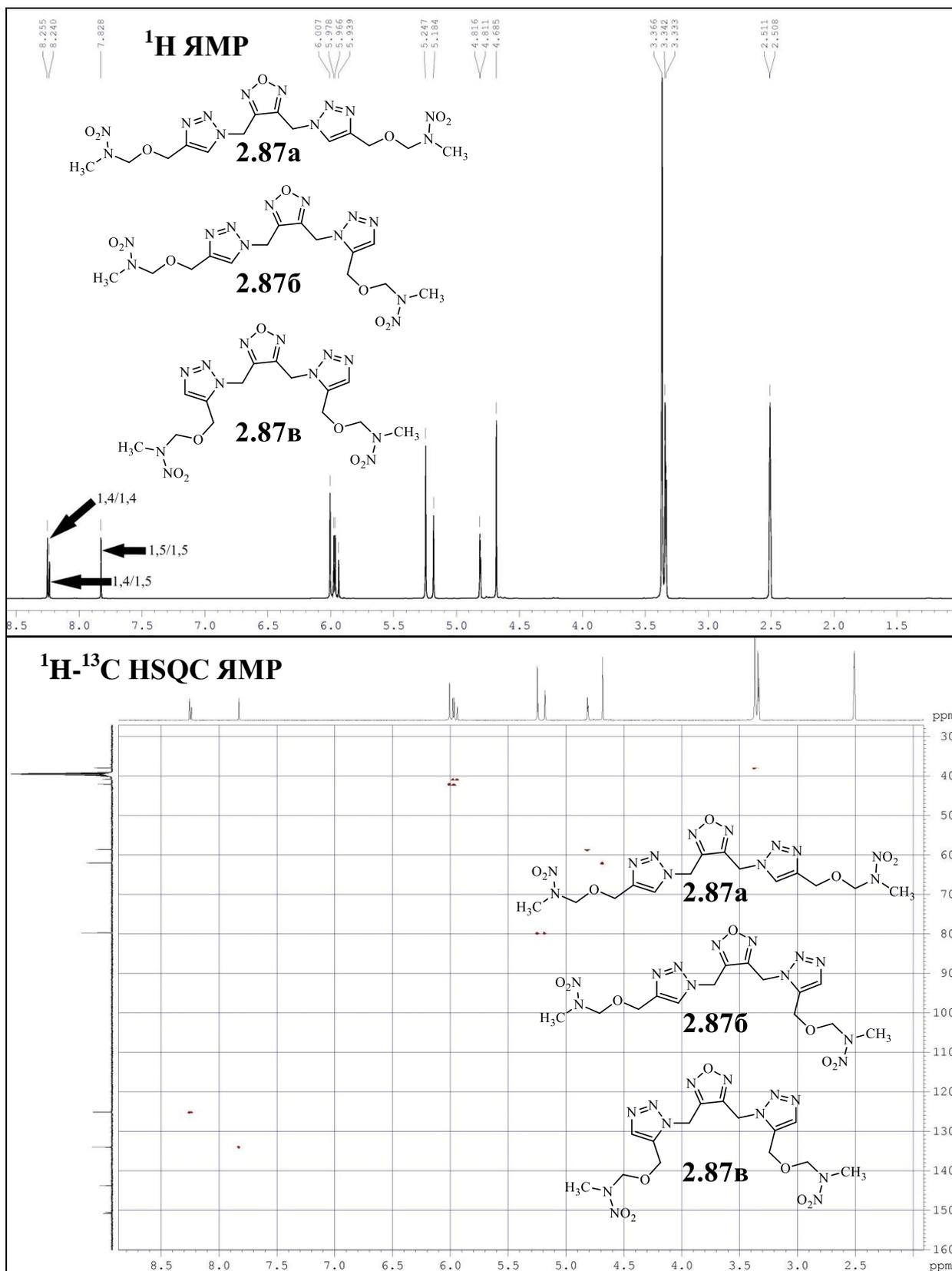


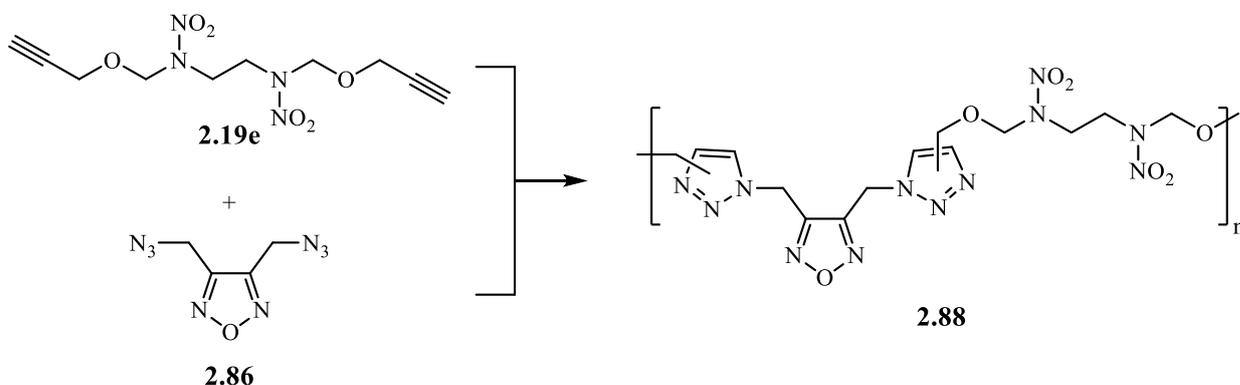
Рис. 2.7. Спектры ЯМР ^1H (сверху) и ^1H - ^{13}C HSQC (снизу) для соединений **2.87a-в**

Таким образом, было показано, что комбинация в одной молекуле ацетиленового и нитраминного фрагментов не мешает протеканию реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения.

2.4.2 Нитрамины, включающие два пропаргильных фрагмента, в реакциях полимеризации

Опыт, полученный в ходе исследования реакционной способности ацетиленов нитраминового ряда, был применен для конструирования полимеров. Так, дипропаргильный эфир с двумя нитраминогруппами **2.19e** был введен в реакцию циклоприсоединения с 3,4-бис-(азидометил)фуразаном **2.86** для синтеза полимера **2.88**, образующегося за счет формирования 1,2,3-триазольных циклов. Реакция осуществлялась без использования катализатора и растворителя при эквимольном соотношении компонентов. Проведение процесса при 30°C в течение 60 ч привело к очень низкой конверсии мономеров. При 60°C, как показано в таблице 2.15, рост молекулярной массы останавливается после 66 ч. Значения дисперсности (D_M) находились в диапазоне от 1.42 до 2.44, увеличиваясь с ростом молекулярной массы полимера **2.88**. Тем не менее, в этих условиях молекулярная масса оставалась низкой. При постепенном нагревании до 80°C и выдерживании при этой температуре в течение 37 ч получали светло-желтый пластичный продукт **2.88** с количественным выходом. После двукратного переосаждения из раствора ДМСО метанолом был получен бесцветный порошок **2.88** с выходом 89%, и достигнута среднечисловая молекулярная масса (M_n) 14200 г/моль при дисперсности 2.99. Дополнительно отметим, что полимеры, содержащие в своей структуре 1,2,3-триазольный и фуразановый фрагменты были ранее неизвестны.

Таблица 2.15. Реакция синтеза^[a] полимера **2.88** из дипропаргильного эфира **2.19e** и диазида **2.86**.



№	Время реакции, ч	$M_n^{[6]}$ (г · моль ⁻¹)	$M_w^{[6]}$ (г · моль ⁻¹)	$D_M^{[6]}$
1	2	1210	1720	1.42
2	10	1810	3338	1.84
3	18	2450	4539	1.85
4	42	2532	5122	2.02
5	66	2766	6747	2.44
6 ^[a]	100	14200	42400	2.99

Примечания: ^[a] – соотношение дипропаргилового эфира **2.19e** к диазиду **2.86** 1:1 мольн., температура реакции 60°C; ^[6] – M_n (среднечисловая молекулярная масса), M_w (средневесовая молекулярная масса) и D_M (дисперсность) определены гель-проникающей хроматографией (стандарт: полистирол); ^[B] – повышение и выдержка при температуре 80°C.

На рисунке 2.8 наглядно показаны соответствующие особенности и различия ИК-спектров полимера **2.88** со спектрами исходных дипропаргилового эфира **2.19e**, диазида **2.86** и модельного соединения **2.87**, (последнее представляет собой элементарное звено полимерной цепи полимера **2.88**). В спектре диазида **2.88** видно наличие азидогрупп в 2111 см⁻¹ (кривая 1), а у диацетилена **2.19e** наблюдаются две характеристические полосы поглощения при 3290 и 2117 см⁻¹ (кривая 2), которые относятся к группам -C≡CH, тогда как полосы поглощения нитраминогрупп наблюдались при 1550 и 1350 см⁻¹. В спектре модельного соединения **2.87** наблюдается исчезновение вышеупомянутых полос ацетиленовых и азидных групп в результате исчерпывающего 1,3-диполярного циклоприсоединения (кривая 3). Аналогичная тенденция наблюдается в ИК-спектре полимера **2.88**. Здесь, однако, имеется слабая остаточная полоса 2115 см⁻¹ из-за наличия терминальных групп -C≡CH и -N₃ (кривая 4).

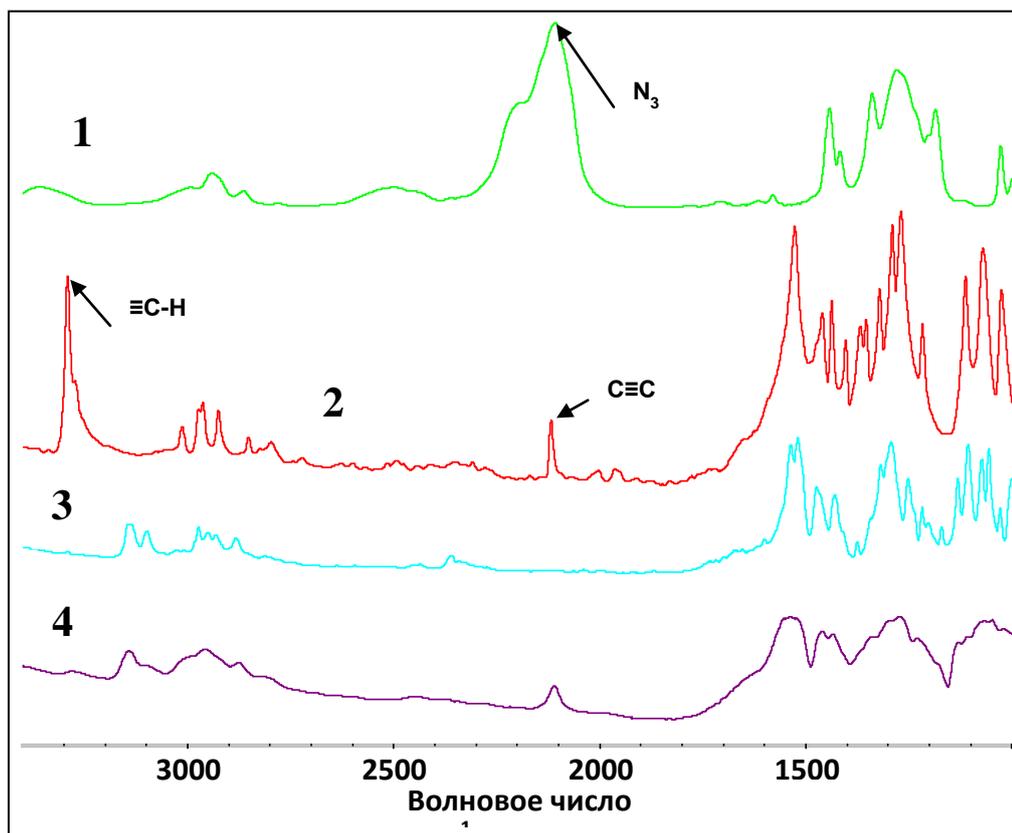


Рис. 2.8. ИК-спектры дипропаргилового эфира **2.19e** (кривая 1), диазида **2.86** (кривая 2), модельного соединения **2.87** (кривая 3) и полимера **2.88** (кривая 4)

Аналогично тому, как реакция протекала при синтезе модельного соединения **2.87**, полимеризация эфира **2.19e** с диазидом **2.86** без катализатора приводит к образованию продукта, включающего региоизомерные 1,2,3-триазольные фрагменты. Как показано на рисунке 2.9, спектр ЯМР ^1H полученного полимера **2.88** ясно показывает асимметрию, присутствующую в продукте. В частности, в этом спектре наблюдалось появление трех отдельных сигналов, характерных для протона триазольного цикла при δ 7.7-8.4 м.д., подтверждающие образование полимера. Примечательно, что соотношение изомерных 1,2,3-триазолов практически такое же, как и в модельном соединении **2.87** (~5:6:2). Остаточный концевой алкиновый протон также хорошо виден в спектре при 3.6 м.д.

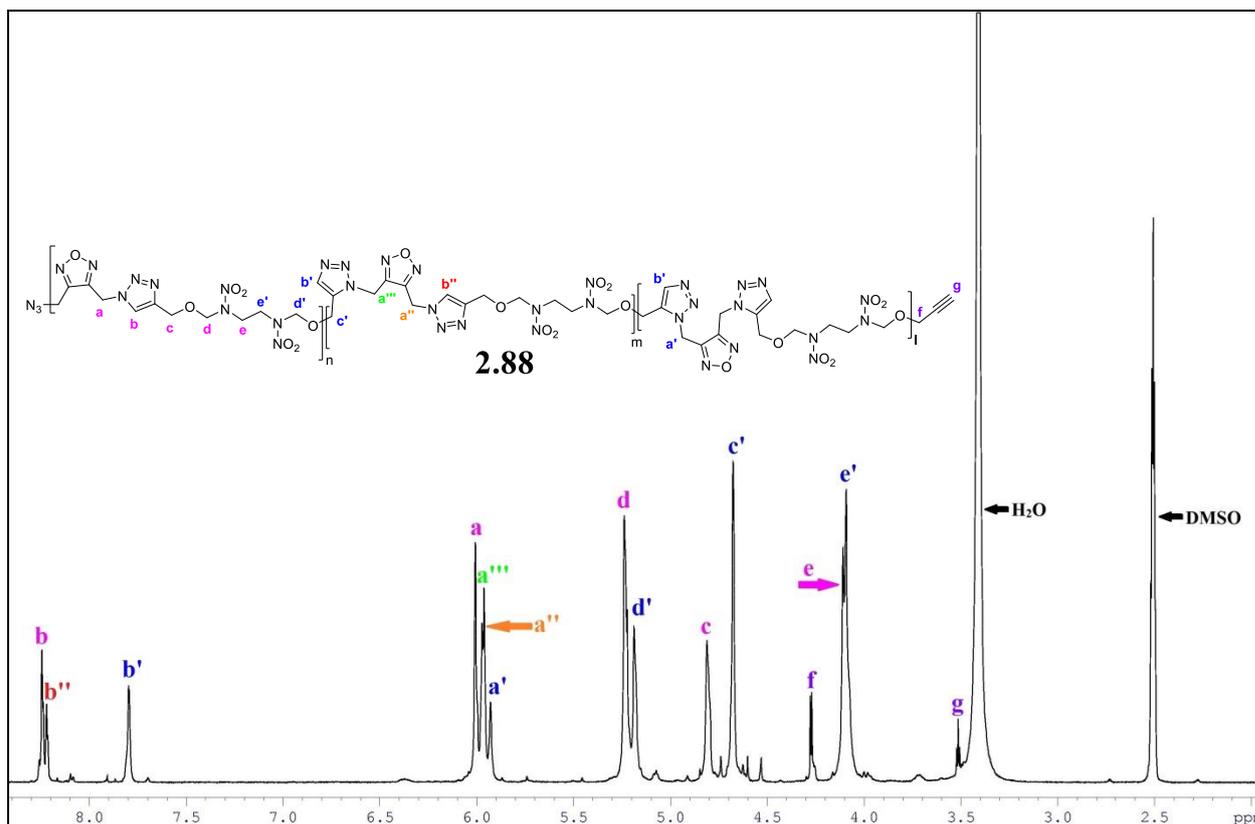


Рис. 2.9 спектр ЯМР ^1H полимера **2.88**

Отработка условий реакции обеспечила возможность синтезировать полимер **2.88** десятками грамм, что позволило исследовать его свойства (РХТУ им. Д.И. Менделеева). Полимер **2.88** имеет температуру стеклования 48°C и $T_{\text{н.разл.}} = 243^\circ\text{C}$ (рисунок **2.10**), кроме того, он хорошо пластифицируется нитроглицерином (НГ) и азидными пластификаторами, а также согласно расчетам обладает энтальпией образования $\Delta H_f^\circ = +1400$ кДж/кг, что выгодно отличает его от нитроцеллюлозы (НЦ) с энтальпией образования -2200 кДж/кг [114]. Плотность полимера составляет 1.479 г/см 3 (23°C , газовый пикнометр).

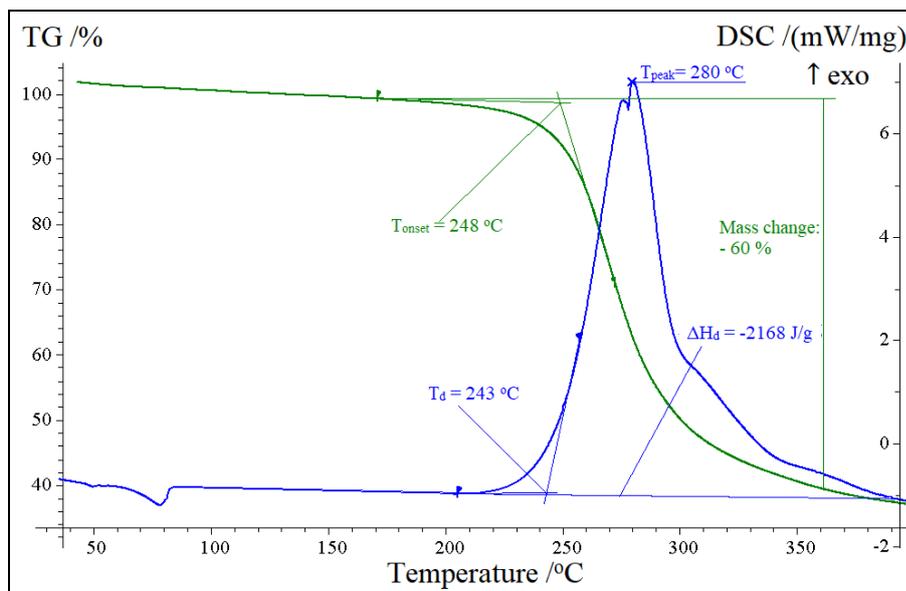


Рис. 2.10. Кривые ДСК и ТГА для полимера **2.88** (скорость нагрева 10°C/мин)

Рисунок **2.11** демонстрирует скорости горения индивидуального и пластифицированного нитроглицерином (НГ) полимера в сравнении с нитроцеллюлозой (НЦ) при разных давлениях. Отметим, что скорость горения состава **2.88**/НГ 50/50 выше, чем у состава НЦ/НГ 50/50.

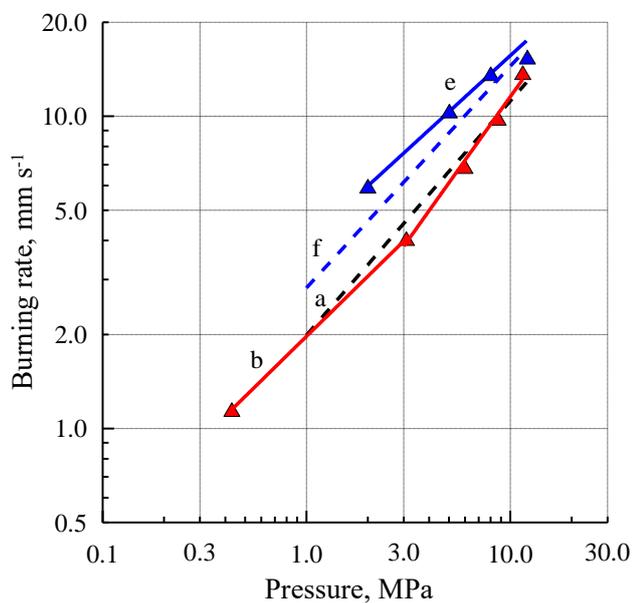


Рис. 2.11. Кривые скоростей горения для НЦ (кривая *a*), полимера **2.88** (кривая *b* – полимер с высокой молекулярной массой), состава **2.88**/НГ 50/50 (кривая *e*), НЦ/НГ 50/50 (кривая *f*).

Расчет показывает, что по силе пороха **2.88**/НГ 50/50 и НЦ/НГ 70/30 близки. Однако температура пламени пороха на основе нового полимера **2.88** на 755 К ниже, чем у

пороха НЦ/НГ 70/30, что предпочтительнее для эксплуатации (таблица 2.16). Это позволяет рассматривать возможность использования составов на основе полимера 2.88, в качестве более термостабильной альтернативы НЦ.

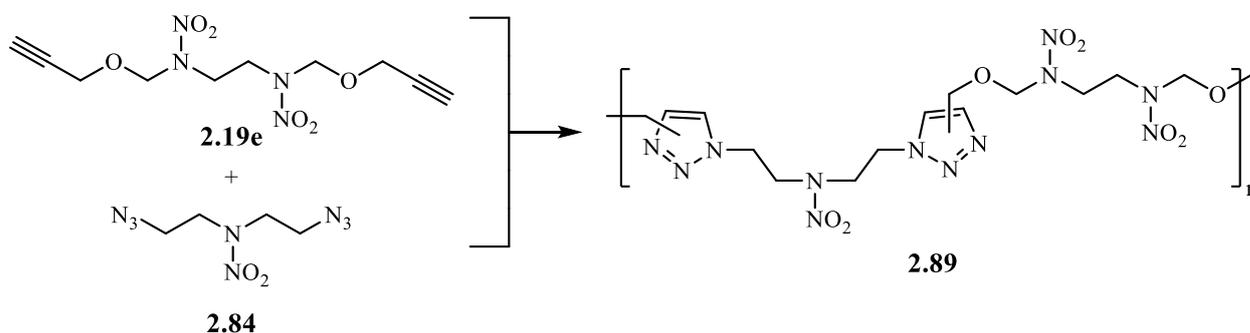
Таблица 2.16. Расчет термодинамических характеристик пластифицированного полимера 2.88 и НЦ.

Состав	$F^{[a]}$, кДж/кг	$T_c^{[6]}$, К
НЦ/НГ (70:30)	1155	3730
2.88/НГ (70:30)	933	2380
2.88/НГ (60:40)	1038	2584
2.88/НГ (50:50)	1147	2975

Примечания: ^[a] – сила пороха; ^[6] – температура горения при изобарических условиях при давлении 300 Мпа.

Далее мы осуществили реакцию дипропаргилового эфира 2.19e и бис-(азидоэтил)нитрамина 2.84 с целью получения полимера 2.89. Как и в предыдущем случае, реакция была проведена в отсутствие катализатора и растворителя. Увеличение температуры процесса приводило к постепенному росту молекулярной массы и дисперсности (от 1.45 до 2.02), что в итоге позволило получить полимер 2.89 с молекулярной массой до 5047 г/моль (таблица 2.17).

Таблица 2.17. Синтез^[a] полимера 2.89 из дипропаргилового эфира 2.19e и диазида 2.84.



№	Время реакции, ч	T, °C	$M_n^{[6]}$ (г · моль ⁻¹)	$M_w^{[6]}$ (г · моль ⁻¹)	$D_M^{[6]}$
1	12	55	1890	2740	1.450

№	Время реакции, ч	T, °C	$M_n^{[6]}$ (г · моль ⁻¹)	$M_w^{[6]}$ (г · моль ⁻¹)	$D_M^{[6]}$
2	19	60	2991	4544	1.519
3	25	70	3129	6151	1.966
4	33	80	3637	8027	2.207
5	43	80	4244	9980	2.351
6	65	80	4788	10814	2.259
7	91	80	5047	10209	2.023

Примечания: ^[a] – соотношение дипропаргилового эфира **2.19e** к диазиду **2.84** 1:1 мольн.; ^[6] – M_n (среднечисловая молекулярная масса), M_w (средневесовая молекулярная масса) и D_M (дисперсность) определены гель-проникающей хроматографией (стандарт: полистирол).

В то время как в ИК-спектре модельного соединения **2.85** фиксировалось полная потеря характеристичных полос азидной и ацетиленовой групп (рисунок 2.12, около 2105 и 2122/3283 см⁻¹, соответственно), как результат исчерпывающего 1,3-диполярного циклоприсоединения, в ИК-спектре полимера **2.89** наблюдаются остаточные полосы этих групп, расположенных на концах полимерной цепи (рисунок 2.13). Для **2.85** и **2.89** полосы в области 2900-3050 см⁻¹ можно отнести к протону 1,2,3-триазольного кольца. Полосы -C=N триазольного цикла наблюдаются в районе 1490 см⁻¹.

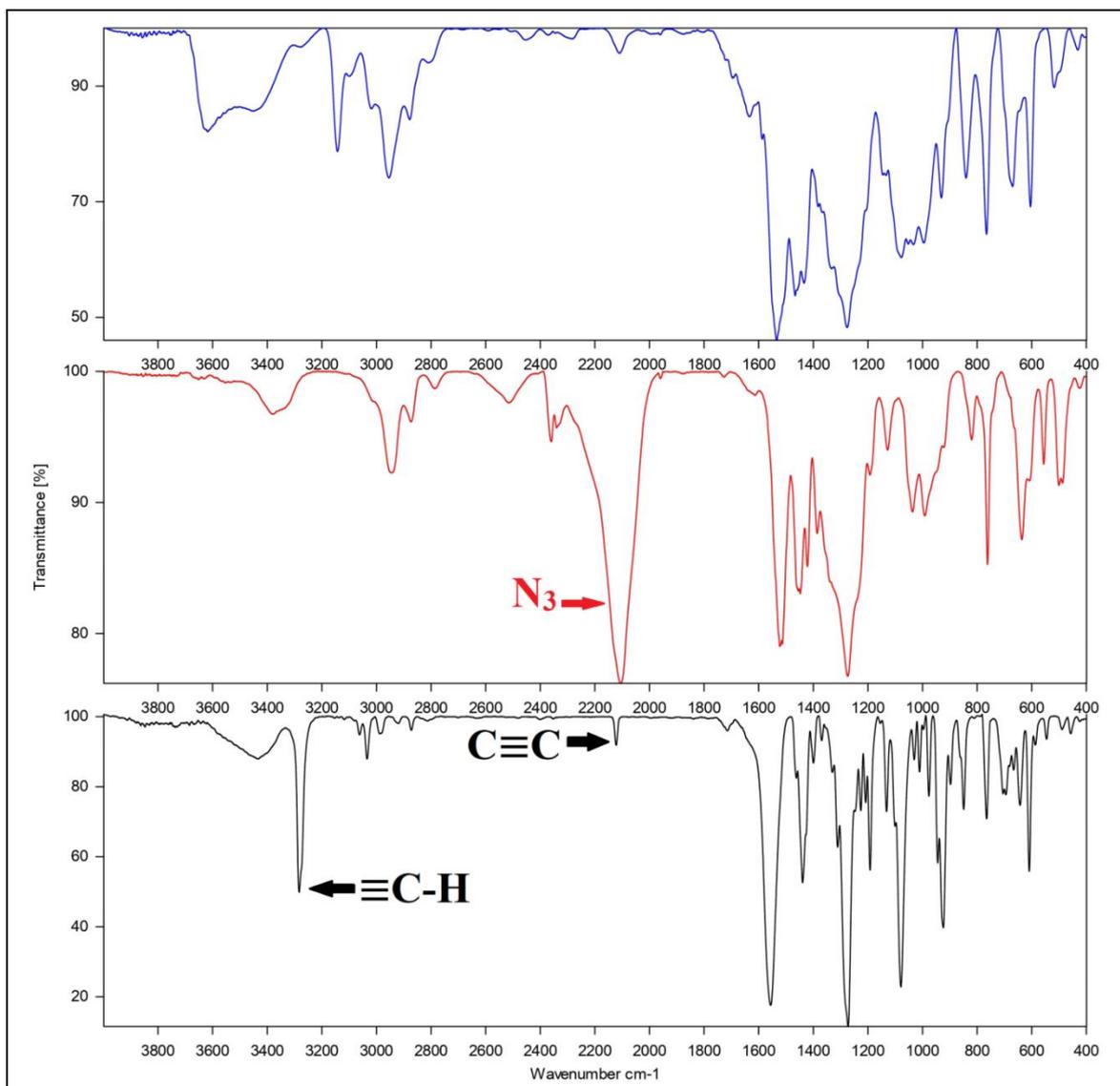


Рис. 2.12. ИК-спектры модельного соединения **2.85**, диазида **2.84** и дипропаргилового эфира **2.19e**.

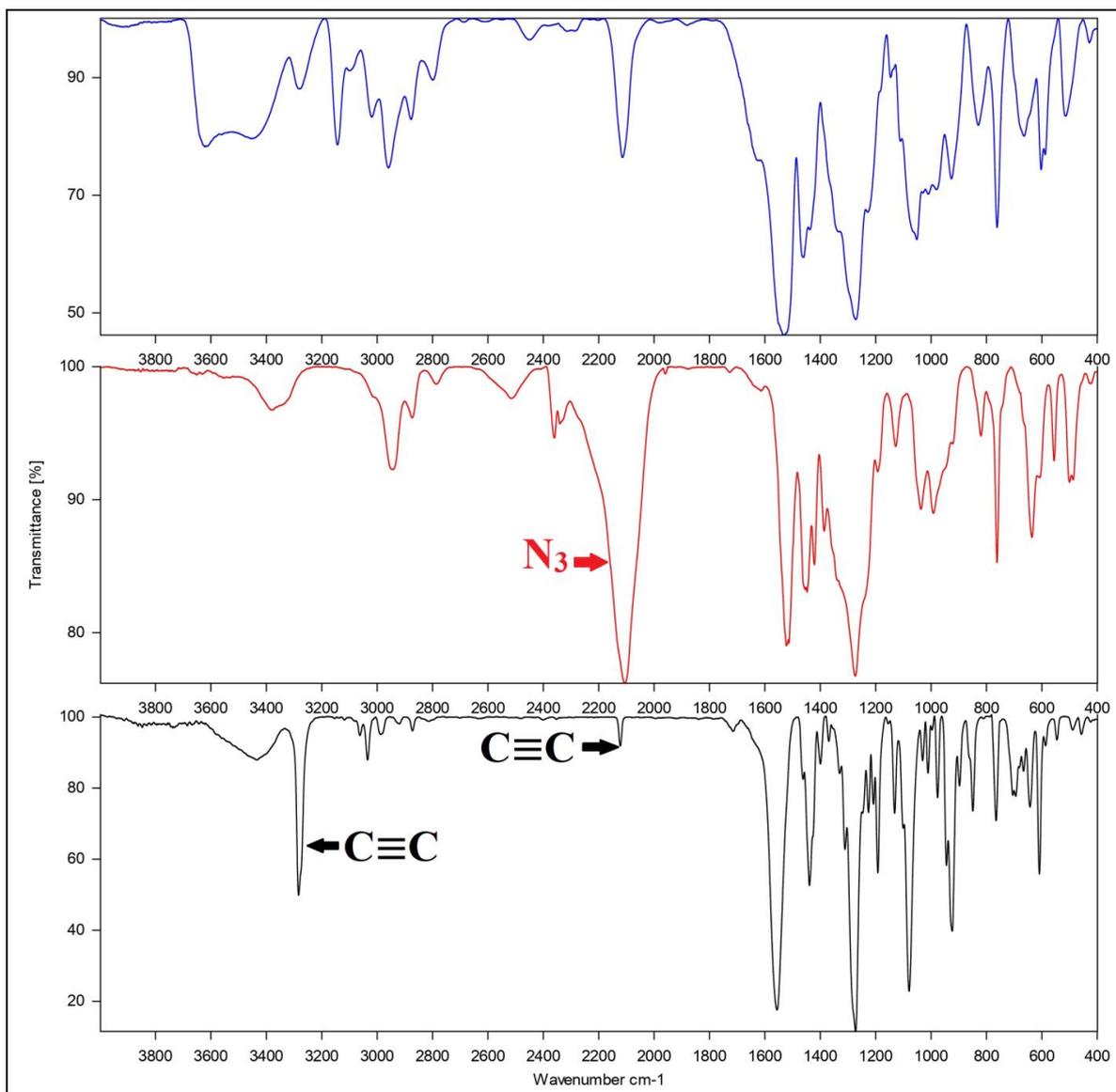


Рис. 2.13. ИК-спектры полимера **2.89**, диацетилена **2.19e** и диазида **2.84**.

Полимеризация диацетилена **2.19e** с диазидом **2.84** без катализатора и растворителя приводит к образованию полимера **2.89**, включающего региоизомернозамещенные 1,2,3-триазолы, аналогично тому, что наблюдается при синтезе модельного соединения **2.85**. Спектр ЯМР ^1H , представленный на рисунке 2.14, демонстрирует, что в полученном полимере **2.89** присутствует асимметрия. В частности, в нем отчетливо видны два отдельных сигнала при 7.7 и 8.15 м.д., характерные для 1,5- и 1,4-СН-протонов 1,2,3-триазольного цикла, соответственно, что подтверждает протекание диполярного циклоприсоединения. Неудивительно, что соотношение суммарного 1,4- и 1,5-изомерного циклоприсоединения составляет $\sim 1.7:1$, что близко к тому, что зафиксировано в случае модельного соединения **2.85**. Остаточный концевой алкиновый протон также виден при 3.6 м.д.

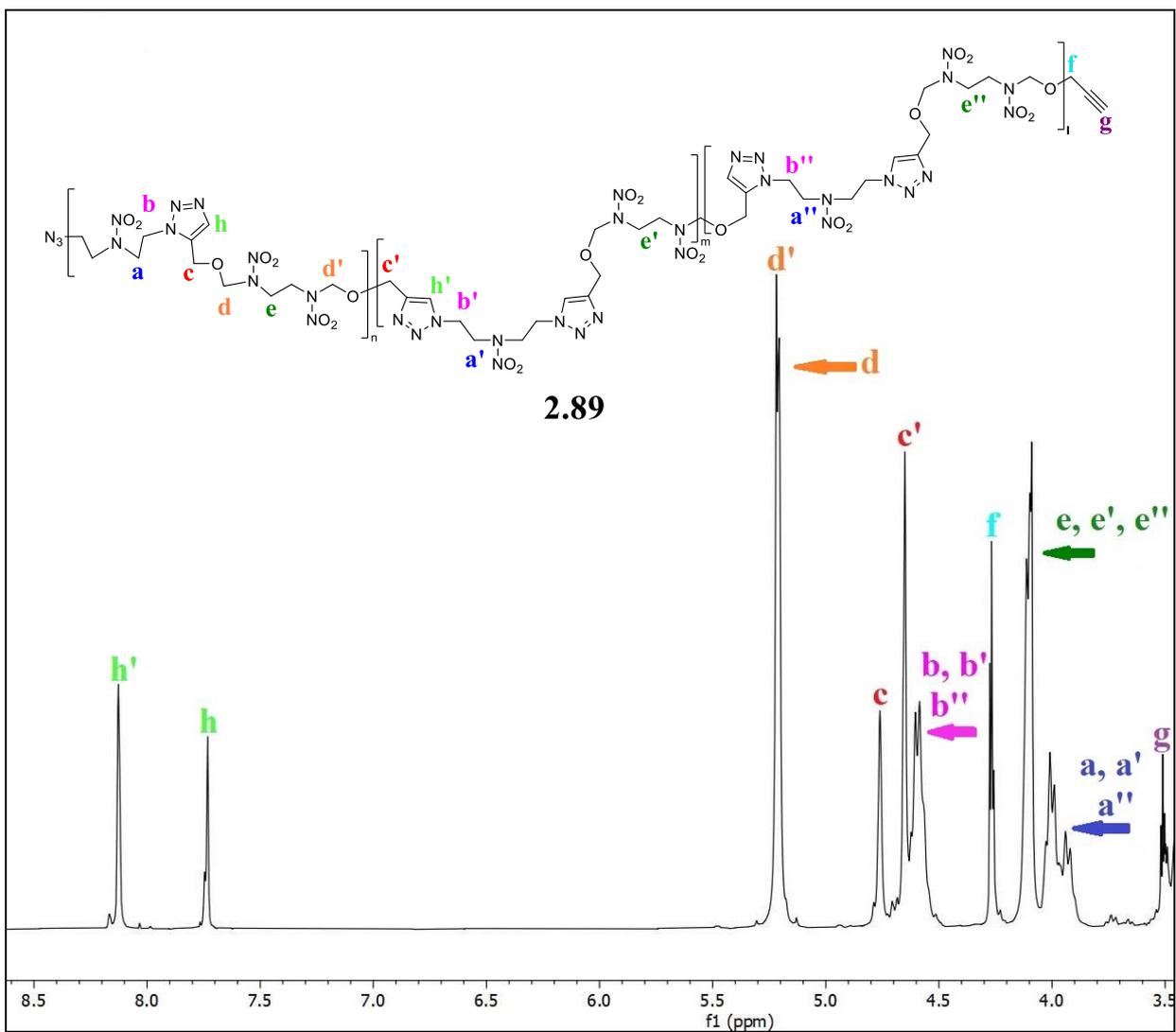


Рис. 2.14 спектр ЯМР ^1H полимера **2.89**

Отработка условий реакции обеспечила возможность синтезировать полимер **2.89** десятками грамм, что позволило исследовать его свойства (РХТУ им. Д.И. Менделеева). Нитраминополимер **2.89** имеет температуру стеклования 46°C и $T_{\text{н.разл.}} = 230^\circ\text{C}$ (рисунок 2.15). Энтальпия образования **2.89** $\Delta H_f^\circ = +636$ кДж/кг. Исследование показало, что он хорошо пластифицируется НГ и азидными пластификаторами. Пластифицированный **2.89** обладает хорошими свойствами.

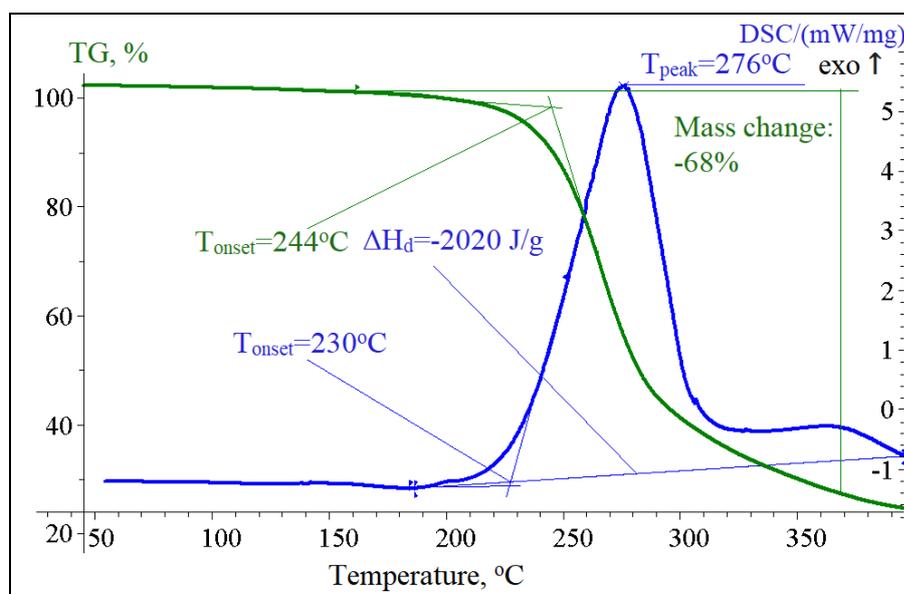


Рис. 2.15. Кривые ДСК и ТГА для полимера **2.89** (скорость нагрева 10°C/мин)

Полимер **2.89** демонстрирует привлекательное экспериментальное значение плотности (1.484 г/см³, газовый пикнометр, 23°C), которое выше, чем у глицидилазидного полимера (ГАП, 1.29 г/см³), поли(3,3-бис-азидометилкетана) (ПолиБАМО, 1.29 г/см³), полиглицидилнитрата (ПолиГЛИН, 1.39 г/см³), сравнимо с поливинилнитратом (ПВН, 1.5 г/см³), но несколько ниже, чем у нитроцеллюлозы (НЦ, при ~12% N, 1.54 г/см³).

Измерение чувствительности к удару полимера **2.89** производилось на стандартном копре К-44-П, № 1 [115], где зарегистрировано 96% взрывов при ударе с энергией 24.5 Дж, что указывает на чувствительность, сравнимую с НЦ (96-100% взрывов).

Показано, что скорости горения составов **2.89**/НГ превосходят скорости горения аналогичных составов НЦ/НГ на 15-20% (рисунок 2.16, таблица 2.18). Такой набор характеристик позволяет говорить о том, что связующие на основе полимера **2.89** обладают потенциалом для использования в энергоемких материалах различного назначения.

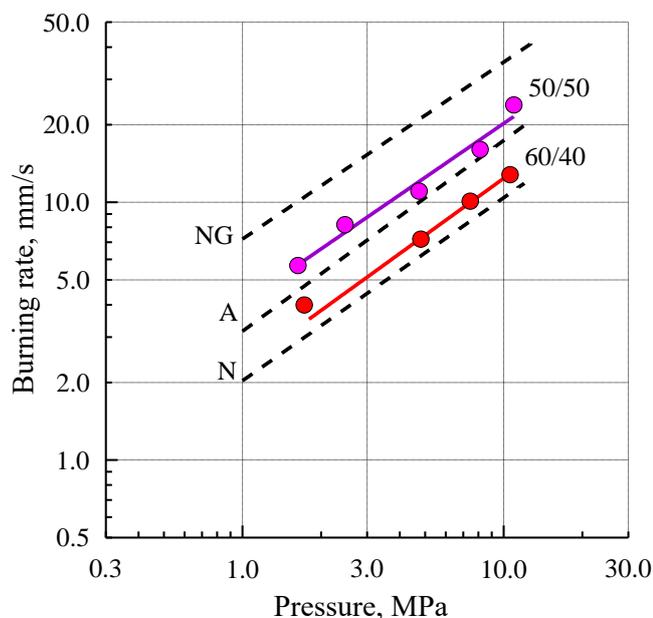


Рис. 2.16. Сравнение скоростей горения составов **2.89/НГ** (50/50 и 60/40) и порохов типа А и N (50/50 и 60/40 НЦ/НГ, соответственно).

Таблица 2.18. Сравнение параметров горения для составов **2.89/НГ** и НЦ/НГ.

Состав	$r_b = Ap^n$			$r_b^{2 [r]}$, мм/с	$r_b^{10 [z]}$, мм/с
	A [a]	n [б]	$\Delta p^{[B]}$, МПа		
НГ	7.42	0.68	1-12	11.8	35.5
2.89/НГ (50:50)	3.53	0.78	1.5-12	6.1	21.2
Порох А	3.16	0.74	1-12	5.3	17.4
2.89/НГ (60/40)	2.29	0.73	1.5-12	3.8	12.3
Порох N	2.03	0.71	1-12	3.3	10.4

Примечания: [a] – эмпирический коэффициент; [б] – показатель давления в законе скорости горения; [B] – диапазон давления; [r] – скорость горения при 2 МПа; [z] – скорость горения при 10 Мпа.

Таким образом, показано, что ацетилены нитраминового ряда вступают в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с различными диполями. Используя это их свойство впервые были синтезированы и всесторонне изучены 1,2,3-триазолсодержащие нитраминополимеры, полученные реакцией дипропаргильовых эфиров N-(метиллол)нитраминов с диазидами. Важно отметить, что процесс полимеризации происходит без использования катализаторов и растворителя, а продукт не нуждается в

очистке. Полученные полимеры представляют потенциальный интерес в качестве компонентов энергоемких материалов благодаря высокому содержанию азота и кислорода, а также положительным энтальпиям образования и хорошей термостабильности.

3. Экспериментальная часть

Стартовые пропаргиловый эфир метансульфо- и толуолсульфо-кислоты [116, 117], 3-азидометил-4-метилфуразан [118], *N*-метилнитрамин, *N*-бутилнитрамин, *N*-нитроуретан, *N*-аллилнитрамин, *N*-(2-цианоэтил)нитрамин, *N*-метил-*N,N'*-динитрометиленнитрамин, *N,N'*-метилен-*N,N'*-динитрамин, *N,N'*-этилен-*N,N'*-динитрамин, *N,N'*-гексаметилен-*N,N'*-динитрамин, *N*,2-динитроанилин, *N*,4-динитроанилин, 2-нитраминопиридин, 3-нитрамино-4-нитрофуразан, 3,4-динитраминофуразан, 4,4'-динитраминоазофуразан и их метилольные производные [27, 32, 110], 1-ацетокси-2-нитро-2-азапропан, 1,3-диацетокси-2-нитро-2-азапропан, 1,7-диацетокси-2,4,6-тринитро-2,4,6-триазагептан, 1,9-диацетокси-2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетраазанонан [4, 6, 52] были синтезированы по литературным методикам.

ЯМР-спектры были зарегистрированы на спектрометре Bruker AM-300 при 300 МГц для ^1H , 75.5 МГц для ^{13}C и 21.7 МГц для ^{14}N спектров в CDCl_3 или DMSO-d_6 . В качестве внутреннего стандарта для ^1H и ^{13}C ЯМР спектров использовали химические сдвиги сигналов остаточных протонов и атомов углерода дейтерированного растворителя (CDCl_3 : δH 7.27 м.д., δC 77.0 м.д.; DMSO-d_6 : δH 2.50 м.д., δC 39.5 м.д.; CD_3CN : δH 1.94 м.д., δC 1.32 м.д.), а для ^{14}N ЯМР спектров нитрометан ($\delta\text{N} = 0.0$ м.д.)

Температуры плавления определены в открытом капилляре на приборе Stuart SMP-20 и не корректированы. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов проводился на дифрактометре SMART APEX2 CCD ($\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, ω -сканирование) при 120 К. Элементный анализ выполнен на приборах Perkin — Elmer 2400 и EuroVector EA. Контроль хода реакций осуществляли с помощью тонкослойной хроматографии на пластинах с силикагелем Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ. Очистку препаративной колоночной хроматографией проводили на силикагеле 0.060–0.200 мм, 60 \AA (“Acros Organics”). Эксперименты по разложению соединений в изотермических условиях проводились в тонкостенных стеклянных манометрах компенсационного типа (стекло Бурдона). ИК спектры записаны на приборе BrukerALPHA в таблетках KBr или тонком слое. Измерения молекулярных масс методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) проводили в *N*-метилпирролидоне или ДМФА с использованием системы Shimadzu и калибровали по полистироловым стандартам Agilent (США). Термическую стабильность, релаксацию и фазовые переходы изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием модуля Mettler Toledo DSC 822e. Скорость горения определяли в приборе постоянного давления (бомба Кроуфорда)

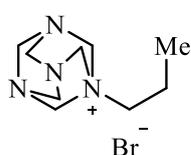
объемом 2 л в атмосфере азота. Измерение чувствительности к удару производилось на стандартной ударной машине К-44-II комплект № 1.

Все коммерчески доступные реактивы использовались без предварительной очистки. Растворители были очищены по стандартным методикам.

3.1 Синтез *N*-(ацетоксиметил)нитраминов

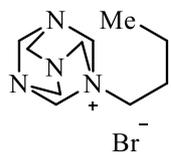
3.1.1 Синтез *N*-(ацетоксиметил)нитраминов нитролизом *N*-алкилуротропиниевых солей

Синтез *N*-(алкил)уротропиниевых солей 2.5в-и (общая методика). Раствор уротропина (**2.1**, 20.0 ммоль) и этилмезилата или соответствующего алкилбромида (30.0 ммоль) в CHCl_3 (35 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 7 ч. Выпадение осадка соли начинается уже при нагреве реакционной массы до кипения. Каждый час осадок отфильтровывают из кипящей реакционной массы. Объединенный осадок промывали CHCl_3 , перекристаллизовывали из EtOH и высушивали над P_2O_5 .

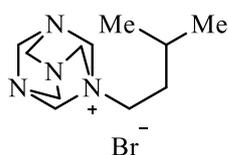


1-Пропил-1,3,5,7-тетраазаадамантан-1-иум бромид (2.5в), выход 2.79 г (53%), бесцветные аморфное вещество, т.пл. 167-168°C (с разл.) ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3431, 3432, 3520, 3004, 2977, 2949, 2881, 2068, 1638, 1465, 1400, 1326, 1283, 1264, 1234, 1126, 1036, 1026, 994, 956, 911, 817, 782, 737.

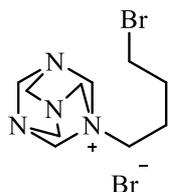
. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6) δ , м.д. (J , Гц): 0.82 (3H, т, $J = 7.3$, CH_3); 1.64–1.72 (2H, м, CH_2); 2.76–2.81 (2H, м, CH_2); 4.52 (3H, д, $J = 12.3$) и 4.62 (3H, д, $J = 12.5$, 3CH_2); 5.16 (6H, с, 3CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6) δ , м.д.: 11.0, 12.9, 57.1, 69.8, 77.6. Найдено, %: С 41.13, Н 7.32, N 21.38. Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{BrN}_4$, %: С 41.07, Н 7.28, N 21.29.



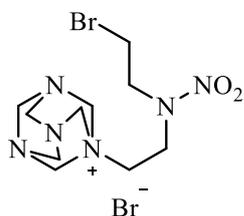
1-Бутил-1,3,5,7-тетраазаадамантан-1-иум бромид (2.5г), выход 2.60 г (47%), бесцветные аморфное вещество, т.пл. 156-158°C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3467, 3435, 2959, 2875, 1634, 1467, 1405, 1379, 1364, 1309, 1266, 1231, 1129, 1062, 1043, 993, 943, 823, 786, 757, 709. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6) δ , м.д. (J , Гц): 0.93 (3H, т, $J = 7.2$, CH_3); 1.22–1.35 (2H, м, CH_2); 1.59–1.70 (2H, м, CH_2); 2.82–2.88 (2H, м, CH_2); 4.52 (3H, д, $J = 12.4$) и 4.62 (3H, д, $J = 12.5$, 3CH_2); 5.18 (6H, с, 3CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6) δ , м.д.: 13.3, 19.6, 21.0, 55.3, 69.8, 77.5. Найдено, %: С 43.41, Н 7.70, N 20.15. Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{BrN}_4$, %: С 43.33, Н 7.64, N 20.21.



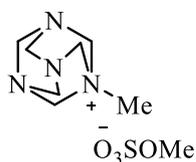
1-Изопентил-1,3,5,7-тетраазаадамантан-1-иум бромид (2.5д), выход 1.97 (34%), бесцветное аморфное вещество, т.пл. 187-188°C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3433, 2958, 2930, 2871, 2791, 2724, 2539, 1632, 1462, 1400, 1375, 1310, 1288, 1271, 1252, 1237, 1220, 1203, 1127, 1054, 1005, 977, 947, 867, 817. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6) δ , м.д. (J , Гц): 0.92 (6H, д, $J = 5.7$, 2CH_3); 1.53–1.58 (3H, м, CH_2CH); 2.83–2.89 (2H, м, NCH_2); 4.50 (3H, д, $J = 12.3$) и 4.62 (3H, д, $J = 12.5$, 3CH_2); 5.12 (6H, с, 3CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6) δ , м.д.: 22.5, 26.4, 27.7, 54.9, 70.3, 78.1. Найдено, %: C 45.45, H 8.02, N 19.17. Вычислено для $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{BrN}_4$, %: C 45.37, H 7.96, N 19.24.



1-(4-Бромбутил)-1,3,5,7-тетраазаадамантан-1-иум бромид (2.5е), выход 4.60 (65%), бесцветное аморфное вещество, т.пл. 156-158°C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2987, 2964, 2936, 2886, 1633, 1464, 1427, 1397, 1371, 1355, 1258, 1231, 1128, 1049, 1024, 1000, 975, 941, 824, 782, 747. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6) δ , м.д. (J , Гц): 1.73–1.88 (4H, м, CH_2CH_2); 2.87 (2H, уш. т, $J = 8.1$, CH_2); 3.58 (2H, уш. т, $J = 5.9$, CH_2); 4.52 (3H, д, $J = 12.4$) и 4.62 (3H, д, $J = 12.6$, 3CH_2); 5.16 (6H, с, 3CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6) δ , м.д.: 18.1, 29.5, 33.7, 54.7, 69.8, 77.7. Найдено, %: C 33.70; H, 5.58; N, 15.79. Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_4$, %: C 33.73, H 5.66, N 15.73.

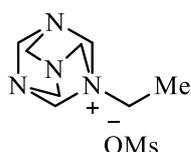


1-(5-Бром-3-нитро-3-азапентил)-1,3,5,7-тетраазаадамантан-1-иум бромид (2.5ё). Раствор уротропина (**2.1**, 2.8 г, 20 ммоль) и *N,N*-Бис(1-броэтил)нитрамина (5.52 г, 20 ммоль) в 35 мл CHCl_3 кипятили с обратным холодильником в течение 60 ч (контроль по убыли исходного нитрамина, ТСХ: $R_f = 0,73$ в CH_2Cl_2). Выпадение осадка начинается сразу после нагрева реакционной массы до кипения. По окончании выдержки выпавший осадок соли отфильтровали, промыли CHCl_3 (3×10 мл) и кристаллизовали из EtOH , что дало 4.24 г (51%) бесцветного аморфного продукта, т.пл. 168-169°C (с разл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2978, 2890, 2788, 2725, 2533, 2384, 1715, 1632, 1511, 1461, 1409, 1382, 1373, 1333, 1299, 1282, 1270, 1225, 1177, 1132, 1046, 1011, 992, 953, 816, 785, 748. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6) δ , м.д. (J , Гц): 3.77 (2H, т, $J = 6.6$, NCH_2); 4.25–4.35 (4H, м, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.55 (3H, д, $J = 12.4$); 4.65 (3H, д, $J = 12.6$, 3CH_2); 5.28 (6H, с, 3CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6) δ , м.д.: 28.2, 43.2, 51.1, 52.7, 69.7, 78.1. Спектр ЯМР ^{14}N (DMSO- d_6) δ , м.д.: -29.5 (NO_2), -346.5 (N^+). Найдено, %: C 28.87; H, 4.77; N, 20.15. Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_6\text{O}_2$, %: C 28.86; H, 4.84; N, 20.20.

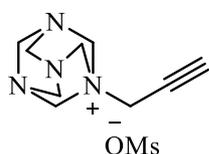


1-Метил-1,3,5,7-тетраазаадамантан-1-иум метилсульфат (2.5а). Раствор уротропина (**2.1**, 2.8 г, 20 ммоль) и диметилсульфата (3.78 г, 30

ммоль) в CHCl_3 (35 мл) перемешивали при комнатной температуре 12 ч. Выпавший осадок продукта промыли CHCl_3 (3×10 мл) и высушили над P_2O_5 . Получили 5.28 г (99%) бесцветного аморфного продукта, т.пл. $150\text{--}152^\circ\text{C}$ (с разл., EtOH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3019, 2996, 2957, 2901, 2849, 2287, 1635, 1477, 1388, 1352, 1322, 1231, 1151, 1060, 1352, 1322, 1231, 1151, 1060, 1047, 1012, 993, 959, 821, 766, 739. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6) δ , м.д. (J , Гц): 2.49 (3H, с, CH_3); 3.42 (3H, с, OCH_3); 4.43 (3H, д, $J = 12.1$) и 4.63 (3H, д, $J = 12.5$, 3CH_2); 5.07 (6H, с, 3CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6) δ , м.д.: 42.1, 52.9, 69.7, 79.3. Найдено, %: С 36.17; Н, 6.84; N, 20.97. Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$, %: С 36.08; Н, 6.81; N, 21.04.

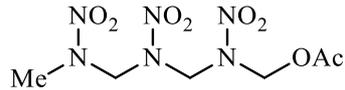


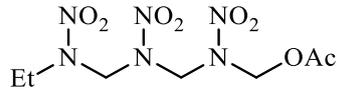
1-Этил-1,3,5,7-тетраазаадамантан-1-иум метилсульфонат (2.5z), выход 3.27 (62%), бесцветное аморфное вещество, т.пл. $154\text{--}155^\circ\text{C}$ (EtOH) ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3021, 2984, 2961, 2933, 2387, 2221, 1473, 1331, 1302, 1272, 1204, 1186, 1132, 1043, 1025, 996, 902, 867, 827, 783, 769. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6) δ , м.д. (J , Гц): 1.20 (3H, т, $J = 7.5$, CH_3); 2.34 (3H, с, CH_3); 2.83–2.91 (2H, к, $J = 7.5$, CH_2); 4.48 (3H, д, $J = 12.3$) и 4.62 (3H, д, $J = 12.5$, 3CH_2); 5.07 (6H, с, 3CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6) δ , м.д.: 5.2, 39.8, 50.9, 69.9, 77.3. Найдено, %: С 40.94, Н 7.67, N 21.12. Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$, %: С 40.89, Н 7.63, N 21.20.

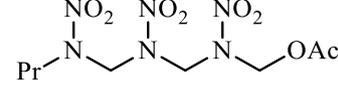


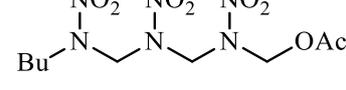
1-пропаргил-1,3,5,7-тетраазаадамантан-1-иум метилсульфонат (2.5и), выход 4.60 (84%), бесцветное аморфное вещество, т.пл. $173\text{--}174^\circ\text{C}$ (EtOH) ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3205, 3128, 2996, 2948, 2932, 2903, 2128, 1477, 1278, 1227, 1209, 1128, 1040, 1005, 976, 937, 829, 803, 785, 770. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6) δ , м.д. (J , Гц): 2.38 (с, 3H, CH_3), 3.93 (д, 2H, $J = 2.3$ Hz, CH_2C), 4.01 (д, 1H, $J = 2.1$, CCH), 4.52 (д, 3H, $J = 12.3$) и 4.65 (д, 3H, $J = 12.6$, 3CH_2), 5.19 (с, 6H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6) δ , м.д.: 39.8, 44.8, 69.8, 69.9, 78.0, 83.3. Найдено, %: С 43.92, Н 6.52, N 20.28. Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$, %: С 43.78, Н 6.61, N 20.42.

Синтез N-(ацетоксиметил)нитраминов 2.8а-ж деструктивным нитрованием солей 2.5в-и (общая методика). При интенсивном перемешивании и температуре $15\text{--}20^\circ\text{C}$ к смеси 100% HNO_3 (2.6 мл, 63.0 ммоль) и As_2O (2.4 мл, 25.9 ммоль) прибавляли в течение 15 мин раствор (суспензию) соли **2.5** (~7.0 ммоль) в минимальном количестве AsOH (3–20 мл). По окончании дозировки смесь нагревали в течение 15 мин до 75°C и выдержали 15 мин при этой температуре, после чего охлаждали до 20°C и выливали в ледяную воду (40 мл). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали H_2O (2×10 мл), холодным EtOH (5 мл), Et_2O (5 мл) и перекристаллизовывали.

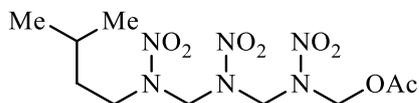

(2,4,6-Тринитро-2,4,6-триазагептан-1-ил)ацетат (2.8а), выход 21%, бесцветные кристаллы, т.пл. 151-153°C (AcOH), R_f 0.2 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3064, 3015, 2957, 1747, 1566, 1524, 1444, 1418, 1375, 1282, 1254, 1238, 1222, 1198, 1137, 1100, 1028, 1012, 968, 938. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆) δ , м.д. (J , Гц): 2.06 (с, 3H, O₂CCH₃), 3.44 (с, 3H, NCH₃), 5.74 (с, 2H, CH₂O), 5.79 (с, 2H, H₃CNCH₂), 5.88 (с, 2H, NCH₂N). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆) δ , м.д.: 21.0, 65.4, 66.8, 72.6, 170.6. Спектр ЯМР ¹⁴N (DMSO-d₆) δ , м.д.: -32.4, -28.4 (NO₂). Найдено, %: C 24.39, H 4.12, N 28.28. Вычислено для C₆H₁₂N₆O₈, %: C 24.33, H 4.08, N 28.37.


(2,4,6-Тринитро-2,4,6-триазаоктан-1-ил)ацетат (2.8б), выход 77%, бесцветные кристаллы, т.пл. 125-127°C (EtOH), R_f 0.25 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3052, 2993, 2946, 1749, 1561, 1449, 1419, 1371, 1281, 1219, 1187, 1132, 1103, 1025, 966, 938, 765. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆) δ , м.д. (J , Гц): 1.22 (т, 3H, $J = 6.9$, CH₃), 2.07 (с, 3H, O₂CCH₃), 3.86-3.93 (кв., 2H, $J = 6.9$, CH₂CH₃), 5.77 (с, 2H, CH₂O), 5.80 (с, 2H, H₂CNCH₂), 5.89 (с, 2H, NCH₂N). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆) δ , м.д.: 11.6, 20.4, 47.8, 64.9, 65.6, 72.1, 170.1. Спектр ЯМР ¹⁴N (DMSO-d₆) δ , м.д.: -32.5 (NO₂). Найдено, %: C 27.12, H 4.56, N 26.99. Вычислено для C₇H₁₄N₆O₈, %: C 27.10, H 4.55, N 27.09.


(2,4,6-Тринитро-2,4,6-триазанонан-1-ил)ацетат (2.8в), выход 36%, бесцветные кристаллы, т.пл. 113-114°C (EtOH), R_f 0.3 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3062, 3037, 2967, 2938, 2879, 1754, 1739, 1565, 1448, 1419, 1386, 1367, 1279, 1256, 1221, 1184, 1135, 1098, 1052, 1016, 1003, 934, 767. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆) δ , м.д. (J , Гц): 0.90 (т, 3H, $J = 7.4$, CH₃), 1.61-1.74 (м., 2H, CH₂CH₃), 2.07 (с, 3H, O₂CCH₃), 3.81 (т, 2H, $J = 7.4$, CH₂CH₃), 5.80 (с, 2H, CH₂O), 5.81 (с, 2H, H₂CNCH₂), 5.90 (с, 2H, NCH₂N). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆) δ , м.д.: 10.8, 19.5, 20.5, 53.9, 64.9, 65.6, 72.1, 170.0. Спектр ЯМР ¹⁴N (DMSO-d₆) δ , м.д.: -32.8 (NO₂). Найдено, %: C 29.68, H 5.04, N 25.86. Вычислено для C₈H₁₆N₆O₈, %: C 29.63, H 4.97, N 25.92.


(2,4,6-Тринитро-2,4,6-триазадекан-1-ил)ацетат (2.8г), выход 25%, бесцветные кристаллы, т.пл. 127-128°C (EtOH), R_f 0.25 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3040, 2962, 2935, 2875, 2361, 2341, 1746, 1589, 1566, 1531, 1453, 1417, 1369, 1281, 1210, 1139, 1109, 1060, 1021, 989, 961, 940, 857, 765. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆) δ , м.д. (J , Гц): 0.91 (т, 3H, $J = 7.3$, CH₃), 1.24-1.37 (м, 2H, CH₂CH₂CH₃), 1.57-1.67 (м, 2H, CH₂CH₂CH₃), 2.06 (с, 3H, O₂CCH₃), 3.83 (т, 2H, $J = 7.6$, NCH₂CH₂), 5.78 (с, 2H,

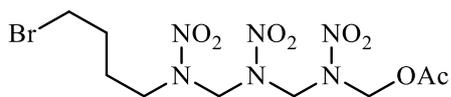
CH₂O), 5.79 (с, 2H, H₂CNCH₂), 5.88 (с, 2H, NCH₂N). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆) δ, м.д.: 14.0, 19.8, 21.0, 28.7, 52.7, 65.5, 66.1, 72.6, 170.6. Спектр ЯМР ¹⁴N (DMSO-d₆) δ, м.д.: -32.1 (NO₂). Найдено, %: С 32.05, Н 5.41, N 24.92. Вычислено для C₉H₁₈N₆O₈, %: С 31.96, Н 5.36, N 24.84.



(9-Метил-2,4,6-тринитро-2,4,6-триазадекан-1-

ил)ацетат (2.8д), выход 24%, бесцветные кристаллы, т.пл. 140-142°C (EtOH), *R_f* 0.2 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν, см⁻¹:

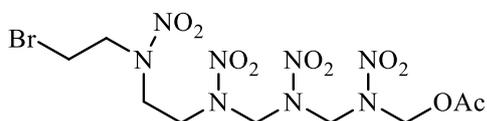
3039, 2960, 2933, 2875, 1746, 1590, 1566, 1530, 1453, 1416, 1369, 1281, 1209, 1178, 1141, 1106, 1069, 1019, 989, 960, 939, 858, 765. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆) δ, м.д. (*J*, Гц): 0.91 (д, 6H, *J* = 7.4, CH₃), 1.49-1.63 (м, 3H, CH₂CH), 2.06 (с, 3H, ОССН₃), 3.84 (т, 2H, *J* = 7.5, NCH₂), 5.78 (с, 2H, CH₂O), 5.79 (с, 2H, H₂CNCH₂), 5.88 (с, 2H, NCH₂N). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆) δ, м.д.: 20.9, 22.7, 25.9, 51.5, 65.5, 66.1, 72.6, 170.6. Спектр ЯМР ¹⁴N (DMSO-d₆) δ, м.д.: -32.1 (NO₂). Найдено, %: С 34.17; Н, 5.80; N, 23.77. Вычислено для C₁₀H₂₀N₆O₈, %: С 34.09; Н, 5.72; N, 23.85.



(10-Бром-2,4,6-тринитро-2,4,6-триазадекан-1-

ил)ацетат (2.8е), выход 26%, бесцветные кристаллы, т.пл. 110-112°C (MeOH), *R_f* 0.4 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν,

см⁻¹: 3040, 2963, 1745, 1590, 1566, 1528, 1453, 1416, 1369, 1285, 1256, 1206, 1144, 1106, 1020, 989, 959, 939, 858, 765. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆) δ, м.д. (*J*, Гц): 1.79-1.86 (т, 4H, CH₂CH₂), 2.07 (с, 3H, ОССН₃), 3.57 (т, 2H, *J* = 5.9, CH₂Br), 3.89 (т, 2H, *J* = 6.6, NCH₂), 5.79 (с, 2H, CH₂O), 5.81 (с, 2H, H₂CNCH₂), 5.90 (с, 2H, NCH₂N). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆) δ, м.д.: 20.5, 25.1, 29.4, 34.3, 51.6, 64.9, 65.7, 72.1, 170.0. Спектр ЯМР ¹⁴N (DMSO-d₆) δ, м.д.: -32.7 (NO₂). Найдено, %: С 26.00, Н 4.15, N 20.06. Вычислено для C₉H₁₇BrN₆O₈, %: С 25.91, Н 4.11, N 20.15.

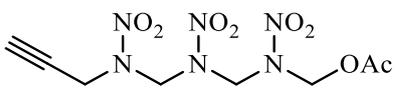


(11-Бром-2,4,6,9-тетранитро-2,4,6,9-

тетразаундекан-1-ил)ацетат (2.8ё), выход 23%, бесцветные кристаллы, т.пл. 151-152°C (EtOH), *R_f* =

0.21 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3051, 3031, 2929, 1748, 1572, 1513, 1457, 1446, 1421, 1364, 1280, 1255, 1213, 1146, 1106, 1078, 1020, 965, 944, 825, 763. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆) δ, м.д. (*J*, Гц): 2.07 (с, 3H, ОССН₃), 3.73 (т, 3H, *J* = 6.4, CH₃) 4.18 (т, 4H, NCH₂CH₂N), 5.78 (с, 2H, CH₂O), 5.81 (с, 2H, H₂CNCH₂), 5.89 (с, 2H, NCH₂N). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆) δ, м.д.: 20.5, 28.2, 49.3, 49.6, 52.8, 64.9, 65.9, 72.0, 170.1. Спектр ЯМР ¹⁴N (DMSO-d₆) δ,

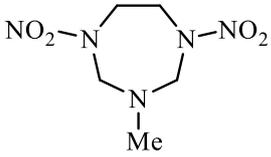
м.д.: -29.2 (NO₂). Найдено, %: С 22.69, Н 3.65, N 23.39. Вычислено для C₉H₁₇BrN₈O₁₀, %: С 22.65, Н 3.59, N 23.48.

 **(2,4,6-тринитро-2,4,6-триаза-нон-8-ин-1-ил)ацетат 2.8ж),** выход 64%, бесцветные кристаллы, т.пл. 119-122°C (EtOH), *R_f* 0.30 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3289, 3062, 3034, 2997, 2361, 2341, 1752, 1587, 1568, 1443, 1416, 1275, 1257, 1223, 1157, 1105, 933, 757. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆) δ, м.д. (*J*, Гц): 2.07 (с, 3H, OAcCH₃), 3.38 (с, 1H, CH), 4.68 (с, 2H, CH₂), 5.80 (с, 2H, CH₂, CH₂O), 5.85 (с, 2H, H₂CNCH₂), 5.89 (с, 2H, NCH₂N). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆) δ, м.д.: 20.5, 64.7, 65.1, 72.1, 75.3, 75.6, 170.1. Спектр ЯМР ¹⁴N (DMSO-d₆) δ, м.д.: -32.7 (NO₂). Найдено, %: С, 29.92; Н, 3.84; N, 26.32. Вычислено для C₈H₁₂N₆O₈, %: С, 30.01; Н, 3.78; N, 26.25.

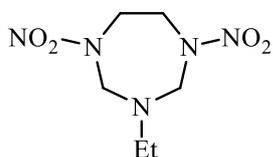
3.1.2 Синтез *N*-(ацетоксиметил)нитраминон нитролизом 3-замещенных 1,5-динитро-1,3,5-триазепанов

Синтез триазепанов 2.11а-з из первичных аминов (общая методика). Метод I. Перемешиваемую суспензию 1.5 г (10.0 ммоль) этилендинитрамина **2.10а** и 1.3 мл (22.0 ммоль) 35% водного раствора формальдегида в 30 мл H₂O нагревают до 60°C и выдерживают при этой температуре до гомогенизации (~5 мин). К образовавшемуся раствору добавляют 10.0 ммоль амина и выдерживают до завершения реакции (5-15 мин, контроль методом ТСХ, элюент CCl₄-MeCN, 3:1). Реакционную смесь охлаждают до 20°C. Выпавший осадок продукта отфильтровывают, промывают 5 мл холодной H₂O, 5 мл холодного EtOH, 5 мл холодного Et₂O и перекристаллизовывают из подходящего растворителя.

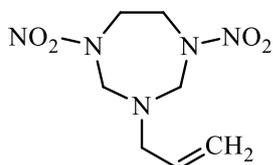
Синтез триазепанов 2.11ё-з из солей первичных аминов (общая методика). Метод II. Перемешиваемую суспензию 1.5 г (10.0 ммоль) этилендинитрамина **2.10а** и 1.3 мл (22.0 ммоль) 35% водного раствора формальдегида в 30 мл H₂O нагревают до 60°C и выдерживают при этой температуре до гомогенизации (~5 мин). К образовавшемуся раствору добавляют по каплям раствор 10.0 ммоль соли амина и 1.01 г (10.0 ммоль) Et₃N в 5 мл H₂O. Далее обрабатывают по методу I.

 **3-Метил-1,5-динитро-1,3,5-триазепан (2.11а).** Выход 1.56 г (76%), бесцветные кристаллы, т. пл. 144–145°C (C₂H₂Cl₂) (т. пл. 156°C), *R_f* 0.3 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3042, 2962, 1518, 1499,

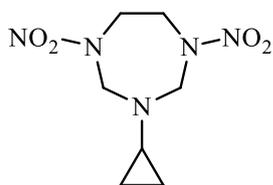
1467, 1436, 1392, 1349 1318, 1299, 1250, 1235, 1050, 1000, 953. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 2.38 (3H, с, CH_3); 4.22 (4H, с, CH_2); 5.12 (4H, с, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м. д.: 37.2; 46.3; 68.9. Спектр ЯМР ^{14}N (DMSO- d_6), δ , м. д.: -28.3.



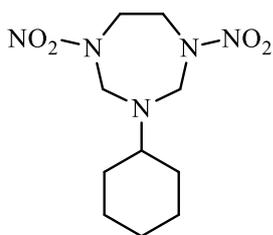
1,5-Динитро-3-этил-1,3,5-триазепан (2.11б). Выход 1.73 г (79%), бесцветные кристаллы, т. пл. 159–160°C ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) (т. пл. 138–140°C), R_f 0.25 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3041, 2984, 2943, 1502, 1395, 1305, 1266, 1175, 1071, 958, 900, 703. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.08 (3H, т, $J = 7.1$, CH_3); 2.60 (2H, к, $J = 7.1$, CH_2CH_3); 4.19 (4H, с, CH_2); 5.16 (4H, с, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м. д.: 12.9; 43.5; 46.8; 67.5. Спектр ЯМР ^{14}N (DMSO- d_6), δ , м. д.: -28.6.



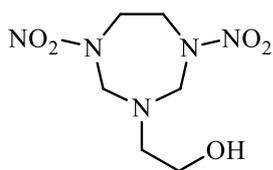
3-Аллил-1,5-динитро-1,3,5-триазепан (2.11в). Выход 1.39 г (60%), бесцветные кристаллы, т. пл. 127–128°C ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$), R_f 0.4 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3036, 3001, 2977, 1506, 1469, 1311, 1293, 1269, 1234, 1166, 1131, 961, 939, 888, 758, 714. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 3.25 (2H, д, $J = 6.1$, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 4.22 (4H, с, CH_2); 5.16 (4H, с, CH_2); 5.20 (2H, д, $J = 6.1$, NCH_2CH); 5.71–5.84 (1H, м, $\text{CH}=\text{CH}_2$). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м. д.: 46.4; 51.9; 67.2; 118.4; 133.6. Спектр ЯМР ^{14}N (DMSO- d_6), δ , м. д.: -28.9.



1,5-Динитро-3-циклопропил-1,3,5-триазепан (2.11г). Выход 1.69 г (73%), бесцветные кристаллы, т. пл. 173–175°C ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) (т. пл. 137–175°C), R_f 0.3 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3030, 3011, 1504, 1473, 1298, 1266, 1172, 991, 942, 900, 758, 712. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 0.51–0.58 (4H, м, 2CH_2); 1.90–1.96 (1H, м, NCH); 4.25 (4H, с, CH_2); 5.15 (4H, с, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м. д.: 8.5; 30.7; 46.9; 67.9. Спектр ЯМР ^{14}N (DMSO- d_6), δ , м. д.: -28.8.

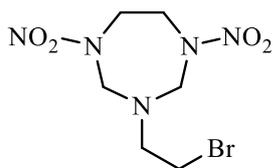


1,5-Динитро-3-циклогексил-1,3,5-триазепан (2.11д). Выход 2.1 г (77%), бесцветные кристаллы, т. пл. 125–126°C ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) (т. пл. 127°C), R_f 0.35 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2953, 2929, 2861, 1526, 1482, 1464, 1306, 1273, 950, 687, 575. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 0.99–1.25 (5H, м) и 1.69–1.52 (5H, м, 5CH_2); 2.67–2.73 (1H, м, NCH); 4.17 (4H, с, CH_2); 5.15 (4H, с, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6), δ , м. д.: 25.6; 31.6; 46.9; 59.1; 66.9. Спектр ЯМР ^{14}N (DMSO- d_6), δ , м. д.: -30.1.



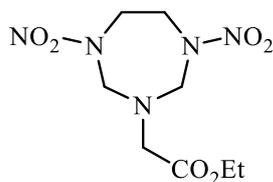
2-(1,5-Динитро-1,3,5-триазепан-3-ил)этанол (2.11е). Выход 1.99 г (85%), бесцветные кристаллы, т. пл. 106–107°C (C₂H₂Cl₂) (т. пл. 104–105°C²), *R_f* 0.15 (CCl₄–MeCN, 3:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3412, 3063, 2963, 1518, 1469, 1310, 1291, 1271, 1240, 952, 941, 889, 720.

Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.67 (2H, т, *J* = 6.0, CH₂OH); 3.49 (2H, т, *J* = 5.9, NCH₂CH₂); 4.20 (4H, с, CH₂); 5.16 (4H, с, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ , м. д.: 46.9; 51.9; 58.5; 68.5. Спектр ЯМР ¹⁴N (DMSO-d₆), δ , м. д.: –28.5.



3-Бромэтил-1,5-динитро-1,3,5-триазепан (2.11ё). Выход 0.95 г (32%, метод I), 2,38 г (80%, метод II), бесцветные кристаллы, т. пл. 126–128°C (C₂H₂Cl₂), *R_f* 0.4 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3036, 3009, 1514, 1471, 1398, 1318, 1300, 1274, 1246, 1231, 1000, 952, 721.

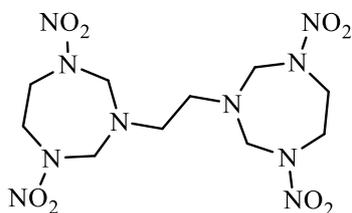
Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 3.03 (2H, т, *J* = 13.1, CH₂Br); 3.62 (2H, т, *J* = 13.1, CH₂CH₂); 4.21 (4H, с, CH₂); 5.17 (4H, с, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ , м. д.: 31.2; 46.9; 51.2; 67.8. Спектр ЯМР ¹⁴N (DMSO-d₆), δ , м. д.: –28.5.



Этил-2-(1,5-Динитро-1,3,5-триазепан-3-ил)ацетат (2.11ж).

Выход 1.16 г (42%, метод I), 2.41 г (87%, метод II), бесцветные кристаллы, т. пл. 136–137°C (C₂H₂Cl₂) (т. пл. 135–136°C), *R_f* 0.35 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3030, 3012, 2981, 1742, 1518, 1324,

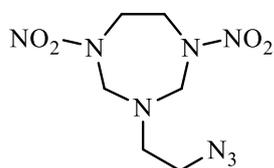
1303, 1275, 1246, 1203, 1164, 979, 759. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.16 (3H, т, *J* = 7.1, CH₃); 3.74 (2H, с, NCH₂CO); 4.02 (2H, к, *J* = 7.1, CH₂CH₃); 4.22 (4H, с, CH₂); 5.18 (4H, с, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ , м. д.: 14.4; 46.9; 53.5; 60.9; 68.0; 170.9. Спектр ЯМР ¹⁴N (DMSO-d₆), δ , м. д.: –27.9.



1,2-Бис(1,5-динитро-1,3,5-триазепан-3-ил)этан (2.11з).

Выход 1.77 г (88%, метод I), 1,92 г (94%, метод II), бесцветные кристаллы, т. пл. 220–221°C (MeCN) (т. пл. 202–204°C), *R_f* 0.15 (CCl₄–MeCN, 3:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3009, 1513, 1495,

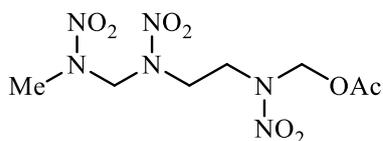
1471, 1395, 1339, 1308, 1283, 1249, 1158, 953, 716. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.79 (2H, с, NCH₂CH₂N); 4.20 (4H, с, CH₂); 5.15 (4H, с, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ , м. д.: 46.6; 46.9; 68.1.



3-(2-Азидоэтил)-1,5-динитро-1,3,5-триазепан (2.11и). Смесь 1.49 г (5.0 ммоль) соединения 2.11ё и 0.98 г (15.0 ммоль) NaN₃ в 10 мл

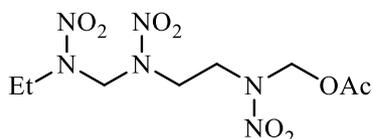
безводного ДМФА перемешивают при 20°C в течение 24 ч. Затем реакционную смесь выливают в 100 мл H₂O, выпавший осадок отфильтровывают, промывают H₂O, высушивают на воздухе и перекристаллизовывают из MeOH. Выход 0.78 г (60%), бесцветные кристаллы, т. пл. 102–104°C (т. пл. 115–117°C), *R_f* 0.35 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3035, 3013, 2973, 2160, 2111, 2081, 1637, 1513, 1470, 1457, 1396, 1313, 1288, 1267, 1239, 1167, 1071, 1054, 1020, 987, 950, 889, 810, 795, 758, 708. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.85 (2H, т, *J* = 11.6, CH₂N₃); 3.46 (2H, т, *J* = 11.6, CH₂CH₂); 4.22 (4H, с, CH₂); 5.18 (4H, с, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆), δ , м. д.: 46.9; 48.1; 48.8; 67.8. Спектр ЯМР ¹⁴N (DMSO-d₆), δ , м. д.: -28.8 (NO₂).

Синтез *N*-(ацетоксиметил)нитраминов 2.12а-ё нитролизом 3-замещенных 1,5-динитро-1,3,5-триазепанов 2.11а,б-д,з (общая методика). К суспензии триазепана 2.11а,б-д,з (5.00 ммоль) в Ac₂O (10 мл, 105.0 ммоль) при 10°C при интенсивном перемешивании прибавляли 100% HNO₃ (9 мл, 95.0 ммоль) так, чтобы температура была в интервале 10-15°C. По окончании дозировки реакционную массу выдерживали при 10-15°C 15-20 мин (контроль реакции методом ТСХ до исчезновения пятна исходного соединения, элюент – MeCN:CCl₃ 1:3), затем выливали в ледяную воду (100 мл). Выпавшее в осадок масло затвердевало при стоянии, после чего осадок отфильтровывали, промывали водой (3 x 5 мл), высушивали на воздухе и перекристаллизовывали (в случае с 2.12д воду декантировали, масло растворяли в CH₂Cl₂ (50 мл), промывали водой (20 мл), 5% раствором NaHCO₃ (2 x 20 мл), снова водой (20 мл), затем высушивали органический слой над MgSO₄, и растворитель отгоняли при пониженном давлении, а остаток очищали хроматографически).



(2,5,7-Тринитро-2,5,7-триазаоктан-1-ил)ацетат (2.12а).

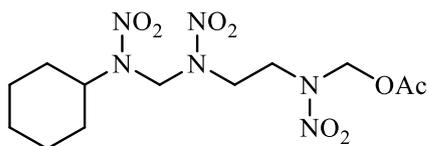
Выход 0.76 г (49%), бесцветные кристаллы, т.пл. 95-97°C (MeOH), *R_f* 0.4 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3049, 3022, 2972, 1729, 1554, 1514, 1458, 1418, 1367, 1299, 1279, 1248, 1027, 1176, 1137, 1088, 1021, 969, 938, 911, 766. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆) δ , м.д. (*J*, Гц): 2.06 (с, 3H, OCH₃), 3.45 (с, 3H, NCH₃), 4.19 (с, 4H, NCH₂CH₂N), 5.59 (с, 2H, NCH₂N), 5.67 (с, 2H, CH₂O). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆) δ , м.д.: 20.9, 49.5, 50.1, 67.6, 73.5, 170.4. Спектр ЯМР ¹⁴N (DMSO-d₆) δ , м.д.: -28.4 (NO₂). Найдено, %: С 26.94, Н 4.67, N 27.19. Вычислено для C₇H₁₄N₆O₈, %: С 27.10, Н 4.55, N 27.09.



(2,5,7-Тринитро-2,5,7-триазанонан-1-ил)ацетат (2.12б).

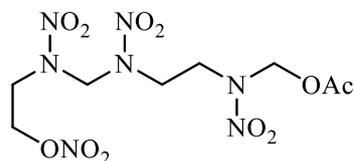
Выход 0.96 г (59%), бесцветные кристаллы, т.пл. 66-69°C

(EtOH), R_f 0.4 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3068, 3045, 2987, 2946, 1747, 1541, 1464, 1411, 1367, 1325, 1290, 1269, 1236, 1202, 1183, 1080, 1015, 960, 930, 789, 766, 754. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6) δ , м.д. (J , Гц): 1.19 (т, 3H, $J = 7.0$, NCH_2CH_3), 2.06 (с, 3H, OCH_3), 3.85-3.92 (к, 2H, $J = 10.5$, NCH_2CH_3), 4.16-4.23 (м, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 5.62 (с, 2H, NCH_2N), 5.67 (с, 2H, CH_2O). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6) δ , м.д.: 12.1, 20.9, 48.1, 49.3, 50.1, 66.9, 73.4, 170.4. Спектр ЯМР ^{14}N (DMSO-d_6) δ , м.д.: -29.9 (NO_2). Найдено, %: С 29.59, Н 5.15, N 25.77. Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_8$, %: С 29.63, Н 4.97, N 25.92.



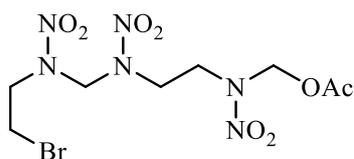
(7-Циклогексил-2,5,7-тринитро-2,5,7-триазагептан-1-ил)ацетат (2.12в). Выход 1.19 г (63%), бесцветные кристаллы, т.пл. 78-81°C (EtOH), R_f 0.55 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2964, 2932, 2864, 1745, 1549, 1531, 1451,

1428, 1413, 1332, 1303, 1282, 1244, 1213, 1081, 1050, 1022, 1002, 958, 927, 769, 757. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6) δ , м.д. (J , Гц): 1.09-1.18 (м, 1H, $\text{N-C}_6\text{H}_{10}$), 1.27-1.35 (м, 2H, $\text{N-C}_6\text{H}_{10}$), 1.61-1.83 (м, 1H, $\text{N-C}_6\text{H}_{10}$), 2.07 (с, 3H, OCH_3), 4.18 (с, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 5.63 (с, 2H, NCH_2N), 5.68 (с, 2H, CH_2O). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6) δ , м.д.: 20.4, 24.7, 25.2, 28.4, 48.7, 49.2, 62.7, 63.9, 72.9, 169.9. Спектр ЯМР ^{14}N (DMSO-d_6) δ , м.д.: -29.3 (NO_2). Найдено, %: С 37.97, Н 6.02, N 22.11. Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_8$, %: С 38.10, Н 5.86, N 22.21.



(9-Нитрокси-2,5,7-тринитро-2,5,7-триазанонан-1-ил)ацетат (2.12г). Выход 0.94 г (49%), бесцветные кристаллы, т.пл. 77-80°C (EtOH), R_f 0.45 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3034, 3010, 2986, 1750, 1647, 1562, 1457, 1428, 1367, 1321, 1277, 1214,

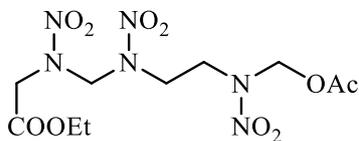
1142, 1084, 1030, 974, 952, 865, 827, 762. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6) δ , м.д. (J , Гц): 2.07 (с, 3H, OCH_3), 4.20 (д, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 4.28 (т, 2H, $J = 4.8$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2$), 4.80 (т, 2H, $J = 4.9$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2$), 5.65 (с, 2H, NCH_2N), 5.69 (с, 2H, CH_2O). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6) δ , м.д.: 20.3, 48.8, 49.3, 49.5, 66.5, 69.9, 72.9, 169.9. Спектр ЯМР ^{14}N (DMSO-d_6) δ , м.д.: -30.1 (NO_2). Найдено, %: С 25.02, Н 4.02, N 45.63. Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}_{11}$, %: С 24.94, Н 3.92, N 45.68.



(9-Бром-2,5,7-тринитро-2,5,7-триазанонан-1-ил)ацетат (2.12д). Выход 1.33 г (66%), бесцветное масло, R_f 0.6 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3040, 2958, 2919, 2850, 1749, 1553, 1452, 1411, 1369, 1272, 1240, 1209, 1146, 1091, 1022, 957, 931, 755.

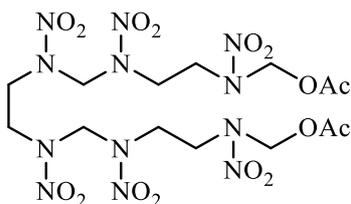
Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6) δ , м.д. (J , Гц): 2.07 (с, 3H, OCH_3), 3.72 (т, 2H, $J = 6.7$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 4.22-4.20 (т, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 4.28 (т, 2H, $J = 6.8$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 5.69 (с, 2H,

CH₂O), 5.70 (с, 2H, NCH₂N). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆) δ, м.д.: 20.4, 28.1, 48.8, 49.6, 53.1, 72.9, 169.9. Спектр ЯМР ¹⁴N (DMSO-d₆) δ, м.д.: -30.6 (NO₂). Найдено, %: С 24.00, Н 3.69, N 20.80. Вычислено для C₈H₁₅BrN₆O₈, %: С 23.83, Н 3.75, N 20.85.



(1-Карбоксиэтил-2,5,7-тринитро-2,5,7-1-ил)ацетат (2.12e).

Выход 1.52 г (80%), бесцветные кристаллы, т.пл. 65-67°C (MeOH), R_f 0.35 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3066, 3025, 2988, 2932, 2399, 1756, 1743, 1631, 1538, 1460, 1448, 1405, 1376, 1331, 1294, 1267, 1239, 1207, 1097, 1022, 964, 949, 766. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆) δ, м.д. (J, Гц): 1.21 (т, 3H, J = 7.1, OCH₂CH₃), 2.07 (с, 3H, OCH₃), 4.12-4.17 (т, 2H, CH₂CH₃), 4.20 (д, 3H, J = 2.7, NCH₂CH₂), 4.25 (д, 3H, J = 2.3, NCH₂CH₂), 5.69 (с, 2H, CH₂O), 5.76 (с, 2H, NCH₂N). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆) δ, м.д.: 14.4, 20.9, 49.3, 50.5, 53.7, 61.9, 66.6, 73.5, 167.5, 170.4. Спектр ЯМР ¹⁴N (DMSO-d₆) δ, м.д.: -30.9 (NO₂). Найдено, %: С 31.59, Н 4.69, N 41.97. Вычислено для C₁₀H₁₆N₆O₁₀, %: С 31.42, Н 4.75, N 41.85.



1,16-Диацетокси-2,5,7,10,12,15-гексанитро-2,5,7,10,12,15-гексаазагексадекан (2.14)

Суспензию **2.11з** (0.41 г, 1.00 ммоль) в Ac₂O (20 мл, 210.0 ммоль) нагревали до 55°C, после чего при интенсивном перемешивании прибавляли 100% HNO₃ (3 мл, 70,0 ммоль) так, чтобы температура была в интервале 50-55°C. По окончании дозировки реакцию массу выдерживали при 50°C, затем реакцию массу охладили до 20°C, выпавший осадок отфильтровали, промыли H₂O (5 x 10 мл) и высушили на воздухе. Сырец продукта перекристаллизовали из 40 мл ледяной AcOH. Получили 0,35 г (56%) белого порошка, т.пл. 159-161°C (AcOH), R_f 0.3 (MeCN:CCl₄). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3032, 3009, 1751, 1564, 1456, 1421, 1368, 1274, 1248, 1211, 1081, 1026, 968, 963, 764. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆) δ, м.д. (J, Гц): 2.06 (с, 3H, OCH₃), 3.45 (с, 3H, NCH₃), 4.19 (с, 2H, NCH₂CH₂N), 4.21 (с, 2H, NCH₂CH₂NCH₂O), 5.56 (с, 2H, NCH₂N), 5.68 (с, 2H, CH₂O). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆) δ, м.д.: 20.9, 49.4, 50.2, 50.3, 67.6, 73.5, 170.4. Найдено, %: С 27.19, Н 4.24, N 27.18. Вычислено для C₁₄H₂₆N₁₂O₁₆, %: С 27.28, Н 4.14, N 27.06.

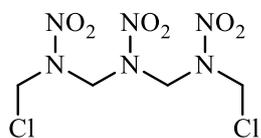
3.2 Синтез N-(хлорметил)нитрамино

Синтез N-(хлорметил)нитрамино из N-(ацетоксиметил)нитрамино (метод А, общая методика). К раствору N-(ацетоксиметил)нитрамина (1.0 ммоль) и SOCl₂ (0.178 г, 1.5 ммоль на ацетоксигруппу) в ДХЭ (5 мл) добавляли 5 мол.% TiCl₄. Полученную смесь

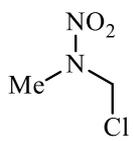
энергично перемешивали при комнатной температуре до тех пор, пока анализ ТСХ (CH_2Cl_2) не показал полное израсходование субстрата (2-4 часа). Летучие компоненты отгоняли в вакууме, оставляя сырой продукт, который очищали вакуумной перегонкой или перекристаллизацией из подходящего растворителя.

Синтез *N*-(хлорметил)нитраминол из *N*-(гидроксиметил)нитраминол (метод Б, общая методика). К смеси *N*-(гидроксиметил)нитрамина (1.0 ммоль) и SOCl_2 (0.178 г, 1.5 ммоль на гидроксильную группу) в ДХЭ (5 мл) добавляли 5 мол.% SnCl_2 . Полученную смесь энергично перемешивали при 20°C до тех пор, пока анализ ТСХ (CH_2Cl_2) не показал полное израсходование субстрата (1-4 часа). Продукты выделяли по той же методике, что описана выше.

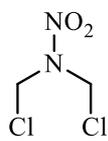
Синтез *N*-(хлорметил)нитраминол из первичных нитраминол (метод В, общая методика). К смеси первичного нитрамина (1.0 ммоль), $(\text{CH}_2\text{O})_n$ (0.045 г, 1.5 ммоль нитраминную группу) и SOCl_2 (0.178 г, 1.5 ммоль нитраминную группу) в ДХЭ (5 мл) добавляли 5 мол.% SnCl_2 . Полученную смесь энергично перемешивали при 20°C до тех пор, пока анализ ТСХ (CH_2Cl_2) не показал полное израсходование субстрата (1-3 часа). Продукты выделяли по той же методике, что описана выше.



1,7-Дихлор-2,4,6-тринитро-2,4,6-триазагептан (2.15а): Выход: метод А – 0.29 г (96%), бесцветные кристаллы, т.пл. 143-144°C (CHCl_3), R_f 0.45. Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN) δ , м.д. (J , Гц): 5.80 (с, 2H, CH_2). Данные ИК и ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{14}N) полностью согласуются с литературными [6]. Найдено, %: С, 15.69; Н, 2.66; N, 27.31. Вычислено для $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_6$, %: С, 15.65; Н, 2.63; N, 27.37.

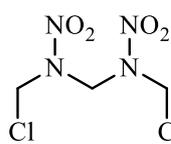


2-Нитро-2-азапропилхлорид (2.15б): Выход: метод А – 0.11 г (91%), метод Б – 0.08 г (67%), метод В – 0.10 г (87%), бесцветная жидкость, т.кип. 41-43°C /0.5 мм, R_f 0.65. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) δ , м.д. (J , Гц): 3.42 (с, 3H, CH_3), 5.64 (с, 2H, CH_2). Данные ИК и ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{14}N) полностью согласуются с литературными [9, 28]. Найдено, %: С, 19.33; Н, 4.07; N, 22.44. Вычислено для $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClN}_2\text{O}_2$, %: С, 19.29; Н, 4.05; N, 22.50.

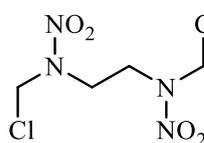


1,3-дихлор-2-нитро-2-азапропан (2.15в): Выход: метод А – 0.12 г (76%), метод Б – 0.10 г (64%), бесцветная жидкость, т.кип. 59-60 °C /0.5 мм, кристаллизуется при стоянии, т.пл. 28-29 °C, R_f 0.68. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) δ , м.д. (J , Гц): 5.66 (с, 2H, CH_2). Данные ИК и ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{14}N) полностью согласуются с литературными

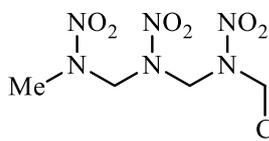
[6]. Вычислено для $C_2H_4Cl_2N_2O_2$, %: С, 15.11; Н, 2.54; N, 17.62. Найдено, %: С, 15.07; Н, 2.62; N, 17.79.



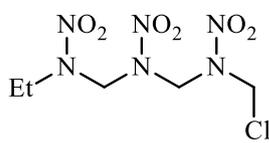
1,5-Дихлор-2,4-динитро-2,4-дизапентан (2.15г): Выход: метод А – 0.19 г (83%), метод Б – 0.14 г (62%), метод В – 0.17 г (73%), бесцветные кристаллы, т.пл. 91-94°C (CCl_4), R_f 0.55. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3067, 3023, 1583, 1551, 1443, 1282, 1270, 1241, 912. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$) δ , м.д. (J , Гц): 5.62 (с, 2H, CH_2), 5.81 (с, 2H, CH_2Cl). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$) δ , м.д.: 58.2, 63.4. Спектр ЯМР ^{14}N ($CDCl_3$) δ , м.д.: -37.9 (NO_2). Вычислено для $C_3H_6Cl_2N_4O_4$, %: С, 15.46; Н, 2.60; N, 24.05. Найдено, %: С, 15.39; Н, 2.61; N, 23.96.



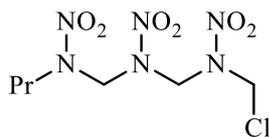
1,6-Дихлор-2,5-динитро-2,5-дизагексан (2.15д): Выход: метод А – 0.22 г (89%), метод Б – 0.19 г (77%), метод В – 0.19 г (77%), бесцветные кристаллы, т.пл. 107-109°C ($CHCl_3$), R_f 0.62. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3598, 3456, 3412, 1550, 1454, 1424, 1343, 1264, 1160, 915, 669. Спектр ЯМР 1H ($DMSO-d_6$) δ , м.д. (J , Гц): 4.02 (с, 2H, CH_2), 5.02 (с, 2H, CH_2Cl). Спектр ЯМР ^{13}C ($DMSO-d_6$) δ , м.д.: 46.9, 43.1. Спектр ЯМР ^{14}N ($DMSO-d_6$) δ , м.д.: -29.9 (NO_2). Вычислено для $C_3H_6Cl_2N_4O_4$, %: С, 15.46; Н, 2.60; N, 24.05. Найдено, %: С, 15.39; Н, 2.61; N, 23.96.



1-Хлор-2,4,6-тринитро-2,4,6-тризапентан (2.15е): Выход: метод А – 0.24 г (89%), бесцветные кристаллы, т.пл. 140-142°C ($CHCl_3$), R_f 0.5. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3090, 3033, 1575, 1521, 1450, 1307, 1281, 1256, 946, 765. Спектр ЯМР 1H (CD_3CN) δ , м.д. (J , Гц): 3.49 (с, 3H, CH_3), 5.67 (с, 2H, CH_2Cl), 5.80 (с, 2H, CH_2), 5.83 (с, 2H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3CN) δ , м.д.: 40.8, 60.2, 65.4, 67.2. Спектр ЯМР ^{14}N (CD_3CN) δ , м.д.: -35.7, -33.8, -29.5 (NO_2). Вычислено для $C_4H_9ClN_6O_6$, %: С, 17.62; Н, 3.33; N, 30.83. Найдено, %: С, 17.67; Н, 3.34; N, 30.72.

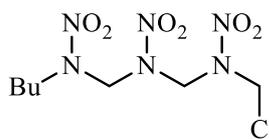


1-Хлор-2,4,6-тринитро-2,4,6-тризаоктан (2.15ё): Выход: метод А – 0.24 г (85%), бесцветные кристаллы, т.пл. 115-117°C ($CHCl_3$), R_f 0.55. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3084, 3040, 2991, 1575, 1552, 1516, 1468, 1442, 1409, 1273, 1247, 1201, 1153, 1096, 1076, 1042, 934, 911. Спектр ЯМР 1H (CD_3CN) δ , м.д. (J , Гц): 1.27 (т, 3H, $J = 7.0$, CH_3), 4.0-3.93 (кв, 1H, $J = 6.9$, CH_2), 5.68 (с, 2H, CH_2Cl), 5.82 (с, 2H, CH_2NCH_2), 5.85 (с, 2H, NCH_2N). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3CN) δ , м.д.: 12.3, 49.3, 60.2, 65.4, 66.5, 118.3. Спектр ЯМР ^{14}N (CD_3CN) δ , м.д.: -35.1, -33.3, -29.6 (NO_2). Вычислено для $C_5H_{11}ClN_6O_6$, %: С, 20.95; Н, 3.87; N, 28.32. Найдено, %: С, 21.07; Н, 3.91; N, 28.21.



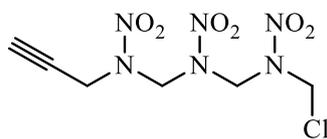
1-Хлор-2,4,6-тринитро-2,4,6-триазанон (2.15ж): Выход: метод А – 0.26 г (86%), бесцветные кристаллы, т.пл. 109-111°C (CHCl₃), *R_f* 0.55. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3081, 3036, 2976, 2937, 2876, 1575, 1527, 1445, 1416, 1272, 1246, 1232, 1186, 1150, 1111, 1058, 940, 915.

Спектр ЯМР ¹H (CD₃CN) δ , м.д. (*J*, Гц): 0.96 (т, 3H, *J* = 7.5, CH₃), 1.81-1.68 (м, 2H, CH₂CH₃), 3.89 (т, 2H, *J* = 7.6, NCH₂), 5.71 (с, 2H, CH₂Cl), 5.83 (с, 2H, CH₂NCH₂), 5.86 (с, 2H, NCH₂N). Спектр ЯМР ¹³C (CD₃CN) δ , м.д.: 10.3, 19.8, 54.5, 59.2, 64.5, 65.5. Спектр ЯМР ¹⁴N (CD₃CN) δ , м.д.: -35.1, -33.4, -29.6 (NO₂). Вычислено для C₆H₁₃ClN₆O₆, %: С, 23.97; Н, 4.36; N, 27.95. Найдено, %: С, 24.01; Н, 4.42; N, 27.87.



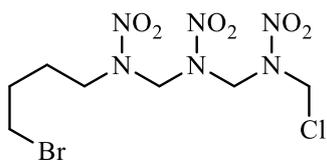
1-Хлор-2,4,6-тринитро-2,4,6-триазадекан (2.15з): Выход: метод А – 0.22 г (70%), бесцветные кристаллы, т.пл. 102-103°C (CCl₄), *R_f* 0.55. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3086, 3035, 2963, 2933, 2875, 1572, 1523,

1435, 1413, 1273, 1243, 1149, 1100, 1056, 937, 906, 852, 764, 672, 644, 609. Спектр ЯМР ¹H (CD₃CN) δ , м.д. (*J*, Гц): 0.95 (т, 3H, *J* = 7.4, CH₃), 1.30-1.43 (м, 2H, CH₂), 1.63-1.73 (м, 2H, CH₂), 3.90 (т, 2H, *J* = 7.6, NCH₂), 5.69 (с, 2H, CH₂Cl), 5.81 (с, 2H, CH₂NCH₂), 5.84 (с, 2H, NCH₂N). Спектр ЯМР ¹³C (CD₃CN) δ , м.д.: 13.9, 20.6, 29.5, 53.8, 60.2, 65.4, 66.5. Спектр ЯМР ¹⁴N (CD₃CN) δ , м.д.: -35.0, -33.3, -29.6 (NO₂). Вычислено для C₇H₁₅ClN₆O₆, %: С, 26.72; Н, 4.80; N, 26.71. Найдено, %: С, 26.75; Н, 4.78; N, 26.77.



1-Хлор-2,4,6-тринитро-2,4,6-триазанон-8-ин (2.15и): Выход: метод А – 0.26 г (89%), бесцветные кристаллы, т.пл. 115-117°C (EtOH), *R_f* 0.6 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3294, 3072, 3028,

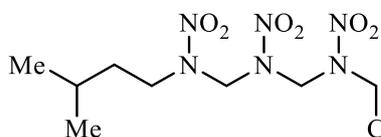
2995, 2126, 1597, 1541, 1447, 1415, 1266, 1237, 1127, 1098, 1072, 948, 931, 911, 763. Спектр ЯМР ¹H (CD₃CN) δ , м.д. (*J*, Гц): 2.68 (с, 1H, *J* = 2.4, CH), 4.70 (д, 2H, *J* = 2.4, CH₂C), 5.79 (с, 2H, CH₂, CH₂Cl), 5.83 (с, 2H, H₂CNCH₂), 5.84 (с, 2H, NCH₂N). Спектр ЯМР ¹³C (CD₃CN) δ , м.д.: 42.8, 60.2, 65.3, 65.9, 74.5, 76.9. Спектр ЯМР ¹⁴N (CD₃CN) δ , м.д.: -35.2, -33.6, -31.9 (NO₂). Вычислено для C₆H₉N₆O₆, %: С, 24.30; Н, 3.06; N, 28.33. Найдено, %: С, 24.39; Н, 2.97; N, 28.45.



1-Бром-10-хлор-5,7,9-тринитро-5,7,9-триазадекан (2.15й): Выход: метод А – 0.32 г (82%), бесцветные кристаллы, т.пл. 96-97.5°C (CCl₄), *R_f* 0.62. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3087, 3039, 2966, 1566, 1525, 1448, 1431, 1408, 1273, 1109, 1086, 1063, 1022, 931, 908.

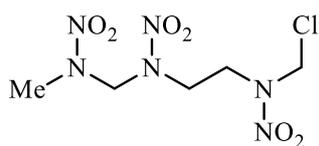
Спектр ЯМР ¹H (CD₃CN) δ , м.д. (*J*, Гц): 1.86-1.88 (м, 4H, 2CH₂), 3.51 (т, 2H, *J* = 6.1,

CH₂Br), 3.94 (т, 2H, $J = 6.4$, NCH₂), 5.69 (с, 2H, CH₂Cl), 5.82 (с, 2H, CH₂NCH₂), 5.85 (с, 2H, NCH₂N). Спектр ЯМР ¹³C (CD₃CN) δ, м.д.: 26.3, 30.6, 34.4, 53.1, 60.2, 65.5, 66.6. Спектр ЯМР ¹⁴N (CD₃CN) δ, м.д.: -35.1, -33.4, -29.7 (NO₂). Вычислено для C₆H₁₂BrClN₆O₆, %: С, 21.36; Н, 3.59; N, 21.35. Найдено, %: С, 21.43; Н, 3.63; N, 21.27.



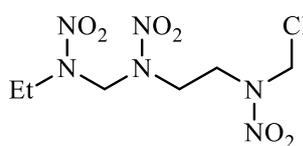
1-Хлор-2,4,6-тринитро-2,4,6-триаза-9-метилдекан (2.15к): Выход: метод А – 0.28 г (86%), бесцветные кристаллы, т.пл. 114-116°C (CCl₄), R_f 0.55. ИК спектр, ν , см⁻¹:

¹: 3081, 3046, 2961, 2932, 2875, 1590, 1523, 1449, 1415, 1272, 1185, 1157, 1100, 1078, 942, 914. Спектр ЯМР ¹H (CD₃CN) δ, м.д. (J , Гц): 0.97 (с, 3H, $J = 3.1$, CH₃), 1.70-1.57 (м, 3H, CHCH₂), 3.94 (т, 2H, $J = 7.6$, NCH₂), 5.71 (с, 2H, CH₂Cl), 5.83 (с, 2H, CH₂NCH₂), 5.86 (с, 2H, NCH₂N). Спектр ЯМР ¹³C (CD₃CN) δ, м.д.: 21.6, 25.8, 34.9, 51.6, 59.2, 64.5, 65.5. Спектр ЯМР ¹⁴N (CD₃CN) δ, м.д.: -35.1, -33.4, -29.7 (NO₂). Вычислено для C₈H₁₇ClN₆O₆, %: С, 29.23; Н, 5.21; N, 25.57. Найдено, %: С, 29.34; Н, 5.16; N, 25.43.



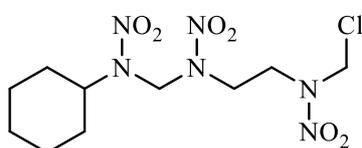
1-Хлор-2,5,7-тринитро-2,5,7-триазаоктан (2.15л): Выход: метод А – 0.25 г (86%), бесцветные кристаллы, т.пл. 116-119°C (CCl₄), R_f 0.42. ИК спектр, ν , см⁻¹:

3067, 3010, 1553, 1533, 1459, 1321, 1293, 1264, 1069, 968, 946, 905, 764, 676. Спектр ЯМР ¹H (CD₃CN) δ, м.д. (J , Гц): 3.48 (с, 3H, CH₃), 4.12 (т, 2H, $J = 5.7$, CH₂), 4.25 (т, 2H, $J = 5.8$, CH₂), 5.50 (с, 2H, CH₂Cl), 5.66 (с, 2H, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CD₃CN) δ, м.д.: 40.6, 49.6, 51.0, 61.2, 68.4. Спектр ЯМР ¹⁴N (CD₃CN) δ, м.д.: -32.6, -29.8, -28.7 (NO₂). Вычислено для C₅H₁₁ClN₆O₆, %: С, 20.95; Н, 3.87; N, 29.32. Найдено, %: С, 21.04; Н, 3.82; N, 29.25.



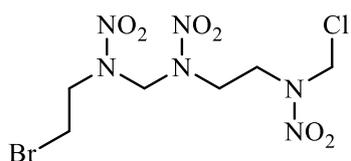
1-Хлор-2,5,7-тринитро-2,5,7-триазанонан (2.15м): Выход: метод А – 0.23 г (75%), бесцветные кристаллы, т.пл. 87-89.5°C (CCl₄), R_f 0.45. ИК спектр, ν , см⁻¹:

3081, 3019, 2978, 2938, 1551, 1510, 1456, 1286, 1246, 1065, 1034, 762. Спектр ЯМР ¹H (CD₃CN) δ, м.д. (J , Гц): 1.23 (т, 3H, $J = 7.0$, CH₃), 3.93 (к, 2H, $J = 7.0$, CH₂), 4.12 (т, 2H, $J = 5.7$, CH₂), 4.25 (т, 2H, $J = 5.7$, CH₂), 5.49 (с, 2H, CH₂Cl), 5.66 (с, 2H, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CD₃CN) δ, м.д.: 12.2, 49.0, 49.5, 50.9, 61.1, 67.6. ЯМР ¹⁴N (CD₃CN) δ, м.д.: -32.6, -29.8 (NO₂). Вычислено для C₆H₁₃ClN₆O₆, %: С, 23.97; Н, 4.36; N, 27.95. Найдено, %: С, 24.10; Н, 4.33; N, 28.28.



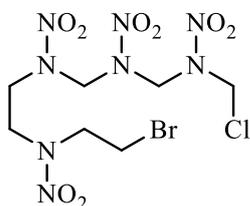
1-Хлор-7-циклогексил-2,5,7-тринитро-2,5,7-триазагептан (2.15н): Выход: метод А – 0.11 г (32%), бесцветные кристаллы, т.пл. 100-102°C (CCl₄), R_f 0.5. ИК спектр, ν , см⁻¹:

2947, 2859, 1565, 1534, 1456, 1421, 1334, 1275, 1151, 1129, 1058, 1001, 759, 661, 607. Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN) δ , м.д. (J , Гц): 1.26-1.18 (м, 1H), 1.41-1.35 (м, 2H), 1.66 (д, 1H, $J = 6.7$), 1.81-1.74 (м, 2H), 1.86 (м, 4H), 4.13 (т, 2H, $J = 5.8$, NCH_2CH_2), 4.21 (т, 1H, $J = 4.8$, NCH), 4.24 (т, 2H, $J = 5.8$, NCH_2CH_2), 5.53 (с, 2H, CH_2Cl), 5.67 (с, 2H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3CN) δ , м.д.: 25.9, 26.5, 29.8, 49.5, 50.6, 61.1, 64.3, 65.3. ЯМР ^{14}N (CD_3CN) δ , м.д.: -32.5, -29.8 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ClN}_6\text{O}_6$, %: C, 33.86; H, 5.40; N, 23.69. Найдено, %: C, 33.79; H, 5.45; N, 23.63.



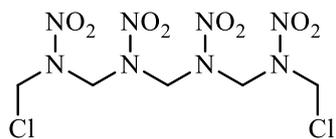
1-Бром-9-хлор-3,5,8-тринитро-2,5,8-триазанонан (2.15o):

Выход: метод А – 0.35 г (91%), бесцветные кристаллы, т.пл. 100-102°C (CCl_4), R_f 0.43. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3075, 3023, 2955, 1547, 1513, 1458, 1446, 1413, 1334, 1291, 1276, 1248, 1218, 1195, 1155, 1124, 1084, 1064, 1032, 999, 951, 916, 877, 819, 759. Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN) δ , м.д. (J , Гц): 3.68 (т, 2H, $J = 6.7$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 4.14 (т, 2H, $J = 5.8$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 4.26-4.33 (к, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 5.58 (с, 2H, CH_2Cl), 5.68 (с, 2H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3CN) δ , м.д.: 27.5, 48.5, 55.1, 53.7, 60.2, 67.1. ЯМР ^{14}N (CD_3CN) δ , м.д.: -32.5, -30.2 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{BrClN}_6\text{O}_6$, %: C, 18.99; H, 3.19; N, 22.14. Найдено, %: C, 19.07; H, 3.23; N, 22.03.



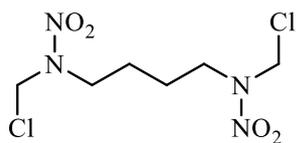
1-Бром-9-хлор-3,6,8,11-тетранитро-3,6,8,11-тетраазаундекан (2.15п):

Выход: метод А – 0.43 г (95%), бесцветные кристаллы, т.пл. 163-165°C ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), R_f 0.45. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3085, 3029, 1574, 1534, 1457, 1443, 1418, 1330, 1271, 1248, 1236, 1218, 1133, 1112, 1070, 917, 764, 667, 640, 607. Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN) δ , м.д. (J , Гц): 3.68 (т, 2H, $J = 6.4$, CH_2Br), 4.11-4.17 (к, 4H, CH_2NCH_2), 4.26 (т, 2H, $J = 5.8$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 5.70 (с, 2H, CH_2Cl), 5.82 (с, 2H, CH_2NCH_2), 5.85 (с, 2H, NCH_2N). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3CN) δ , м.д.: 27.7, 49.9, 50.0, 53.8, 59.2, 64.4, 66.3. ЯМР ^{14}N (CD_3CN) δ , м.д.: -35.1, -33.5, -29.1 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{BrClN}_8\text{O}_8$, %: C, 18.54; H, 3.11; N, 24.70. Найдено, %: C, 18.62; H, 3.20; N, 24.57.



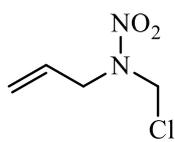
1,9-Дихлор-2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетраазанонан (2.15р):

Выход: метод А – 0.37 г (98%), бесцветные кристаллы, т.пл. 183-186°C ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), R_f 0.4. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3069, 1586, 1565, 1443, 1370, 938, 912. Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN) δ , м.д. (J , Гц): 5.82 (с, 2H, CH_2Cl), 5.83 (с, 2H, NCH_2), 5.88 (с, 2H, NCH_2N). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3CN) δ , м.д.: 60.2, 65.5, 65.9. ЯМР ^{14}N (CD_3CN) δ , м.д.: -33.4 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_8$, %: C, 15.76; H, 2.65; N, 29.40. Найдено, %: C, 15.84; H, 2.69; N, 29.34.



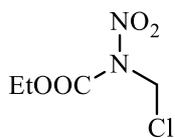
1,8-Дихлор-2,7-динитро-2,7-диазаоктан (2.15с): Выход: метод Б – 0.22 г (81%), метод В – 0.23 г (85%), бесцветные кристаллы, т.пл. 91-94°C (CCl₄), *R_f* 0.57. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3059, 3003, 2966, 2955, 2933, 2864, 1535, 1452, 1298, 1268, 1154, 1058, 920, 908, 629.

Спектр ЯМР ¹H (CD₃CN) δ , м.д. (*J*, Гц): 1.88 (м, 2H, CH₂CH₂), 3.87 (с, 2H, CH₂N), 5.63 (с, 2H, CH₂Cl). Спектр ЯМР ¹³C (CD₃CN) δ , м.д.: 24.5, 50.3, 58.9. ЯМР ¹⁴N (CD₃CN) δ , м.д.: -34.1 (NO₂). Вычислено для C₈H₁₂Cl₂N₄O₄, %: C, 26.20; H, 4.40; N, 20.37. Найдено, %: C, 26.26; H, 4.42; N, 20.28.



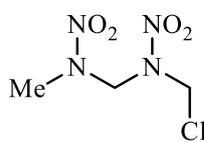
2-Нитро-2-азапент-4-енилхлорид (2.15г): Выход: метод В – 0.13 г (88%), бесцветная жидкость, *R_f* 0.75. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3088, 3019, 2928, 2870, 1540, 1392, 1298, 1275, 1165, 1073, 901, 889. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃) δ , м.д.

(*J*, Гц): 4.31 (д, 2H, *J* = 5.5, CHCH₂), 5.31-5.35 (м, 4H, CH₂NCH₂Cl), 5.80-5.93 (м, 1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃) δ , м.д.: 52.9, 78.2, 120.1, 129.9. ЯМР ¹⁴N (CDCl₃) δ , м.д.: -31.9 (NO₂). Найдено, %: C, 32.04; H, 4.88; N, 18.44. Вычислено для C₄H₇ClN₂O₂, %: C, 31.91; H, 4.69; N, 18.61.



N-(хлорметил)нитроэтилкарбамат (2.15у): Выход: метод В – 0.04 г (24%), бесцветная жидкость, *R_f* 0.75. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2987, 2940, 1775, 1746, 1562, 1432, 1340, 1267, 1376, 1140, 1075, 934. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃) δ ,

м.д. (*J*, Гц): 1.41 (т, 3H, *J* = 7.1, CH₃), 4.45 (к, 2H, *J* = 7.1, CH₂CH₃), 5.79 (с, 2H, CH₂Cl). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃) δ , м.д.: 14.1, 54.9, 65.9, 148.9. ЯМР ¹⁴N (CDCl₃) δ , м.д.: -49.9 (NO₂). Найдено, %: C, 26.48; H, 4.00; N, 15.27. Вычислено для C₄H₇ClN₂O₄, %: C, 26.32; H, 3.87; N, 15.35.

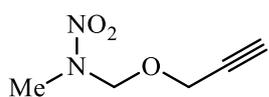


1-Хлор-2,4-динитро-2,4-диазапентан (2.15х): Выход: метод В – 0.13 г (66%), бесцветные кристаллы, т.пл. 97-99°C (CCl₄), *R_f* 0.50. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3055, 3029, 1576, 1547, 1423, 1279, 1270, 1255, 915. Спектр ЯМР ¹H

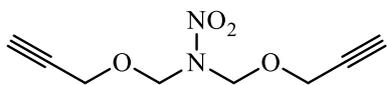
(CDCl₃) δ , м.д. (*J*, Гц): 3.59 (с, 3H, CH₃), 5.63 (с, 2H, CH₂), 5.82 (с, 2H, CH₂Cl). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃) δ , м.д.: 39.5, 58.7, 64.9. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃) δ , м.д.: -36.7, -31.5 (NO₂). Вычислено для C₃H₇ClN₄O₄, %: C, 18.15; H, 3.55; N, 28.22. Найдено, %: C, 18.31; H, 3.73; N, 28.06.

3.3 Синтез пропаргиловых эфиров *N*-(метилол)нитраминов

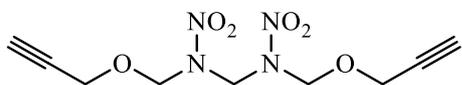
Синтез пропаргиловых эфиров *N*-(метилол)нитраминов (общая методика). 1-Хлор-2-нитро-2-азапропан (**2.156**, 1.24 г, 10.0 ммоль) растворяли в сухом пропаргиловом спирте (5.4 мл, 100.0 ммоль) и перемешивали при 60°C, пропуская через раствор сухой N₂ в течение 0.5 часа. Избыток пропаргилового спирта отгоняли вакуумной перегонкой при 30°C с получением желтого масла, которое растворяли в CH₂Cl₂ (5 мл) и очищали на короткой колонке с силикагелем (CH₂Cl₂, R_f 0.60), получая 1-(2-пропин-1-илокси)-2-нитро-2-азапропан (**2.19а**, 73%) в виде светло-желтой жидкости.



1-(2-пропин-1-илокси)-2-нитро-2-азапропан (2.19а): Выход 1.05 г (73%), желтая жидкость, R_f 0.60. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3288, 2955, 2930, 2864, 2119, 1532, 1473, 1435, 1299, 1250, 1080, 1048, 995, 978. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆) δ, м.д. (J, Гц): 3.35 (с, 3H, CH₃), 3.49 (т, 1H, J = 2.2, CH), 4.26 (д, 2H, J = 2.2, CH₂C), 5.22 (с, 2H, NCH₂O). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆) δ, м.д.: 37.9, 56.5, 77.5, 79.3, 79.6. Спектр ЯМР ¹⁴N (DMSO-d₆) δ, м.д.: -28.2 (NO₂). Вычислено для C₅H₈N₂O₃, %: C 41.67, H 5.59, N 19.44. Найдено, %: C 41.71, H 5.62, N 19.35.

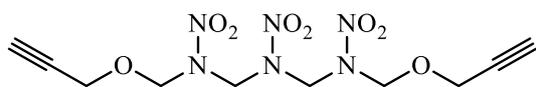


1,3-Ди(2-пропин-1-илокси)-2-нитро-2-азапропан (2.19б): Получен по общей методике из 1,3-дихлор-2-нитро-2-азапропана (**2.156**). Выход 1.74 г (88%), светло-желтая жидкость, R_f 0.65. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3288, 2961, 2923, 2867, 2120, 1549, 1443, 1359, 1287, 1179, 1079, 1038, 954. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃) δ, м.д. (J, Гц): 2.53 (т, 1H, J = 2.4, CH), 4.32 (д, 2H, J = 2.4, OCH₂), 5.33 (с, 2H, NCH₂O). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃) δ, м.д.: 56.9, 75.5, 77.1, 78.4. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃) δ, м.д.: -32.6 (NO₂). Вычислено для C₈H₁₀N₂O₄, %: C 48.49, H 5.09, N 14.14. Найдено, %: C 48.53, H 5.13, N 14.07.



1,5-Ди(2-пропин-1-илокси)-2,4-динитро-2,4-диазапентан (2.19в). Синтезирован по общей методике из 1,5-дихлор-2,4-динитро-2,4-диазапентана (**2.15в**, 2.45 г, 10.0 ммоль), но избыток пропаргилового спирта (10.8 мл, 200.0 ммоль) и после отгонки его избытка остаток промывали водой и очищали кристаллизацией из CHCl₃. Выход 1.60 г (59%), бесцветные кристаллы, т.пл. 60-62°C (CHCl₃), R_f 0.5. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3290, 3248, 3038, 3025, 2975, 2924, 2866, 2124, 1578, 1540, 1451, 1425, 1396, 1310, 1289, 1253, 1189, 1083, 1065, 969, 925. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃) δ, м.д. (J, Гц): 2.55 (т, 1H, J = 2.5, CH), 4.31 (д, 2H, J = 2.3, CH₂C), 5.49 (с, 2H, NCH₂O), 5.58 (с, 2H, NCH₂N). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃) δ, м.д.:

57.6, 62.1, 75.6, 78.5, 78.7. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3) δ , м.д.: -33.7 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_6$, %: С 39.71, Н 4.44, N 20.58. Найдено, %: С 39.78, Н 4.47, N 20.51.



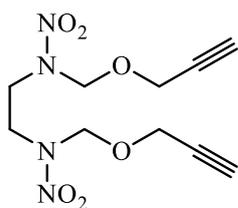
1,7-Ди(2-пропин-1-илокси)-2,4,6-тринитро-2,4,6-гептан (2.19г): Методика такая же как для

2.19в. Выход 2.91 г (84%), бесцветные кристаллы, т.пл. 132-134°C (CHCl_3), R_f 0.5. $\Delta H_f^\circ = 92.0 \pm 5.8$ кДж/моль. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3270, 3036, 2114, 1556, 1462, 1429, 1277, 1180, 1063, 929. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6) δ , м.д. (J , Гц): 3.46 (с, 1H, CH), 4.31 (д, 2H, $J = 1.7$, CH_2C), 5.34 (с, 2H, NCH_2O), 5.83 (с, 2H, NCH_2N). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6) δ , м.д.: 56.4, 63.9, 77.6, 78.8, 79.4. Спектр ЯМР ^{14}N (DMSO-d_6) δ , м.д.: -32.4 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_8$, %: С 34.69, Н 4.08, N 24.27. Найдено, %: С 34.77, Н 4.16, N 24.31.



1,9-Ди(2-пропин-1-илокси)-2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетразанонан (2.19д):

Методика такая же как для **2.19в.** Выход 3.40 г (81%), бесцветные кристаллы, т.пл. 159-161°C (ДХЭ), R_f 0.45. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3283, 3034, 2122, 1556, 1439, 1273, 1192, 1079, 944, 924. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6) δ , м.д. (J , Гц): 3.53 (д, 1H, $J = 2.1$, CH), 4.32 (д, 2H, $J = 2.0$, CH_2C), 5.34 (с, 2H, NCH_2O), 5.82 (с, 2H, $\text{OCH}_2\text{NCH}_2\text{N}$), 5.89 (с, 2H, NCH_2N). ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6) δ , м.д.: 56.3, 64.0, 64.9, 77.7, 78.7, 79.4. Спектр ЯМР ^{14}N (DMSO-d_6) δ , м.д.: -30.0, -32.4 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_{10}$, %: С 31.44, Н 3.84, N 26.66. Найдено, %: С 31.51, Н 3.80, N 26.58.

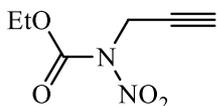


1,6-Ди(2-пропин-1-илокси)-2,5-динитро-2,5-диазагексан (2.19е):

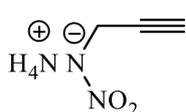
Методика такая же как для **2.19в.** Выход 2.43 г (85%), бесцветные кристаллы, т.пл. 83-84°C (CHCl_3), R_f 0.65. $\Delta H_f^\circ = 43.5 \pm 3.7$ кДж/моль. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3293, 2928, 2120, 1527, 1438, 1290, 1269, 1113, 1069, 1026, 981, 891, 891, 844, 663, 606. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6) δ , м.д. (J , Гц): 3.47 (с, 1H, CH), 4.08 (с, 2H, CH_2CH_2), 4.25 (д, 2H, $J = 1.9$, CH_2C), 5.21 (с, 2H, NCH_2O). ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6) δ , м.д.: 47.9, 56.5, 77.6, 78.7, 79.5. Спектр ЯМР ^{14}N (DMSO-d_6) δ , м.д.: -29.9 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6$, %: С 41.96, Н 4.93, N 19.57. Найдено, %: С 42.04, Н 4.97, N 19.62.

3.4 Синтез *N*-(пропаргил)нитраминов

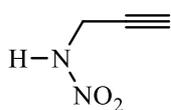
3.4.1 Синтез *N*-(пропаргил)нитраминов алкилированием анионов первичных нитраминов



***N*-(пропаргил)нитроэтилкарбамат (2.21):** К свежеприготовленному раствору нитроуретана **2.10г** (0.4 г, 2.99 ммоль) и 1 экв. основания в ДМФА (5 мл) по каплям добавляли пропаргилтозилат **2.20в** (1.5 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 96 ч, затем разбавляли водой (50 мл) и экстрагировали смесью EtOAc/гексан 1:1 (3x30 мл). Органические экстракты объединяли, сушили MgSO₄ и концентрировали в вакууме, получая желтое масла, которое растворяли в CH₂Cl₂ (5 мл) и очищали на короткой колонке с силикагелем (CH₂Cl₂, R_f 0.70). Получали 0.42 г (82%) продукта в виде светло-желтой жидкости. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3290, 2995, 2128, 1532, 1439, 1421, 1373, 1284, 1176, 1091, 952, 924, 844, 765, 682, 651. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃) δ , м.д. (*J*, Гц): 1.28 (т, 3H, *J* = 7.2, CH₃), 2.25 (т, 1H, *J* = 2.3, CH), 4.30 (к, 2H, *J* = 10.7, CH₂CH₃), 4.68 (д, 2H, *J* = 2.2, NCH₂). ЯМР ¹³C (CDCl₃) δ , м.д.: 13.9, 38.8, 65.2, 65.1, 149.7. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃) δ , м.д.: -47.2 (NO₂). HRMS (ESI) *m/z* вычислено для C₆H₈N₃O₄Na [M + Na]⁺ 195.0382, найдено 195.0377. А Вычислено для C₆H₈N₂O₄, %: C 41.86, H 4.68, N 16.27. Найдено, %: C 42.01, H 4.74, N 16.19.

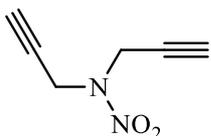


Аммонийная соль *N*-(пропаргил)нитрамина (2.22): Соединение **2.21** (0.65 г, 3.78 ммоль) растворяли в смеси сухого диэтилового эфира (10 мл) и CHCl₃ (10 мл), затем охлаждали до 10°C. Избыток газообразного аммиака медленно барботировали через раствор в течение 1 ч при перемешивании. Выпавший осадок отделяли фильтрованием, промывали холодным эфиром и сушили в вакууме. Получали 0.38 г (85%) продукта в виде белого порошка, т.пл. 104-108°C (с разложением). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3305, 3288, 3173, 1435, 1400, 1326, 1306, 1285, 1083, 955, 765, 716, 655, 634. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆) δ , м.д. (*J*, Гц): 2.86 (т, 1H, *J* = 2.5, CH), 3.85 (д, 2H, *J* = 2.6, CH₂), 7.09 (уш. с, 4H, NH₄⁺). ЯМР ¹³C (DMSO-d₆) δ , м.д.: 39.8, 72.2, 82.2. Спектр ЯМР ¹⁴N (DMSO-d₆) δ , м.д.: -358,7 (NH₄⁺), -18.4 (NO₂). Вычислено для C₃H₇N₃O₂, %: C 30.77, H 6.03, N 35.88. Найдено, %: C 30.84, H 6.11, N 35.74.



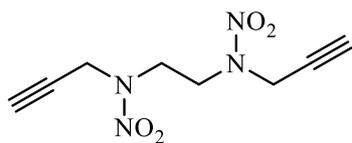
***N*-(пропаргил)нитрамин (2.23):** К раствору соли **2.22** (0.2 г, 1,71 ммоль) в EtOH (5 мл) добавляли 85% H₃PO₄ (0.15 мл) при комнатной температуре. Смесь разбавляли диэтиловым эфиром (30 мл) и фильтровали через небольшой слой силикагеля. Растворитель отгоняли в вакууме, и сырец продукта очищали

разбавлением CH_2Cl_2 (20 мл) и фильтрованием через небольшой слой силикагеля. Фильтрат концентрировали в вакууме. Получали 0.15 г (88%) продукта в виде светло-желтой жидкости. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3621 (уш), 3291, 3118, 1577, 1434, 1401, 1373, 1320, 1271, 1109, 1043, 938, 896, 776, 649. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) δ , м.д. (J , Гц): 2.37 (т, 1H, $J = 2.4$, CH), 4.32 (с, 2H, CH_2), 8.84 (уш. с, 1H, NH). ЯМР ^{13}C (CDCl_3) δ , м.д.: 36.0, 73.9, 75.5. Спектр ЯМР ^{14}N (DMSO-d_6) δ , м.д.: -31.1 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$, %: С 36.01, Н 4.03, N 27.99. Найдено, %: С 35.98, Н 4.06, N 27.89.



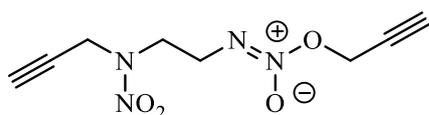
***N,N'*-ди(пропаргил)нитрамин (2.24)**: Раствор соли **2.22** (0.3 г, 2.56 ммоль), пропаргилтозилат **2.20в** (0.54 г, 2.56 ммоль) в ДМФА (5 мл) перемешивали при 60°C в течение 0.5 часа. Реакционную смесь охлаждали до 10°C, разбавляли водой (50 мл) и затем экстрагировали смесью EtOAc /гексан 1:1 (5x40 мл). Органические экстракты объединяли, сушили над MgSO_4 и концентрировали в вакууме, получая желтое масло, которое растворяли в CH_2Cl_2 (5 мл) и очищали на короткой колонке с силикагелем (CH_2Cl_2 , R_f 0.75). Получали 0.43 г (82%) продукта в виде светло-желтой жидкости, т.кип. 75°C/0.75мм, $\rho = 1.155 \text{ г/см}^3$. $\Delta H_f^\circ = +92.0 \pm 0.4 \text{ кДж/моль}$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3290, 2995, 2128, 1532, 1439, 1421, 1373, 1284, 1176, 1091, 952, 924, 844, 765, 682, 651. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) δ , м.д. (J , Гц): 2.42 (т, 1H, $J = 2.4$, CH), 4.67 (т, 2H, $J = 2.4$, CH_2). ЯМР ^{13}C (CDCl_3) δ , м.д.: 39.7, 74.7, 74.8. Спектр ЯМР ^{14}N (DMSO-d_6) δ , м.д.: -30.8 (NO_2). HRMS (ESI) m/z вычислено для $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$ 161.0327, найдено 161.0321. Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$, %: С 52.17, Н 4.38, N 20.28. Найдено, %: С 52.25, Н 4.41, N 20.15.

Пропаргилирование нитраминов 2.10а,б,з-к (общая методика). К раствору нитрамина (1 ммоль) в ДМФА (5 мл) при комнатной температуре и перемешивании порционно добавляют NaOH (1 ммоль для моно- или 2 ммоль для динитрамина). По окончании дозировки реакционную смесь перемешивали 1 ч при 20°C, затем при этой же температуре добавляли пропаргилтозилат **2.20в** (1 ммоль для моно- или 2 ммоль для динитрамина), после чего смесь нагревали до 60°C и перемешивали до завершения реакции (контроль методом ТСХ). По завершению реакции смесь охлаждали до комнатной температуры, выливали в H_2O (50 мл) и экстрагировали смесью EtOAc /гексан 1:1 (3x30 мл). Объединенные экстракт промывали H_2O (3x30 мл), высушивали над MgSO_4 , растворитель отгоняли при пониженном давлении, а остаток хроматографировали на силикагеле (элюент — CH_2Cl_2).



***N,N'*-Дипропаргил-*N,N'*-этилендинитрамин (2.25a):** Время реакции – 3 ч. Получили 62 мг (27%), бесцветные кристаллы, т.пл. 93-95°C (CCl₄), *R_f* 0.55 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3284, 2966, 2131, 1515, 1445, 1362, 1342, 1281, 1240, 1077, 955, 701,

672. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.) (*J*, Гц): 2.45 (т, 1H, *J* = 2.5, CH), 4.22 (с, 2H, CH₂CH₂), 4.61 (д, 2H, *J* = 2.4, CH₂C). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 42.2, 48.6, 74.7, 74.9. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃, δ , м.д.): -30.6 (NO₂). Вычислено для C₈H₁₀N₄O₄, %: C 42.48, H 4.46, N 24.77. Найдено, %: C 42.64, H 4.39, N 24.93.



2-(2-(*N*-Пропаргилнитрамино)этил-1-

(пропаргилокси)дiazен 1-оксид (2.256): Время реакции

– 3 ч. Получили 33 мг (15%), желтое масло, *R_f* 0.55

(CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3289, 2993, 2950, 2799, 2128, 1574, 1523, 1450, 1420, 1340, 1282, 1248, 972, 926, 763, 688, 654. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.) (*J*, Гц): 2.31 (т, 1H, *J* = 2.5, CH), 2.48 (т, 1H, *J* = 2.4, CH), 3.76 (т, 2H, *J* = 5.8, CH₂CH₂), 4.10 (т, 2H, *J* = 5.7, CH₂CH₂), 4.55 (д, 2H, *J* = 2.3, CH₂C), 4.86 (д, 2H, *J* = 2.3, CH₂C). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 41.7, 48.4, 51.1, 57.9, 74.3, 75.2, 76.0, 76.4. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃, δ , м.д.): -60.6 (N=N⁺(O⁻)), -30.6 (NO₂). Вычислено для C₈H₁₀N₄O₄, %: C 42.48, H 4.46, N 24.77. Найдено, %: C 42.33, H 4.55, N 24.62.



***N*-Пропаргил-*N*-метилнитрамин (2.26):** Время реакции – 3 ч. Получили

68 мг (60%), желтая жидкость, *R_f* 0.75. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3292, 2987, 2979,

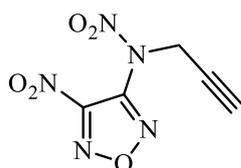
2129, 1530, 1449, 1361, 1290, 1213, 940, 658. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ ,

м.д.) (*J*, Гц): 2.38 (т, 1H, *J* = 2.4, CH), 3.34 (с, 3H, CH₃), 4.54 (с, 2H, CH₂C). Спектр ЯМР ¹³C

(CDCl₃, δ , м.д.): 37.9, 42.1, 74.5, 74.9. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃, δ , м.д.): -27.6 (NO₂).

Вычислено для C₄H₆N₂O₂, %: C 42.11, H 5.30, N 24.55. Найдено, %: C 42.01, H 5.45, N

24.46.



3-(*N*-Пропаргилнитрамино)-4-нитрофуразан (2.27a): Время реакции

– 11 ч. Получили 92 мг (43%), желтая жидкость, *R_f* 0.7. ИК спектр, ν ,

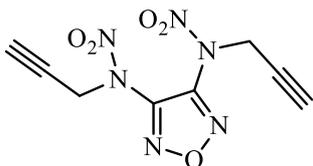
см⁻¹: 3300, 2998, 2134, 1584, 1550, 1493, 1418, 1364, 1285, 1215, 1091,

1051, 903, 830, 754, 706. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.) (*J*, Гц): 2.47

(т, 1H, *J* = 2.3, CH), 4.98 (д, 2H, *J* = 2.1, CH₂C). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 42.8, 72.9,

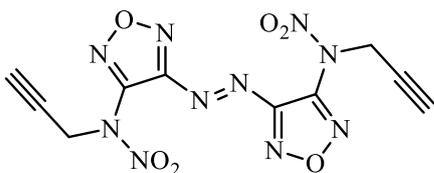
76.8, 145.9, 158.1. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃, δ , м.д.): -38.4 (CNO₂), -44.7 (NNO₂). Вычислено

для C₅H₃N₅O₅, %: C 28.18, H 1.42, N 32.86. Найдено, %: C 28.02, H 1.29, N 33.01.



3,4-Ди(*N*-пропаргилнитрамино)фуразан (2.28a): Время реакции – 10 ч. Получили 31 мг (12%), желтая жидкость, R_f 0.65. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3297, 2997, 2958, 2928, 2133, 1959, 1726, 1692, 1604, 1522, 1450, 1422, 1276, 1248, 1177, 1074, 918, 758, 701.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 2.49 (т, 1H, $J = 2.2$, CH), 4.96 (д, 2H, $J = 2.2$, CH_2C). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 42.7, 73.8, 75.6, 148.6. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -42.8 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$, %: C 36.10, H 2.27, N 31.57. Найдено, %: C 35.92, H 2.15, N 31.67.

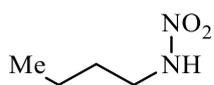


4,4'-Ди(*N*-пропаргилнитрамино)-азофуразан (2.29a): Время реакции – 14 ч. Получили 29 мг (8%), оранжевые иглы, т.пл. 115-117°C (CHCl_3), R_f 0.6. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3292, 2989, 2128, 1586, 1564, 1419, 1296, 1251, 1103,

1051, 1007, 931, 908, 771, 750, 713. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 2.44 (т, 1H, $J = 2.4$, CH), 4.97 (д, 2H, $J = 2.3$, CH_2C). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 42.9, 73.3, 76.5, 144.5, 159.1. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -43.4 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$, %: C 33.16, H 1.67, N 38.67. Найдено, %: C 33.02, H 1.55, N 38.77.

3.4.2 Алкилирование первичных нитраминов по реакции Мицунобу

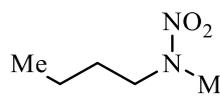
Алкилирование первичных нитраминов по реакции Мицунобу (общая методика). К раствору нитрамина (1.0 ммоль), спирта (1.7 ммоль или 3.4 ммоль для динитраминов) и PPh_3 (1.4 ммоль или 2.8 ммоль для динитраминов) в 10 мл ТГФ при $-5-0^\circ\text{C}$ в атмосфере N_2 прибавляли DIAD (1.7 ммоль или 3.4 ммоль для динитраминов). По окончании дозировки реакционную массу нагревали до комнатной температуры и выдерживали 12 ч (контроль реакции методом ТСХ). Растворитель отгоняли на роторном испарителе, остаток очищали хроматографически.

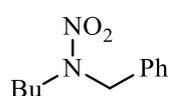


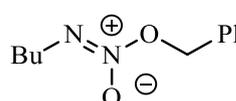
***N*-Бутилнитрамин (2.10л):** Светло-желтая жидкость, R_f 0.5 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3301, 2962, 2936, 2874, 1510, 1460, 1427, 1341, 1290.

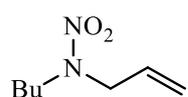
Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 0.96 (т, 3H, $J = 7.3$, CH_3), 1.47-1.34 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.67-1.57 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.59 (к, 2H, $J = 6.9$, NCH_2), 8.98 (уш. с, 1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 13.5, 19.9, 28.8, 46.1. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 ,

δ , м.д.): -23.4 (NO₂). Вычислено для C₄H₁₀N₂O₂, %: C, 40.67; H, 8.53; N, 23.71. Найдено, %: C, 40.60; H, 8.66; N, 23.57.

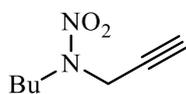
 **2-Нитро-2-азагексан (2.30a):** Получили 98 мг (74%), светло-желтая жидкость, R_f 0.65 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2962, 2936, 2874, 1760, 1739, 1513, 1468, 1422, 1341, 1293, 764. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.) (J , Гц): 0.96 (т, 3H, $J = 7.4$, CH₃), 1.41-1.29 (м, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.69-1.59 (м, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.37 (с, 3H, NCH₃), 3.76 (т, 2H, $J = 7.3$, NCH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 13.7, 19.9, 28.4, 38.6, 46.1. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃, δ , м.д.): -27.7 (NO₂). Вычислено для C₅H₁₂N₂O₂, %: C, 45.44; H, 9.15; N, 21.20. Найдено, %: C, 45.57; H, 9.08; N, 21.31.

 **N-Бензил-N-бутилнитрамин (2.31a):** Получили 89 мг (43%), светло-желтая жидкость, R_f 0.8 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3033, 2960, 2936, 2873, 1734, 1690, 1513, 1497, 1453, 1383, 1340, 1270, 1202, 1153, 946, 759, 700. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.) (J , Гц): 0.94 (т, 3H, $J = 7.4$, CH₃), 1.42-1.32 (м, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.73-1.63 (м, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.77 (т, 2H, $J = 7.4$, CH₂CH₂CH₂CH₃), 4.99 (с, 2H, NCH₂Ph), 7.42-7.28 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 13.6, 19.9, 21.5, 28.5, 50.9, 54.5, 127.9, 128.3, 128.9, 134.6. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃, δ , м.д.): -29.2 (NO₂). Вычислено для C₁₁H₁₆N₂O₂, %: C, 63.44; H, 7.74; N, 13.45. Найдено, %: C, 63.36; H, 7.87; N, 13.57.

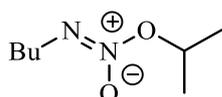
 **1-(Бензилокси)-2-бутилдiazен-1-оксид (2.31b):** Получили 89 мг (43%), светло-желтая жидкость, R_f 0.85 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2960, 2936, 2873, 1690, 1561, 1494, 1486, 1467, 1434, 1382, 1266, 1239, 956, 754, 740, 699. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.) (J , Гц): 0.94 (т, 3H, $J = 7.4$, CH₃), 1.47-1.31 (м, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.72-1.61 (м, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.45 (т, 2H, $J = 7.0$, CH₂CH₂CH₂CH₃), 5.36 (с, 2H, NCH₂Ph), 7.45-7.28 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 13.7, 20.6, 29.1, 53.4, 71.9, 128.6, 128.7, 128.8, 134.1. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃, δ , м.д.): -57.8 (N=N⁺(O⁻)). Вычислено для C₁₁H₁₆N₂O₂, %: C, 63.44; H, 7.74; N, 13.45. Найдено, %: C, 63.57; H, 7.64; N, 13.32.

 **N-Аллил-N-бутилнитрамин (2.32a):** Получили 58 мг (37%), светло-желтая жидкость, R_f 0.7 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2962, 2936, 2874, 1741, 1645, 1514, 1458, 1423, 1379, 1345, 1275, 1194, 937, 762. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.) (J , Гц): 0.96 (т, 3H, $J = 7.4$, CH₃), 1.43-1.30 (м, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.72-1.62 (м, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.74 (т, 2H, $J = 7.4$, CH₂CH₂CH₂CH₃), 4.36 (д, 2H, $J = 5.9$, NCH₂CHCH₂),

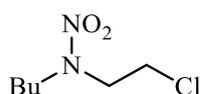
5.27 (м, 2H, NCH₂CH₂CH₂), 5.84 (м, 1H, NCH₂CH₂CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 13.6, 19.9, 28.7, 50.9, 53.7, 119.4, 129.9. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃, δ, м.д.): -29.3 (NO₂). Вычислено для C₇H₁₄N₂O₂, %: C, 53.15; H, 8.92; N, 17.71. Найдено, %: C, 53.02; H, 9.03; N, 17.57.



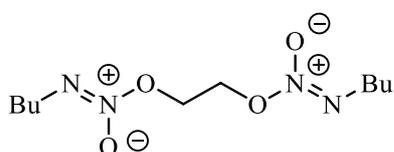
N-Бутил-N-(2-проп-2-ин-1-ил)нитрамин (2.33a): Получили 108 мг (69%), светло-желтая жидкость, *R_f* 0.7 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3289, 2962, 2936, 2874, 2126, 1525, 1445, 1419, 1382, 1345, 1281, 1059, 933, 676. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.) (*J*, Гц): 0.98 (т, 3H, *J* = 7.3, CH₃), 1.46-1.34 (м, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.77-1.65 (м, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.37 (д, 1H, *J* = 2.0, NCH₂CCH), 3.85 (т, 2H, *J* = 7.2, CH₂CH₂CH₂CH₃), 4.55 (с, 2H, NCH₂CCH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 13.6, 19.9, 28.7, 40.5, 50.9, 73.8, 75.5. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃, δ, м.д.): -29.6 (NO₂). Вычислено для C₇H₁₂N₂O₂, %: C, 53.83; H, 7.74; N, 17.94. Найдено, %: C, 53.93; H, 7.59; N, 18.02.



1-(Изопропокси)-2-бутилдiazен-1-оксид (2.346): Получили 138 мг (86%), светло-желтая жидкость, *R_f* 0.85 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 2955, 2932, 2862, 1755, 1738, 1509, 1459, 1347, 1297, 768. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.) (*J*, Гц): 0.95 (т, 3H, *J* = 7.3, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.37 (д, 3H, *J* = 6.2, CH₃), 1.49-1.39 (м, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.73-1.63 (м, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.44 (т, 2H, *J* = 7.0, CH₂CH₂CH₂CH₃), 5.18-5.10 (м, 1H, NCH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 13.7, 20.3, 20.7, 29.2, 53.1, 73.7. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃, δ, м.д.): -56.3 (N=N⁺(O⁻)). Вычислено для C₇H₁₆N₂O₂, %: C, 52.48; H, 10.07; N, 17.49. Найдено, %: C, 52.62; H, 9.99; N, 17.56.

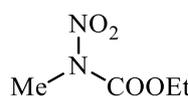


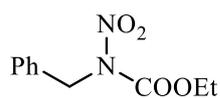
N-Бутил-N-(2-хлорэтил)нитрамин (2.35a): Получили 88 мг (49%), светло-желтая жидкость, *R_f* 0.8 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 2963, 2935, 2873, 1566, 1524, 1459, 1431, 1267, 1238. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.) (*J*, Гц): 0.96 (т, 3H, *J* = 7.3, CH₃), 1.50-1.38 (м, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.75-1.62 (м, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.47 (т, 2H, *J* = 7.0, CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.72 (т, 2H, *J* = 6.1, NCH₂CH₂Cl), 4.59 (т, 2H, *J* = 6.0, NCH₂CH₂Cl). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 13.7, 20.6, 29.1, 39.9, 53.7, 68.9. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃, δ, м.д.): -29.6 (NO₂). Вычислено для C₆H₁₃ClN₂O₂, %: C, 39.90; H, 7.25; N, 15.51. Найдено, %: C, 40.00; H, 7.14; N, 15.63.

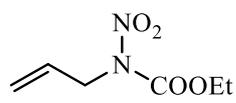


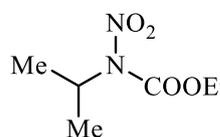
7,10-Диоксо-5,6,11,12-тетраазагексадека-5,11-диен-6,11-диоксид (2.366): Получили 110 мг (42%), светло-желтая жидкость, *R_f* 0.6 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 2961, 2935,

2873, 1565, 1463, 1431, 1381, 1347, 1237, 1049, 922. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 0.95 (т, 3H, $J = 7.3$, CH_3), 1.50-1.37 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.74-1.62 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.46 (т, 2H, $J = 7.0$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.61 (с, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 13.7, 20.6, 29.0, 53.6, 66.4. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -57.7 ($\text{N}=\text{N}^+(\text{O}^-)$). Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$, %: C, 45.79; H, 8.45; N, 21.36. Найдено, %: C, 45.91; H, 8.32; N, 21.50.

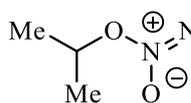

***N*-(Метил)нитроэтилкарбамат (2.37a):** Получили 140 мг (95%), светло-желтая жидкость, R_f 0.7 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2982, 2937, 2879, 1749, 1739, 1574, 1465, 1379, 1330, 1301, 1245, 1180, 990. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 1.40 (т, 3H, $J = 7.1$, CH_2CH_3), 3.63 (с, 3H, NCH_3), 4.39 (к, 2H, $J = 7.1$, CH_2CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 14.1, 36.3, 64.8, 150.7. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -42.1 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$, %: C, 32.40; H, 5.44; N, 18.91. Найдено, %: C, 32.55; H, 5.60; N, 19.07.


***N*-(Бензил)нитроэтилкарбамат (2.38a):** Получили 204 мг (91%), светло-желтая жидкость, R_f 0.8 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3091, 3067, 3036, 2986, 2941, 2912, 2874, 1772, 1741, 1576, 1497, 1455, 1434, 1378, 1330, 1288, 1275, 1234, 1214, 1191, 1154, 1007, 936, 876, 701. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 1.36 (т, 3H, $J = 7.1$, CH_2CH_3), 4.39 (к, 2H, $J = 7.1$, CH_2CH_3), 5.23 (с, 2H, CH_2Ph), 7.35 (с, 5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 14.1, 52.3, 64.9, 128.1, 128.5, 128.6, 128.8, 134.5, 150.8. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -44.4 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$, %: C, 53.57; H, 5.39; N, 12.49. Найдено, %: C, 53.67; H, 5.28; N, 12.61.


***N*-(Аллил)нитроэтилкарбамат (2.39a):** Получили 110 мг (63%), светло-желтая жидкость, R_f 0.75 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2988, 2942, 2916, 2875, 1772, 1743, 1578, 1467, 1435, 1375, 1326, 1284, 1237, 1205, 1178, 1154, 1012, 936, 904, 877, 754. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 1.39 (т, 3H, $J = 7.1$, CH_2CH_3), 4.39 (к, 2H, $J = 7.1$, CH_2CH_3), 4.65 (д, 2H, $J = 5.1$, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$), 5.23 (м, 2H, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$), 5.89 (м, 1H, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 14.2, 51.3, 64.8, 119.8, 129.9, 150.5. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -44.0 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$, %: C, 41.38; H, 5.79; N, 16.09. Найдено, %: C, 41.24; H, 5.91; N, 15.97.

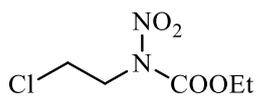

***N*-(Изопропил)нитроэтилкарбамат (2.40a):** Получили 32 мг (18%), светло-желтая жидкость, R_f 0.8 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2985, 2943,

2884, 1750, 1737, 1578, 1467, 1373, 1334, 1300, 1242, 1183, 1155, 1103, 1075, 992. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 1.37 (т, 3H, $J = 7.2$, CH_2CH_3), 1.43 (д, 3H, $J = 7.2$, CHCH_3), 4.38 (к, 2H, $J = 7.2$, CH_2CH_3), 4.77 (м, 1H, CHCH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 14.0, 19.4, 53.4, 64.5, 151.2. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -41.2 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$, %: C, 40.91; H, 6.87; N, 15.90. Найдено, %: C, 41.00; H, 6.79; N, 16.01.



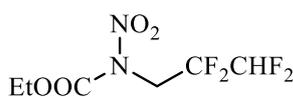
2-(Этоксикарбонил)-1-изопропоксидазен-1-оксид (2.40б):

Получили 79 мг (45%), светло-желтая жидкость, R_f 0.85 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2988, 2958, 2937, 1753, 1736, 1598, 1554, 1444, 1384, 1338, 1273, 1244, 1282, 1152, 1028, 899, 768. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 1.40-1.35 (м, 6H, CH_2CH_3 , CHCH_3), 4.35 (к, 2H, $J = 7.2$, CH_2CH_3), 5.22 (м, 1H, CHCH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 13.9, 20.1, 64.1, 76.6, 155.6. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -48.2 ($\text{N}=\text{N}^+(\text{O}^-)$). Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$, %: C, 40.91; H, 6.87; N, 15.90. Найдено, %: C, 40.77; H, 7.02; N, 16.03.



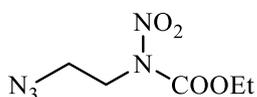
N-(2-Хлорэтил)нитроэтилкарбамат (2.41а):

Получили 141 мг (72%), светло-желтая жидкость, R_f 0.85 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2985, 2943, 2884, 1750, 1737, 1578, 1467, 1373, 1334, 1300, 1242, 1183, 1155, 1103, 1075, 992. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 1.41 (т, 3H, $J = 7.2$, CH_2CH_3), 3.78 (т, 2H, $J = 6.4$, CH_2CH_2), 4.38 (к, 4H, CH_2CH_3 , NCH_2CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 14.0, 39.9, 49.8, 65.1, 150.2. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -44.7 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_5\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_4$, %: C, 30.55; H, 4.61; N, 14.25. Найдено, %: C, 30.46; H, 4.75; N, 14.12.



N-(2,2,3,3-Тетрафторпропил)нитроэтилкарбамат (2.42а):

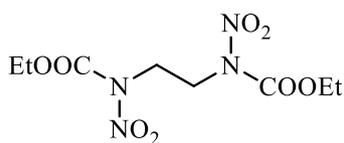
Получили 79 мг (32%), светло-желтая жидкость, R_f 0.85 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3037, 2993, 2946, 2918, 1780, 1599, 1475, 1424, 1386, 1340, 1298, 1254, 1186, 1108, 1032, 1000, 873, 837, 753. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 1.41 (т, 3H, $J = 7.2$, CH_2CH_3), 4.44 (к, 2H, $J = 7.2$, CH_2CH_3), 4.38 (т, 2H, $J = 13.2$, NCH_2CF_2), 6.09-5.72 (тт, 1H, $J = 53.1$, 2.9, CF_2CHF). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 13.9, 46.3 (т, $J = 25.9$), 65.7, 109.5 (тт, $J = 250.4$, 38.2), 113.9 (т, $J = 53.1$), 149.8. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -46.4 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_8\text{FN}_2\text{O}_4$, %: C, 29.04; H, 3.25; N, 11.29. Найдено, %: C, 28.87; H, 3.14; N, 11.43.



N-(2-Азидоэтил)нитроэтилкарбамат (2.43а):

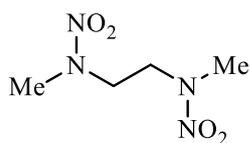
Получили 126 мг (62%), светло-желтая жидкость, R_f 0.7 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} :

2987, 2940, 2875, 2109, 1774, 1746, 1575, 1436, 1372, 1323, 1287, 1236, 1198, 1177, 1156, 1115, 977, 875, 749. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 1.41 (т, 3H, $J = 7.1$, CH_2CH_3), 3.63 (т, 2H, $J = 6.0$, NCH_2CH_2), 4.30 (т, 2H, $J = 6.0$, NCH_2CH_2), 4.42 (к, 2H, $J = 7.1$, CH_2CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 14.0, 47.8, 48.5, 65.1, 150.3. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -44.3 (NO_2), -134.1, -168.5, -316.5 (N_3). Вычислено для $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_4$, %: С, 29.56; Н, 4.47; N, 34.47. Найдено, %: С, 29.67; Н, 4.35; N, 34.60.



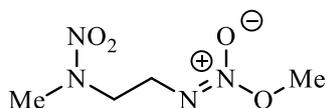
***N,N'*-Этилендинитрамин-*N,N'*-этилкарбамат (2.44a):**

Получили 54 мг (37%), бесцветные кристаллы, т.пл. 60-63°C (CHCl_3), R_f 0.45 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2992, 2943, 2911, 2876, 2852, 1770, 1575, 1476, 1438, 1375, 1350, 1331, 1287, 1224, 1179, 1112, 1098, 999, 747, 633. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 1.36 (т, 3H, $J = 7.1$, CH_2CH_3), 4.35 (к, 2H, $J = 7.1$, CH_2CH_3), 4.35 (с, 2H, CH_2CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 13.9, 46.3, 65.4, 149.9. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -44.9 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_8$, %: С, 32.66; Н, 4.80; N, 19.04. Найдено, %: С, 32.79; Н, 4.75; N, 18.87.



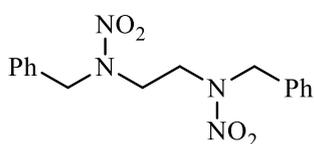
***N,N'*-Диметил-*N,N'*-этилендинитрамин (2.45a):**

Получили 53 мг (30%), бесцветные кристаллы, т.пл. 127-129°C (CHCl_3), R_f 0.55 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3033, 2981, 2951, 1739, 1690, 1502, 1416, 1321, 1286, 1108, 758, 614. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 3.45 (с, 3H, CH_3), 4.11 (с, 2H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 39.9, 49.9. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -28.3 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$, %: С, 26.97; Н, 5.66; N, 31.45. Найдено, %: С, 27.05; Н, 5.65; N, 31.25.



1-Метокси-2-(2-(метилнитрамино)этил)диазен-1-оксид

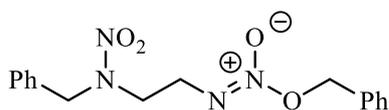
(2.45b): Получили 73 мг (41%), светло-желтая жидкость, R_f 0.6 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2953, 2811, 1740, 1711, 1566, 1512, 1468, 1421, 1328, 1288, 1048, 994, 906, 764. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 3.45 (с, 3H, NCH_3), 3.77 (т, 2H, $J = 5.8$, $\text{CH}_2\text{N}^+\text{N}$), 3.97 (с, 3H, OCH_3), 4.10 (т, 2H, $J = 5.5$, NCH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 39.9, 49.9. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -28.6 (NO_2), -52.9 ($\text{N}=\text{N}^+(\text{O}^-)$). Вычислено для $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$, %: С, 26.97; Н, 5.66; N, 31.45. Найдено, %: С, 27.01; Н, 5.59; N, 31.60.



***N,N'*-Дибензил-*N,N'*-этилендинитрамин (2.46a):**

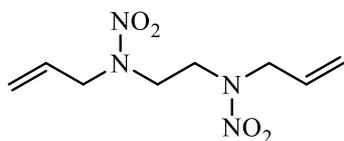
Получили 92 мг (28%), бесцветные кристаллы, т.пл. 91-93°C (CCl_4), R_f 0.7

(CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3033, 2981, 2951, 1739, 1690, 1502, 1416, 1321, 1286, 1108, 758, 614. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.) (*J*, Гц): 4.00 (с, 2H, NCH₂), 4.85 (с, 2H, CH₂Ph), 7.28 (к, 2H, Ph), 7.39 (к, 3H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 48.0, 55.8, 128.4, 128.9, 129.2, 133.8. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃, δ , м.д.): -29.8 (NO₂). Вычислено для C₁₆H₁₈N₄O₄, %: C, 58.17; H, 5.49; N, 16.96. Найдено, %: C, 58.32; H, 5.21; N, 17.05.



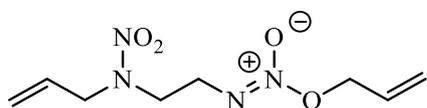
2-(2-(Бензилнитрамино)этил)-1-(бензилокси)дiazен-1-оксид (2.466): Получили 165 мг (50%), светло-желтая жидкость, *R_f* 0.75 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3089, 3065,

3034, 3010, 2950, 2792, 1562, 1515, 1453, 1423, 1382, 1344, 1271, 1209, 1182, 1028, 972, 946, 914, 758, 738, 699. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.) (*J*, Гц): 3.79 (т, 2H, *J* = 6.2, CH₂N⁺N), 4.04 (т, 2H, *J* = 5.8, NCH₂), 4.98 (с, 2H, NCH₂Ph), 5.36 (с, 2H, OCH₂Ph), 7.28 (к, 2H, Ph), 7.39 (м, 3H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 48.4, 50.7, 55.4, 72.5, 128.0, 128.5, 128.8, 128.9, 129.0, 133.6, 134.3. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃, δ , м.д.): -29.9 (NO₂), -54.3 (N=N⁺(O⁻)). Вычислено для C₁₆H₁₈N₄O₄, %: C, 58.17; H, 5.49; N, 16.96. Найдено, %: C, 58.04; H, 5.61; N, 17.17.



***N,N'*-Диаллил-*N,N'*-этилендинитрамин (2.47а):** Получили 60 мг (26%), бесцветные кристаллы, т.пл. 50-52°C (CHCl₃), *R_f* 0.65 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3092, 3077, 2992, 2953, 2794, 1646,

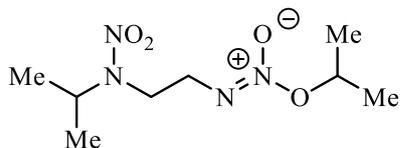
1563, 1516, 1454, 1422, 1382, 1336, 1273, 1248, 1056, 989, 932, 764. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.) (*J*, Гц): 4.05 (с, 2H, NCH₂), 4.37 (д, 2H, *J* = 6.2, CH₂CHCH₂), 5.37-5.30 (м, 2H, CH₂CHCH₂), 5.89-5.78 (м, 1H, CH₂CHCH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 48.1, 55.1, 120.9, 128.9. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃, δ , м.д.): -29.6 (NO₂). Вычислено для C₈H₁₄N₄O₄, %: C, 41.74; H, 6.13; N, 24.34. Найдено, %: C, 41.89; H, 6.07; N, 24.50.



2-(2-(Аллилнитрамино)этил)-1-(аллилокси)дiazен-1-оксид (2.47б): Получили 90 мг (39%), светло-желтая жидкость, *R_f* 0.7 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3088, 3020,

2987, 2948, 2790, 2105, 1646, 1563, 1516, 1453, 1423, 1336, 1274, 1248, 990, 967, 936, 763. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.) (*J*, Гц): 3.79 (т, 2H, *J* = 5.8, CH₂N⁺N), 4.06 (т, 2H, *J* = 5.9, NCH₂), 4.45 (д, 2H, *J* = 5.9, NCH₂CHCH₂), 4.84 (д, 2H, *J* = 6.1, OCH₂CHCH₂), 5.47-5.27 (м, 4H, NCH₂CHCH₂, OCH₂CHCH₂), 5.99-5.80 (м, 2H, NCH₂CHCH₂, OCH₂CHCH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 48.4, 50.7, 54.7, 71.3, 119.8, 121.1, 129.6, 129.9. Спектр ЯМР ¹⁴N

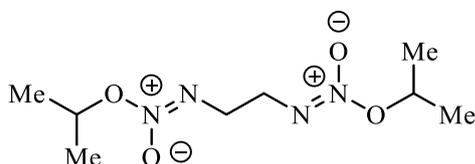
(CDCl₃, δ, м.д.): -29.9 (NO₂), -55.5 (N=N⁺(O⁻)). Вычислено для C₈H₁₄N₄O₄, %: C, 41.74; H, 6.13; N, 24.34. Найдено, %: C, 41.58; H, 5.99; N, 24.17.



1-Изопропокси-2-(2-(изопропилнитрамино)этил)дiazен-

1-оксид (2.486): Получили 37 мг (16%), светло-желтая жидкость. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2985, 2938, 2878, 1555, 1514,

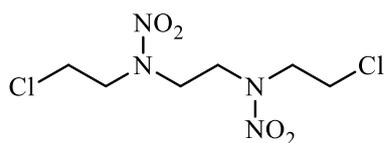
1465, 1431, 1386, 1374, 1282, 1251, 1208, 1105, 925, 762. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.) (*J*, Гц): 1.32-1.26 (к, 6H, OCHCH₃, NCHCH₃), 3.77 (т, 2H, *J* = 5.9, CH₂N⁺N), 3.91 (т, 2H, *J* = 5.9, NCH₂), 4.92-4.83 (м, 1H, NCH), 5.19-5.11 (м, 1H, OCH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 19.4, 20.3, 50.6, 52.9, 74.5. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃, δ, м.д.): -29.1 (NO₂), -55.8 (N=N⁺(O⁻)). Вычислено для C₈H₁₈N₄O₄, %: C, 41.02; H, 7.75; N, 23.92. Найдено, %: C, 40.93; H, 7.66; N, 24.02.



2,11-Диметил-3,10-диокса-4,5,8,9-тетразадодека-

4,8-диен-4,9-диоксид (2.48b): Получили 136 мг (58%), светло-желтая жидкость. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2986, 2939, 2877, 1552, 1468, 1425, 1385, 1375, 1335,

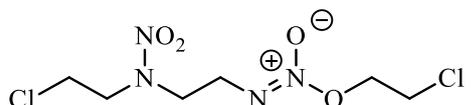
1247, 1144, 1105, 962, 940, 909. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.) (*J*, Гц): 1.31 (д, 3H, *J* = 6.3, CH₃), 3.77 (с, 2H, CH₂N⁺N), 5.21-5.12 (м, 1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 20.3, 50.7, 74.4. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃, δ, м.д.): -54.8 (N=N⁺(O⁻)). Вычислено для C₈H₁₈N₄O₄, %: C, 41.02; H, 7.75; N, 23.92. Найдено, %: C, 40.87; H, 7.93; N, 23.81.



N,N'-(2-Хлорэтил)-N,N'-этилендинитрамин (2.49a):

Получили 14 мг (5%), бесцветные кристаллы, т.пл. 85-87°C (CCl₄), *R_f* 0.75 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3028, 2976, 2951,

1563, 1524, 1464, 1425, 1345, 1330, 1292, 1271, 1172, 1074, 763. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.) (*J*, Гц): 3.84 (т, 2H, *J* = 5.6, CH₂CH₂Cl), 4.11 (т, 2H, *J* = 5.6, CH₂CH₂Cl), 4.21 (с, 2H, NCH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 40.3, 50.6, 54.7. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃, δ, м.д.): -30.2 (NO₂). Вычислено для C₆H₁₂ClN₄O₄, %: C, 26.20; H, 4.40; N, 20.37. Найдено, %: C, 26.43; H, 4.34; N, 20.34.

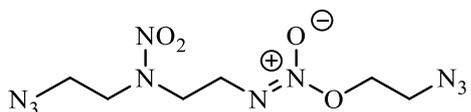


1-(2-Хлорэтоксид)-2-(2-(2-

хлорэтилнитрамино)этил)дiazен-1-оксид (2.49b):

Получили 164 мг (60%), светло-желтая жидкость, *R_f* 0.8 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 2963, 2798, 1569, 1519, 1458, 1423, 1334, 1287, 1271, 1068,

1049, 994, 913, 763, 672. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 3.74 (т, 2H, $J = 6.2$, $\text{CH}_2\text{N}^+\text{N}$), 3.83 (к, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 4.15 (т, 2H, $J = 5.9$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 4.21 (т, 2H, $J = 5.7$, NCH_2), 4.61 (т, 2H, $J = 5.7$, NCH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 39.9, 40.1, 50.9, 54.4, 69.4. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -30.8 (NO_2), -57.8 ($\text{N}=\text{N}^+(\text{O}^-)$). Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{ClN}_4\text{O}_4$, %: C, 26.20; H, 4.40; N, 20.37. Найдено, %: C, 26.17; H, 4.55; N, 20.15.



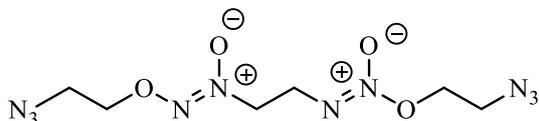
1-(2-Азидоэтокси)-2-((2-

азидоэтилнитрамино)этил)дiazен-1-оксид (2.50б):

Получили 95 мг (33%), светло-желтая жидкость. ИК

спектр, ν , cm^{-1} : 2955, 2793, 2104, 1729, 1565, 1519, 1458, 1423, 1339, 1276, 1245, 1017, 918.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 3.58 (т, 2H, $J = 4.9$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 3.71 (т, 2H, $J = 5.5$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 3.82 (т, 2H, $J = 5.6$, $\text{CH}_2\text{N}^+\text{N}$), 3.97 (т, 2H, $J = 5.6$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 4.16 (т, 2H, $J = 5.6$, NCH_2), 4.52 (т, 2H, $J = 5.0$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 21.9, 48.4, 48.7, 50.5, 50.9, 51.9, 68.5. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -30.6 (NO_2), -57.3 ($\text{N}=\text{N}^+(\text{O}^-)$), -133.9, -167.6, -306.8 (N_3). Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_{10}\text{O}_4$, %: C, 25.00; H, 4.20; N, 48.60. Найдено, %: C, 25.12; H, 4.35; N, 48.44.

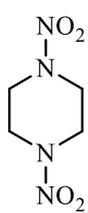


1,12-Диазидо-3,10-диокса-4,5,8,9-

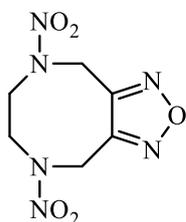
тетразадодека-4,8-диен-4,8-диоксид (2.50в):

Получили 69 мг (24%), светло-желтая жидкость. ИК

спектр, ν , cm^{-1} : 2936, 2790, 2104, 1560, 1425, 1335, 1242, 1021, 921, 698. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 3.58 (т, 2H, $J = 5.0$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 3.82 (с, 2H, $\text{CH}_2\text{N}^+\text{N}$), 4.52 (т, 2H, $J = 5.0$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 48.7, 51.1, 68.5. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -58.1 ($\text{N}=\text{N}^+(\text{O}^-)$), -133.8, -167.7, -312.5 (N_3). Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_{10}\text{O}_4$, %: C, 25.00; H, 4.20; N, 48.60. Найдено, %: C, 24.87; H, 4.07; N, 48.77.

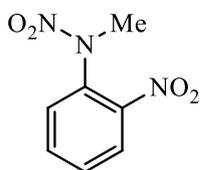


***N,N'*-Динитропиперазин (2.51а):** Получили 58 мг (33%), бесцветные кристаллы, т.пл. 203-206 $^\circ\text{C}$ (ДХЭ), R_f 0.45 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3018, 2983, 2944, 2890, 1742, 1559, 1456, 1386, 1334, 1241, 1095, 959, 766. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6 , δ , м.д.) (J , Гц): 4.07 (с, 2H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6 , δ , м.д.): 46.6. Спектр ЯМР ^{14}N (DMSO-d_6 , δ , м.д.): -26.1 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_4\text{H}_8\text{ClN}_4\text{O}_4$, %: C, 27.28; H, 4.58; N, 31.81. Найдено, %: C, 27.25; H, 4.70; N, 32.01.

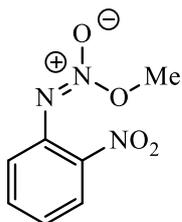


5,8-Динитро-4,5,6,7,8,9-гексагидро-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-f][1,4]дiazоцин (2.52а): Получили 46 мг (19%), бесцветные кристаллы,

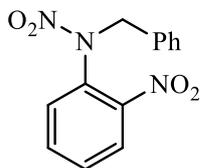
т.пл. 179-182°C (ДХЭ), R_f 0.5 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3025, 3001, 2980, 1537, 1514, 1452, 1417, 1376, 133, 1318, 1266, 1218, 1076, 1010, 953, 906. Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN , δ , м.д.) (J , Гц): 4.07 (с, 2H, CH_2CH_2), 5.26 (с, 2H, CCH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3CN , δ , м.д.): 46.5, 50.9, 149.8. Спектр ЯМР ^{14}N (CD_3CN , δ , м.д.): -32.8 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_4\text{H}_8\text{ClN}_4\text{O}_4$, %: С, 29.52; Н, 3.30; N, 34.42. Найдено, %: С, 29.68; Н, 3.05; N, 34.60.



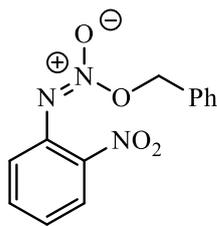
***N*-Метил-*N*,2-динитроанилин (2.53а):** Получили 138 мг (70%), светло-желтая жидкость, R_f 0.7 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3107, 3049, 2943, 2870, 2830, 1607, 1583, 1529, 1486, 1461, 1425, 1348, 1284, 1071, 957, 786, 752, 701. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 3.75 (с, 3H, CH_3), 7.49-7.47 (дд, 1H, $J = 7.9, 1.2$, Ph), 7.68-7.63 (м, 1H, Ph), 7.83-7.77 (м, 1H, Ph), 8.21-8.18 (дд, 1H, $J = 8.2, 1.3$, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 41.0, 126.1, 129.5, 130.9, 133.6, 135.3, 144.2. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -14.1 (CNO_2), -31.4 (NNO_2). Вычислено для $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$, %: С, 42.65; Н, 3.58; N, 21.31. Найдено, %: С, 42.75; Н, 3.52; N, 21.45.



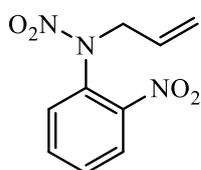
1-Метокси-2-(2-нитрофенил)дiazен-1-оксид (2.536): Получили 37 мг (19%), светло-желтая жидкость, R_f 0.75 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3105, 3015, 2955, 2928, 2865, 2107, 1605, 1551, 1529, 1348, 1280, 1192, 1003, 742. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 4.16 (с, 3H, CH_3), 7.52-7.46 (м, 2H, Ph), 7.71 (т, 1H, Ph), 8.08 (м, 1H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 58.9, 124.7, 125.2, 128.3, 133.9, 134.4, 136.7. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -14.1 (CNO_2), -53.8 ($\text{N}=\text{N}^+(\text{O}^-)$). Вычислено для $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$, %: С, 42.65; Н, 3.58; N, 21.31. Найдено, %: С, 42.53; Н, 3.64; N, 21.29.



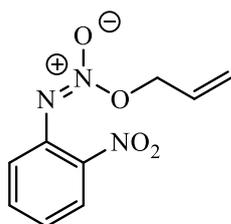
***N*-Фенил-*N*,2-динитроанилин (2.54а):** Получили 134 мг (49%), желтые кристаллы, т.пл. 85-86°C (CCl_4), R_f 0.75 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3105, 3089, 3073, 3041, 2970, 2936, 2869, 1603, 1583, 1540, 1496, 1453, 1425, 1352, 1309, 1284, 1268, 1122, 1080, 933, 758, 761, 739, 702. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 4.78 (д, 1H, $J = 15.1$, CH_2), 5.78 (д, 1H, $J = 15.1$, CH_2), 7.21-7.18 (дд, 1H, $J = 7.7, 1.8$, Ph), 7.37-7.28 (м, 3H, Ph), 7.69-7.59 (м, 2H, Ph), 8.23-8.19 (дд, 1H, $J = 7.4, 1.6$, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 57.6, 126.2, 128.7, 128.9, 130.9, 131.1, 132.5, 133.8, 134.8, 144.4. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -14.7 (CNO_2), -32.3 (NNO_2). Вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$, %: С, 57.14; Н, 4.06; N, 15.38. Найдено, %: С, 57.01; Н, 3.99; N, 15.45.



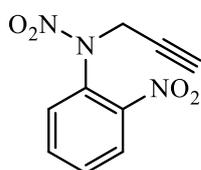
1-(Бензилокси)-2-(2-нитрофенил)дiazен-1-оксид (2.546): Получили 52 мг (19%), желтые кристаллы, т.пл. 76-77°C (CCl₄), *R_f* 0.8 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3093, 3071, 3052, 3038, 2991, 2960, 2926, 2893, 2875, 1602, 1579, 1529, 1473, 1457, 1359, 1273, 1188, 971, 950, 875. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.) (*J*, Гц): 5.54 (с, 2H, CH₂), 7.51-7.42 (м, 5H, Ph), 7.71-7.66 (м, 1H, Ph), 8.08-8.05 (дд, 1H, *J* = 7.6, 1.2, Ph). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 73.8, 124.6, 125.1, 128.2, 128.8, 129.1, 133.0, 133.8, 136.6. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃, δ , м.д.): -11.5 (CNO₂), -54.9 (N=N⁺(O⁻)). Вычислено для C₁₃H₁₁N₃O₄, %: C, 57.14; H, 4.06; N, 15.38. Найдено, %: C, 57.23; H, 4.07; N, 15.19.



N-Аллил-N,2-динитроанилин (2.55a): Получили 145 мг (65%), светло-желтая жидкость, *R_f* 0.8 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3088, 3048, 2987, 2929, 2870, 1645, 1606, 1583, 1530, 1486, 1426, 1347, 1276, 1148, 1120, 1078, 937, 910, 855. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.) (*J*, Гц): 4.40-4.33 (дд, 1H, *J* = 15.2, 6.6, CH₂CHCH₂), 4.78 (дд, 1H, *J* = 15.3, 5.4, CH₂CHCH₂), 5.34-5.28 (м, 2H, CH₂CHCH₂), 6.03-5.89 (м, 1H, CH₂CHCH₂), 7.46-7.43 (дд, 1H, *J* = 7.9, 1.5, Ph), 7.69-7.64 (м, 1H, Ph), 7.81-7.75 (м, 1H, Ph), 8.23-8.19 (дд, 1H, *J* = 8.1, 1.5, Ph). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 56.5, 120.9, 126.1, 129.7, 130.6, 130.9, 132.4, 134.8, 144.6. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃, δ , м.д.): -14.6 (CNO₂), -32.9 (NNO₂). Вычислено для C₉H₉N₃O₄, %: C, 48.43; H, 4.06; N, 18.83. Найдено, %: C, 48.32; H, 3.89; N, 19.01.

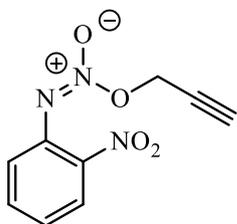


1-(Аллилокси)-2-(2-нитрофенил)дiazен-1-оксид (2.556): Получили 54 мг (24%), светло-желтая жидкость, *R_f* 0.85 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3083, 3037, 3003, 2986, 2952, 2926, 2855, 1753, 1604, 1581, 1528, 1347, 1278, 1185, 998, 963, 942, 743. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.) (*J*, Гц): 5.01 (д, 2H, *J* = 6.1, CH₂CHCH₂), 5.56-5.43 (м, 2H, CH₂CHCH₂), 6.09-5.97 (м, 1H, CH₂CHCH₂), 7.53-7.46 (м, 2H, Ph), 7.71 (т, 1H, *J* = 7.4, Ph), 8.08 (д, 1H, *J* = 8.1, Ph). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 72.6, 121.7, 124.7, 125.2, 128.3, 129.6, 133.9, 134.4, 136.7. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃, δ , м.д.): -12.5 (CNO₂), -56.2 (N=N⁺(O⁻)). Вычислено для C₉H₉N₃O₄, %: C, 48.43; H, 4.06; N, 18.83. Найдено, %: C, 48.31; H, 4.07; N, 18.96.



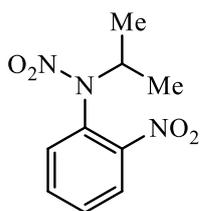
N-Пропаргил-N,2-динитроанилин (2.56a): Получили 134 мг (61%), светло-желтая жидкость, *R_f* 0.75 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3292, 3107, 3048, 2988, 2869, 2823, 2130, 1606, 1583, 1534, 1418, 1348, 1285, 1127, 1085, 913, 856, 787, 707, 686. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.) (*J*, Гц): 2.42

(т, 1H, $J = 2.5$, CH), 4.56 (д, 1H, $J = 17.9$, CH_2C), 5.26 (д, 1H, $J = 17.6$, CH_2C), 7.85-7.64 (м, 3H, Ph), 8.23-8.19 (дд, 1H, $J = 8.1$, 1.5, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 43.2, 75.2, 75.4, 126.1, 130.9, 131.5, 131.6, 134.9, 144.8. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -14.5 (CNO_2), -34.4 (NNO_2). Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$, %: С, 48.88; Н, 3.19; N, 19.00. Найдено, %: С, 49.02; Н, 2.99; N, 19.14.



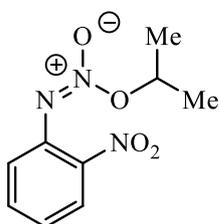
2-(2-Нитрофенил)-1-(пропаргилокси)дiazен-1-оксид (2.566):

Получили 22 мг (10%), светло-желтая жидкость, R_f 0.8 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3290, 3103, 2992, 2929, 2866, 2130, 1702, 1608, 1562, 1546, 1497, 1423, 1349, 1280, 1223, 1183, 1147, 1098, 972, 944, 785, 743, 706. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 2.64 (т, 1H, $J = 2.4$, CH), 5.10 (д, 2H, $J = 2.4$, CH_2C), 7.57-7.48 (м, 2H, Ph), 7.72-7.69 (м, 1H, Ph), 8.11-8.07 (дд, 1H, $J = 7.9$, 1.2, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 58.9, 75.4, 76.6, 124.5, 124.8, 125.2, 128.5, 133.9, 136.3. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -12.8 (CNO_2), -58.5 ($\text{N}=\text{N}^+(\text{O}^-)$). Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$, %: С, 48.88; Н, 3.19; N, 19.00. Найдено, %: С, 49.00; Н, 2.97; N, 19.07.



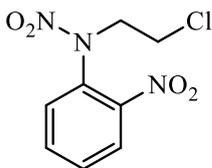
N-Изопропил-N,2-динитроанилин (2.57а):

Получили 86 мг (38%), светло-желтая жидкость, R_f 0.8 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2984, 2935, 2876, 1734, 1605, 1581, 1528, 1464, 1386, 1370, 1347, 1273, 1178, 1119, 1072, 852, 785, 744, 702. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 1.07 (д, 3H, $J = 6.9$, CH_3), 1.49 (д, 3H, $J = 6.5$, CH_3), 5.12-5.03 (м, 1H, CH), 7.39 (д, 1H, $J = 7.7$, Ph), 7.70 (т, 1H, Ph), 7.80 (т, 1H, Ph), 8.26-8.23 (д, 1H, $J = 7.0$, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 19.8, 21.4, 54.9, 126.3, 130.1, 130.9, 131.1, 134.5. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -14.4 (CNO_2), -33.0 (NNO_2). Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$, %: С, 48.00; Н, 4.92; N, 18.66. Найдено, %: С, 47.87; Н, 5.02; N, 18.55.

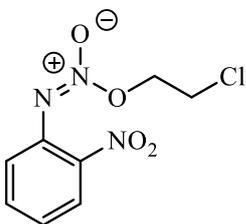


1-Изопропокси-2-(2-нитрофенил)дiazен-1-оксид (2.57б):

Получили 72 мг (32%), светло-желтая жидкость, R_f 0.85 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2988, 2938, 2875, 1605, 1580, 1530, 1474, 1449, 1373, 1349, 1277, 1191, 1102, 966, 949, 745. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 1.43 (д, 3H, $J = 6.2$, CH_3), 5.31 (м, 1H, CH), 7.49-7.44 (м, 1H, Ph), 7.72-7.67 (м, 1H, Ph), 7.80 (т, 1H, Ph), 8.09-8.06 (м, 1H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 20.4, 76.5, 124.8, 125.1, 128.0, 133.9, 136.9, 142.9. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -11.9 (CNO_2), -53.9 ($\text{N}=\text{N}^+(\text{O}^-)$). Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$, %: С, 48.00; Н, 4.92; N, 18.66. Найдено, %: С, 47.82; Н, 4.88; N, 18.65.



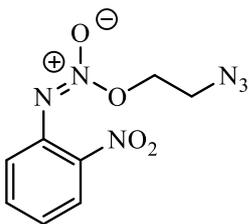
***N*-(2-Хлорэтил)-*N*,2-динитроанилин (2.58а):** Получили 61 мг (25%), светло-желтая жидкость, R_f 0.85 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3105, 3084, 2979, 2859, 2819, 1606, 1584, 1545, 1525, 1432, 1423, 1347, 1279, 1195, 1119, 1077, 944, 893, 853, 787, 757, 745, 692. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 3.98-3.79 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 4.09 (м, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 4.82 (д, 1H, $J = 4.9$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 7.87-7.71 (м, 3H, Ph), 8.27 (д, 1H, $J = 8.0$, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 40.6, 56.3, 126.4, 131.4, 133.2, 135.4, 143.9. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -14.6 (CNO_2), -32.4 (NNO_2). Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_8\text{ClN}_3\text{O}_4$, %: C, 39.12; H, 3.28; N, 14.43. Найдено, %: C, 39.24; H, 3.03; N, 14.60.



1-(2-Хлорэтокси)-2-(2-нитрофенил)дiazен-1-оксид (2.58б): Получили 51 мг (21%), светло-желтая жидкость, R_f 0.87 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2958, 2925, 2854, 1726, 1709, 1693, 1632, 1552, 1528, 1384, 1348, 1274, 1182, 740. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 3.84 (т, 2H, $J = 5.9$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 4.77 (т, 3H, $J = 5.9$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 7.51 (т, 2H, Ph), 7.73 (т, 1H, $J = 6.7$, Ph), 8.10 (д, 1H, $J = 8.0$, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 39.6, 80.7, 124.7, 125.3, 128.6, 134.1, 136.5, 142.8. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -12.4 (CNO_2), -56.5 ($\text{N}=\text{N}^+(\text{O}^-)$). Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_8\text{ClN}_3\text{O}_4$, %: C, 39.12; H, 3.28; N, 14.43. Найдено, %: C, 39.03; H, 3.35; N, 14.39.

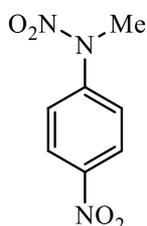


***N*-(2-Азидоэтил)-*N*,2-динитроанилин (2.59а):** Получили 76 мг (30%), светло-желтая жидкость, R_f 0.75 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3107, 3089, 3047, 2928, 2869, 2105, 1605, 1583, 1530, 1383, 1346, 1276, 1224, 1144, 1069, 969, 855, 786, 748, 700. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 3.85-3.69 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 4.02-3.94 (м, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 4.62-4.56 (м, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 7.73-7.64 (к, 2H, Ph), 7.84 (т, 1H, $J = 7.5$, Ph), 8.26 (д, 1H, $J = 8.1$, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 48.8, 53.8, 126.3, 130.9, 131.2, 133.2, 135.3, 143.9. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -14.6 (CNO_2), -32.6 (NNO_2), -134.2, -168.7, -309.3 (N_3). Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_4$, %: C, 38.10; H, 3.20; N, 33.32. Найдено, %: C, 37.91; H, 3.39; N, 33.17.

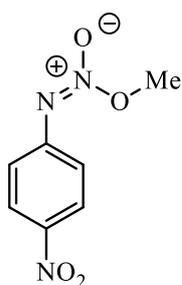


1-(2-Азидоэтокси)-2-(2-нитрофенил)дiazен-1-оксид (2.59б): Получили 43 мг (17%), светло-желтая жидкость, R_f 0.8 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3104, 3083, 3038, 2957, 2926, 2857, 2106, 1603, 1556, 1528, 1475, 1458, 1380, 1348, 1276, 1184, 1023, 945, 743. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 3.69 (т, 2H, $J = 5.0$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 4.68 (т, 3H,

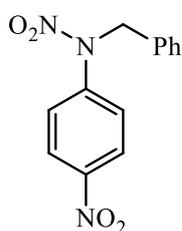
$J = 5.1$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 7.51 (т, 2H, Ph), 7.74 (т, 1H, $J = 8.0$, Ph), 8.11 (д, 1H $J = 8.0$, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 48.6, 69.9, 124.7, 125.3, 127.9, 128.5, 134.2, 136.5. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -12.6 (CNO_2), -57.7 ($\text{N}=\text{N}^+(\text{O}^-)$), -133.9, -166.4, -307.9 (N_3). Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_4$, %: С, 38.10; Н, 3.20; N, 33.32. Найдено, %: С, 37.92; Н, 3.14; N, 33.18.



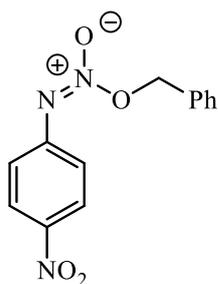
***N*-Метил-*N*,4-динитроанилин (2.60a):** Получили 152 мг (77%), желтые кристаллы, т.пл. 143-144°C (CCl_4), R_f 0.65 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3107, 3075, 3051, 2995, 1954, 1707, 1610, 1595, 1517, 1455, 1429, 1344, 1294, 1174, 1101, 866, 756, 697. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 3.79 (с, 3H, CH_3), 7.59-7.54 (м, 2H, Ph), 8.37-8.32 (м, 2H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 40.6, 124.8, 126.5, 145.3, 147.0. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -14.3 (CNO_2), -32.2 (NNO_2). Вычислено для $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$, %: С, 42.65; Н, 3.58; N, 21.31. Найдено, %: С, 42.80; Н, 3.50; N, 21.36.



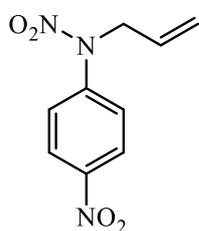
1-Метокси-2-(4-нитрофенил)дiazен-1-оксид (2.606): Получили 26 мг (13%), желтые кристаллы, т.пл. 110-111°C (CCl_4), R_f 0.7 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3120, 3086, 3046, 3030, 2960, 1589, 1553, 1529, 1510, 1423, 1350, 1331, 1315, 1270, 1190, 1152, 1119, 1106, 999, 934, 854, 751, 667. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 4.14 (с, 3H, CH_3), 7.93-7.89 (м, 2H, Ph), 8.28-8.23 (м, 2H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 57.9, 124.5, 124.7, 146.7, 146.9. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -12.2 (CNO_2), -55.5 ($\text{N}=\text{N}^+(\text{O}^-)$). Вычислено для $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$, %: С, 42.65; Н, 3.58; N, 21.31. Найдено, %: С, 42.82; Н, 3.48; N, 21.24.



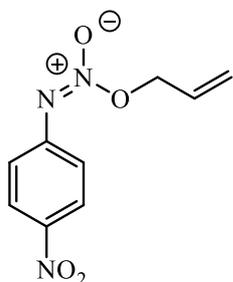
***N*-Бензил-*N*,4-динитроанилин (2.61a):** Получили 49 мг (18%), желтые кристаллы, т.пл. 64-65°C (гексан), R_f 0.75 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3112, 3085, 3060, 3029, 2985, 2947, 1610, 1597, 1521, 1493, 1452, 1438, 1378, 1340, 1291, 1272, 1221, 1204, 1111, 855. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 3.34 (с, 2H, CH_2), 7.28-7.25 (м, 2H, Ph), 7.37-7.28 (м, 3H, Ph), 7.45-7.40 (м, 2H, Ph), 8.30-8.25 (м, 2H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 57.0, 124.9, 127.8, 128.3, 128.8, 129.1, 133.7, 144.4, 147.3. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -15.2 (CNO_2), -33.5 (NNO_2). Вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$, %: С, 57.14; Н, 4.06; N, 15.38. Найдено, %: С, 57.02; Н, 3.98; N, 15.38.



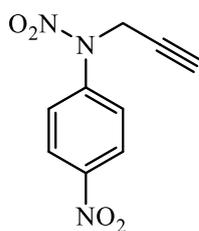
1-(Бензилокси)-2-(2-нитрофенил)дiazен-1-оксид (2.61б): Получили 177 мг (65%), желтые кристаллы, т.пл. 117-118°C (CCl₄), *R_f* 0.8 (гексан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3131, 3103, 3064, 2852, 1642, 1605, 1590, 1526, 1455, 1343, 1314, 1297, 1269, 1154, 942, 857, 839, 822. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.) (*J*, Гц): 5.52 (с, 2H, CH₂), 7.51-7.28 (м, 3H, Ph), 7.92-7.87 (м, 2H, Ph), 8.32-8.27 (м, 2H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 72.9, 124.5, 124.9, 128.8, 129.1, 129.2, 133.2, 146.8. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃, δ , м.д.): -12.4 (CNO₂), -55.9 (NNO₂). Вычислено для C₁₃H₁₁N₃O₄, %: C, 57.14; H, 4.06; N, 15.38. Найдено, %: C, 57.26; H, 3.92; N, 15.55.



N-Аллил-N,4-динитроанилин (2.62а): Получили 71 мг (32%), желтые кристаллы, т.пл. 46-48°C (CCl₄), *R_f* 0.75 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3108, 3082, 3053, 3040, 2948, 2852, 2788, 1936, 1607, 1593, 1531, 1514, 1436, 1341, 1304, 1232, 1106, 995, 940, 858, 723. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.) (*J*, Гц): 4.74 (д, 2H, *J* = 6, CH₂CHCH₂), 5.38-5.29 (м, 2H, CH₂CHCH₂), 6.04-5.91 (м, 1H, CH₂CHCH₂), 7.56-7.51 (м, 2H, Ph), 8.35-8.30 (м, 2H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 55.9, 120.7, 124.8, 127.4, 129.4, 144.4, 147.2. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃, δ , м.д.): -14.7 (CNO₂), -33.9 (NNO₂). Вычислено для C₉H₉N₃O₄, %: C, 48.43; H, 4.06; N, 18.83. Найдено, %: C, 48.45; H, 4.01; N, 18.66.

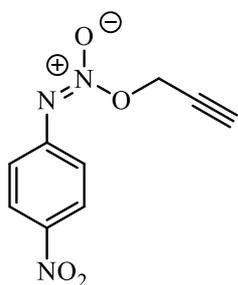


1-(Аллилокси)-2-(4-нитрофенил)дiazен-1-оксид (2.62б): Получили 60 мг (27%), светло-желтая жидкость, *R_f* 0.8 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3110, 3067, 3046, 2991, 2954, 2844, 1589, 1534, 1512, 1462, 1426, 1342, 1316, 1269, 1269, 1179, 1155, 1113, 1003, 956, 935, 860. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.) (*J*, Гц): 4.99 (д, 2H, *J* = 6.0, CH₂CHCH₂), 5.56-5.42 (м, 2H, CH₂CHCH₂), 6.06-5.95 (м, 1H, CH₂CHCH₂), 7.94-7.89 (м, 2H, Ph), 8.34-8.29 (м, 2H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 71.6, 121.7, 124.5, 124.8, 129.6, 146.7, 146.8. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃, δ , м.д.): -12.9 (CNO₂), -57.4 (N=N⁺(O⁻)). Вычислено для C₉H₉N₃O₄, %: C, 48.43; H, 4.06; N, 18.83. Найдено, %: C, 48.30; H, 3.99; N, 18.89.



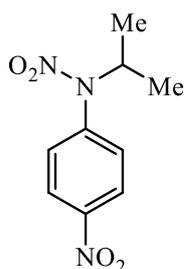
N-Пропаргил-N,4-динитроанилин (2.63а): Получили 128 мг (58%), желтые кристаллы, т.пл. 98-100°C (CCl₄), *R_f* 0.7 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3292, 3101, 3053, 2833, 2132, 1604, 1585, 1532, 1411, 1352, 1290, 1117, 1100, 907, 845, 785. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.) (*J*, Гц): 2.49 (т, 1H, *J* = 2.4, CH), 4.86 (д, 2H, *J* = 2.4, CH₂C), 7.66 (д, 2H, *J* = 9.0, Ph), 8.35

(д, 2H, $J = 9.0$, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 42.9, 75.2, 124.9, 127.6, 144.0, 147.7. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -14.2 (CNO_2), -34.7 (NNO_2). Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$, %: C, 48.88; H, 3.19; N, 19.00. Найдено, %: C, 49.05; H, 3.35; N, 18.99.



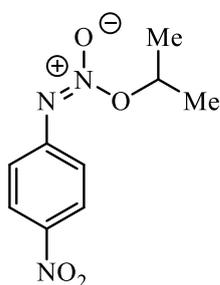
2-(4-Нитрофенил)-1-(пропаргилокси)дiazен-1-оксид (2.636):

Получили 38 мг (17%), желтые кристаллы, т.пл. 115-117°C (CCl_4), R_f 0.75 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3290, 3102, 2997, 2930, 2130, 1702, 1605, 1565, 1545, 1499, 1433, 1333, 1277, 1181, 1140, 1096, 970, 940, 785, 702. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 2.64 (т, 1H, $J = 2.4$, CH), 5.10 (д, 2H, $J = 2.4$, CH_2C), 7.57-7.48 (м, 2H, Ph), 7.72-7.69 (м, 1H, Ph), 8.11-8.07 (дд, 1H, $J = 7.9$, 1.2, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 58.0, 75.6, 76.8, 124.5, 125.0, 146.4, 146.9. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -12.8 (CNO_2), -60.6 ($\text{N}=\text{N}^+(\text{O}^-)$). Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$, %: C, 48.88; H, 3.19; N, 19.00. Найдено, %: C, 48.93; H, 3.30; N, 18.84.



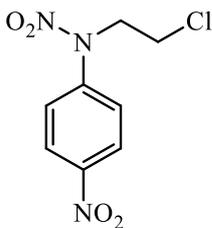
N-Изопропил-N,4-динитроанилин (2.64a):

Получили 14 мг (6%), желтые кристаллы, т.пл. 95-97°C (CCl_4), R_f 0.8 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3111, 3075, 3052, 2990, 2966, 2936, 2878, 2851, 1611, 1594, 1530, 1512, 1463, 1372, 1344, 1292, 1187, 1170, 1108, 1082, 1011, 865, 854. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 1.29 (д, 3H, $J = 6.7$, CH_3), 5.19-5.10 (м, 1H, CH), 7.44 (д, 2H, $J = 8.7$, Ph), 8.38 (д, 2H, $J = 8.7$, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 20.3, 54.1, 124.9, 127.7, 130.3, 141.5. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -14.8 (CNO_2), -31.7 (NNO_2). Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$, %: C, 48.00; H, 4.92; N, 18.66. Найдено, %: C, 47.83; H, 4.99; N, 18.57.

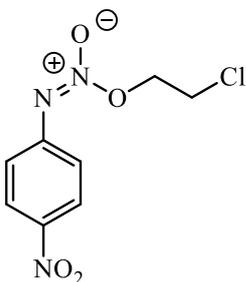


1-Изопропокси-2-(4-нитрофенил)дiazен-1-оксид (2.64b):

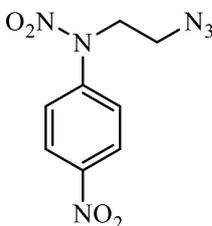
Получили 137 мг (61%), светло-желтая жидкость, R_f 0.85 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3109, 3067, 3049, 2988, 2943, 2880, 2841, 1588, 1547, 1512, 1481, 1464, 1450, 1385, 1371, 1347, 1315, 1289, 1177, 1159, 1143, 1106, 936, 917, 858. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 1.43 (д, 3H, $J = 6.3$, CH_3), 5.36-5.38 (м, 1H, CH), 7.94-7.89 (м, 2H, Ph), 8.32-8.27 (м, 2H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 20.3, 75.3, 124.4, 124.8, 146.6, 147.1. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -12.9 (CNO_2), -57.9 ($\text{N}=\text{N}^+(\text{O}^-)$). Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$, %: C, 48.00; H, 4.92; N, 18.66. Найдено, %: C, 48.12; H, 5.04; N, 18.54.



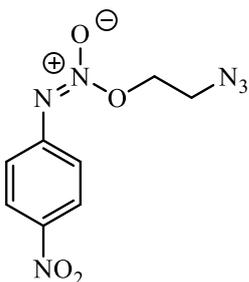
***N*-(2-Хлорэтил)-*N*,4-динитроанилин (2.65a):** Получили 123 мг (50%), желтые кристаллы, т.пл. 80-81°C (CCl₄), *R_f* 0.85 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3111, 3079, 3053, 3038, 2951, 1613, 1597, 1535, 1521, 1495, 1425, 1380, 1346, 1333, 1295, 1278, 1232, 1198, 1108, 857. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.) (*J*, Гц): 3.90 (т, 2H, *J* = 5.9, CH₂CH₂Cl), 4.45 (т, 2H, *J* = 5.9, CH₂CH₂Cl), 7.63-7.58 (м, 2H, Ph), 8.37-8.34 (м, 2H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 40.1, 55.2, 125.1, 128.0, 144.6, 147.6. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃, δ , м.д.): -14.4 (CNO₂), -33.7 (NNO₂). Вычислено для C₈H₈ClN₃O₄, %: C, 39.12; H, 3.28; N, 14.43. Найдено, %: C, 39.22; H, 3.05; N, 14.67.



1-(2-Хлорэтокси)-2-(4-нитрофенил)дiazен-1-оксид (2.656): Получили 61 мг (25%), желтые кристаллы, т.пл. 44-45°C (CCl₄), *R_f* 0.88 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3114, 3077, 3054, 2955, 2929, 2852, 1590, 1537, 1526, 1487, 1345, 1316, 1302, 1274, 1180, 937, 855. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.) (*J*, Гц): 3.82 (т, 2H, *J* = 5.8, CH₂CH₂Cl), 4.76 (т, 2H, *J* = 5.9, CH₂CH₂Cl), 7.93-7.90 (дд, 2H, *J* = 7.3, 2.2, Ph), 8.32-8.29 (дд, 2H, *J* = 7.3, 2.0, Ph). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 39.8, 69.8, 124.5, 124.9, 146.4, 146.9. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃, δ , м.д.): -14.5 (CNO₂), -60.8 (N=N⁺(O⁻)). Вычислено для C₈H₈ClN₃O₄, %: C, 39.12; H, 3.28; N, 14.43. Найдено, %: C, 39.21; H, 3.01; N, 14.20.

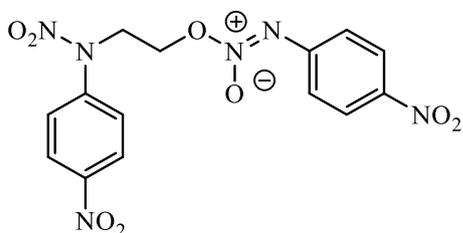


***N*-(4-Азидоэтил)-*N*,2-динитроанилин (2.66a):** Получили 93 мг (37%), светло-желтая жидкость, *R_f* 0.7 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3116, 3072, 3048, 3021, 2152, 2118, 2070, 1611, 1596, 1528, 1418, 1348, 1285, 1310, 1285, 1206, 1135, 1081, 943, 860. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.) (*J*, Гц): 3.80 (т, 2H, *J* = 5.5, CH₂CH₂N₃), 4.27 (т, 2H, *J* = 5.6, CH₂CH₂N₃), 7.61 (т, 2H, *J* = 9.0, Ph), 8.36 (д, 2H, *J* = 8.9, Ph). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м.д.): 48.3, 53.1, 125.1, 127.8, 144.6, 147.5. Спектр ЯМР ¹⁴N (CDCl₃, δ , м.д.): -14.8 (CNO₂), -33.8 (NNO₂), -134.4, -167.1 (N₃). Вычислено для C₈H₈N₆O₄, %: C, 38.10; H, 3.20; N, 33.32. Найдено, %: C, 38.15; H, 3.19; N, 33.44.

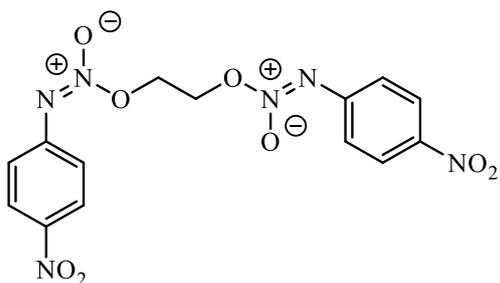


1-(2-Азидоэтокси)-2-(4-нитрофенил)дiazен-1-оксид (2.666): Получили 55 мг (22%), желтые кристаллы, т.пл. 49-50°C (CCl₄), *R_f* 0.75 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3109, 3069, 3052, 3005, 2960, 2943, 2928, 2133, 2105, 2056, 1590, 1540, 1521, 1482, 1446, 1426, 1344, 1314, 1279, 1253, 1228, 1177, 1157, 1111, 1104, 1012, 977, 930, 858. Спектр

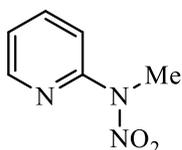
ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 3.69 (т, 2H, $J = 5.1$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 4.66 (т, 3H, $J = 5.2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 7.92 (д, 2H, $J = 9.1$, Ph), 8.31 (д, 2H, $J = 9.1$, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 48.6, 68.7, 124.5, 124.9, 146.5, 146.9. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -12.1 (CNO_2), -59.6 ($\text{N}=\text{N}^+(\text{O}^-)$), -133.9, -167.2, -312.6 (N_3). Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_4$, %: C, 38.10; H, 3.20; N, 33.32. Найдено, %: C, 38.31; H, 2.95; N, 33.41.



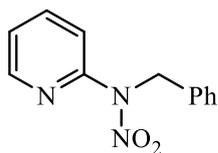
1-(2-(Нитро(4-нитрофенил)амино)этокси)-2-(4-нитрофенил)дiazен-1-оксид (2.66б): Получили 57 мг (29%), желтые кристаллы, т.пл. 134-136°C (ДХЭ), R_f 0.5 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3155, 3110, 3079, 3053, 1608, 1592, 1540, 1513, 1430, 1345, 1316, 1290, 1267, 1251, 944, 857. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6 , δ , м.д.) (J , Гц): 4.59 (с, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.87 (с, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 7.84 (д, 2H, $J = 7.8$, Ph), 8.36 (т, 2H $J = 8.1$, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6 , δ , м.д.): 51.7, 68.1, 125.2, 125.3, 129.0, 144.9, 146.8, 146.9, 147.6. Вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_8$, %: C, 42.87; H, 3.08; N, 21.42. Найдено, %: C, 42.99; H, 3.17; N, 21.27.



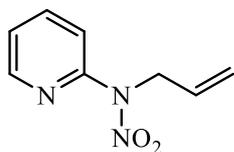
2-(4-Нитрофенил)-1-(2-((2-(4-нитрофенил)-1-окси)дiazен-1-ил)окси)этокси)дiazен-1-оксид (2.66в): Получили 57 мг (29%), оранжевые кристаллы, т.пл. 126-128°C (ДХЭ), R_f 0.6 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3118, 3086, 3049, 3020, 1588, 1544, 1515, 1479, 1444, 1344, 1330, 1313, 1268, 1152, 1007, 918, 862. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6 , δ , м.д.) (J , Гц): 4.93 (с, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 7.90-7.85 (м, 2H, Ph), 8.36-8.32 (м, 2H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6 , δ , м.д.): 68.3, 125.1, 125.2, 146.8, 146.9. Вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_8$, %: C, 42.87; H, 3.08; N, 21.42. Найдено, %: C, 42.95; H, 3.03; N, 21.55.



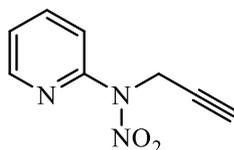
N-Метил-N-(пиридин-2-ил)нитрамин (2.68а): Получили 80 мг (52%), светло-желтая жидкость R_f 0.65 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3063, 3009, 2949, 1590, 1531, 1469, 1437, 1417, 1318, 1275, 1110, 957, 786, 755, 744, 622. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 3.77 (с, 3H, CH_3), 7.28-7.24 (м, 1H, Py), 7.61 (д, 1H, $J = 8.1$, Py), 7.85-7.79 (м, 1H, Py), 8.48 (д, 1H, $J = 4.5$, Py). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 38.2, 121.8, 123.1, 138.2, 148.5, 152.2. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -31.5 (NNO_2). Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$, %: C, 47.06; H, 4.61; N, 27.44. Найдено, %: C, 46.91; H, 4.78; N, 27.29.



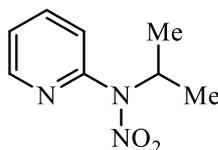
N-Бензил-N-(пиридин-2-ил)нитрамин (2.69a): Получили 128 мг (56%), светло-желтая жидкость, R_f 0.75 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3088, 3063, 3034, 3011, 2942, 1610, 1589, 1533, 1497, 1466, 1436, 1366, 1342, 1277, 1224, 1119, 1095, 1079, 933, 785, 754, 739, 700. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 5.53 (с, 2H, CH_2), 7.39-7.26 (м, 6H, Ph, Py), 7.56 (д, 1H, $J = 8.1$, Py), 7.83-7.77 (м, 1H, Py), 8.56 (д, 1H, $J = 3.7$, Py). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 54.1, 122.2, 123.1, 128.0, 128.3, 128.6, 134.9, 138.1, 148.7, 151.6. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -32.7 (NNO_2). Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$, %: C, 62.87; H, 4.84; N, 18.33. Найдено, %: C, 62.99; H, 4.66; N, 18.36.



N-Аллил-N-(пиридин-2-ил)нитрамин (2.70a): Получили 75 мг (42%), светло-желтая жидкость, R_f 0.6 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3085, 3063, 3013, 2988, 2926, 1590, 1534, 1466, 1425, 1349, 1275, 1227, 1107, 922, 932, 746. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 4.88 (д, 2H, $J = 5.7$, CH_2CHCH_2), 5.35-5.24 (м, 2H, CH_2CHCH_2), 6.05-5.92 (м, 1H, CH_2CHCH_2), 7.28 (т, 1H, Py), 7.58 (д, 1H, $J = 8.1$, Py), 7.86-7.80 (к, 1H, Py), 8.52 (д, 1H, $J = 4.1$, Py). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 53.1, 119.5, 122.1, 123.2, 130.4, 138.2, 148.7, 151.5. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -33.7 (NNO_2). Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$, %: C, 53.63; H, 5.06; N, 23.45. Найдено, %: C, 53.57; H, 5.13; N, 26.22.

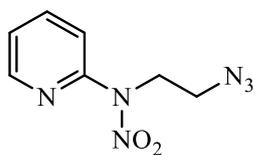


N-Пропаргил-N-(пиридин-2-ил)нитрамин (2.71a): Получили 94 мг (53%), желтые кристаллы, т.пл. 50-52°C (CHCl_3), R_f 0.65 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3291, 3063, 2990, 2928, 2855, 2127, 1590, 1539, 1590, 1539, 1465, 1439, 1417, 1358, 1280, 1224, 1117, 1095, 1053, 909, 745, 681. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 2.33 (т, 1H, $J = 2.4$, CH_2CCH), 5.06 (д, 2H, $J = 2.4$, CH_2CCH), 7.35-7.28 (м, 1H, Py), 7.58 (д, 1H, $J = 8.2$, Py), 7.90-7.84 (м, 1H, Py), 8.57-8.55 (дд, 1H, $J = 4.9, 1.1$, Py). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 40.4, 73.2, 76.3, 121.9, 123.4, 138.3, 148.7, 150.9. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -35.2 (NNO_2). Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$, %: C, 54.24; H, 3.98; N, 23.72. Найдено, %: C, 54.05; H, 4.20; N, 23.66.

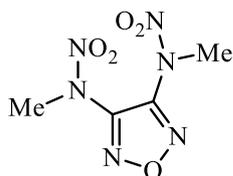


N-Изопропил-N-(пиридин-2-ил)нитрамин (2.72a): Получили 78 мг (43%), светло-желтая жидкость, R_f 0.7 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3059, 2984, 2939, 2878, 1588, 1527, 1467, 1439, 1370, 1324, 1287, 1180, 1122, 774, 761, 743. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 1.31 (д, 3H, $J = 6.7$, CH_3), 5.05-4.96 (м, 1H, CH), 7.39-7.28 (м, 2H, Py), 7.88-7.82 (м, 1H, Py), 8.60 (д, 1H, $J = 3.6$, Py). Спектр

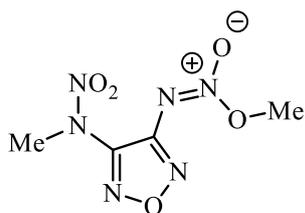
ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 19.9, 43.9, 124.4, 124.6, 138.5, 149.5, 150.2. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -30.1 (NNO_2). Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$, %: С, 53.03; Н, 6.12; N, 23.19. Найдено, %: С, 52.89; Н, 6.15; N, 22.97.



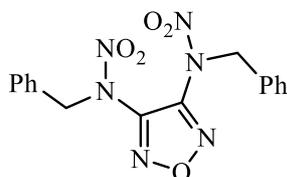
***N*-(2-Азидоэтил)-*N*-(пиридин-2-ил)нитрамин (2.73а):** Получили 56 мг (27%), светло-желтая жидкость, R_f 0.75 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3063, 3013, 2932, 2875, 2108, 1590, 1536, 1466, 1436, 1277, 1216, 1130, 1104, 972, 782, 746. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 3.74 (т, 2Н, $J = 5.9$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 4.52 (т, 2Н, $J = 5.9$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 7.33 (т, 1Н, Py), 7.66 (д, 1Н, $J = 8.1$, Py), 7.88 (т, 1Н, Py), 8.54 (д, 1Н, $J = 3.6$, Py). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 48.5, 49.8, 122.3, 123.5, 138.4, 148.8, 151.5. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -33.7 (NNO_2), -133.7, -168.2, -317.7 (N_3). Вычислено для $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_2$, %: С, 40.39; Н, 3.87; N, 40.37. Найдено, %: С, 40.15; Н, 4.07; N, 40.50.



3,4-Ди(*N*-метилнитрамино)фуразан (2.74а): Получили 183 мг (84%), желтые кристаллы, т.пл. 69-70°C (CCl_4), R_f 0.75 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3013, 2954, 2852, 1561, 1460, 1427, 1286, 1140, 1085, 1025, 960, 788, 757, 657. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 3.88 (с, 3Н, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 40.2, 149.4. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -38.9 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_5$, %: С, 22.03; Н, 2.77; N, 38.53. Найдено, %: С, 21.97; Н, 2.96; N, 38.66.

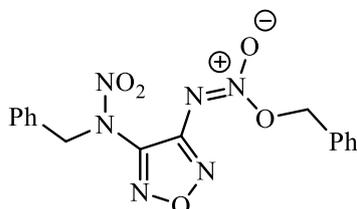


2-(4-Метилнитрамино)фуразан-3-ил)-1-(метилокси)диазен-1-оксид (2.74б): Получили 9 мг (4%), светло-желтая жидкость, R_f 0.7 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3014, 2955, 2852, 1553, 1458, 1428, 1284, 1141, 1085, 1025, 959, 942, 788, 757, 657. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 5.35 (с, 2Н, NCH_2), 3.86 (с, 3Н, NCH_3), 3.88 (с, 3Н, OCH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 40.2, 59.7, 148.9, 150.9. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -37.6 (NO_2), -49.4 ($\text{N}=\text{N}^+(\text{O}^-)$). Вычислено для $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_5$, %: С, 22.03; Н, 2.77; N, 38.53. Найдено, %: С, 22.15; Н, 2.58; N, 38.56.



3,4-Ди(*N*-бензилнитрамино)фуразан (2.75а): Получили 167 мг (45%), желтые кристаллы, т.пл. 75-76°C (CCl_4), R_f 0.75 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3111, 3092, 3067, 3039, 2952, 1553, 1496, 1455, 1425, 1539, 1282, 1232, 1024, 1095, 1066, 906, 748, 702, 672. Спектр ЯМР

^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 5.39 (с, 2H, CH_2), 7.42 (д, 3H, Ph), 7.52 (с, 2H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 57.1, 128.93, 128.98, 129.0, 132.5, 148.8. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -40.9 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_5$, %: C, 51.89; H, 3.81; N, 22.69. Найдено, %: C, 52.03; H, 3.99; N, 22.45.

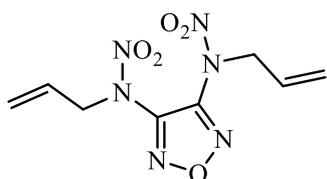


2-(4-Бензилнитрамино)фуразан-3-ил)-1-

(бензилокси)дiazен-1-оксид (2.756): Получили 59 мг (16%),

светло-желтая жидкость, R_f 0.7 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3090, 3066, 3012, 2957, 2929, 2852, 1700, 1572, 1560, 1497, 1456, 1431, 1365, 1342, 1283, 1226, 1099, 1080, 1002, 959, 918,

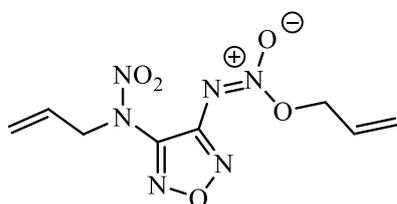
899, 737, 698. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 5.35 (с, 2H, NCH_2), 5.51 (с, 2H, OCH_2) 7.37 (д, 5H, Ph), 7.45 (с, 5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 56.9, 75.0, 128.8, 128.9, 129.3, 129.7, 131.8, 132.5, 148.5, 151.2. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -39.8 (NO_2), -51.2 ($\text{N}=\text{N}^+(\text{O}^-)$). Вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_5$, %: C, 51.89; H, 3.81; N, 22.69. Найдено, %: C, 51.83; H, 4.01; N, 22.80.



3,4-Ди(N-аллилнитрамино)фуразан (2.76a): Получили 135 мг

(50%), светло-желтая жидкость, R_f 0.7 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3092, 3027, 2992, 2943, 2850, 2109, 1883, 1646, 1573, 1517, 1430, 1347, 1279, 1250, 1081, 989, 939, 903, 787, 753, 719. Спектр

ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 4.82 (д, 2H, $J = 6.3$, CH_2CHCH_2), 5.51-5.40 (м, 2H, CH_2CHCH_2), 6.08-5.95 (м, 1H, CH_2CHCH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 55.7, 121.9, 128.2, 148.8. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -40.7 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_5$, %: C, 35.56; H, 3.73; N, 31.10. Найдено, %: C, 35.62; H, 3.58; N, 30.98.

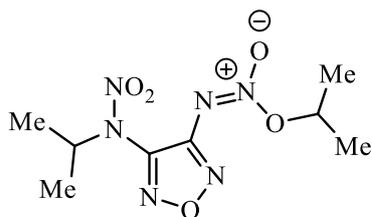


2-(4-Аллилнитрамино)фуразан-3-ил)-1-

(аллилокси)дiazен-1-оксид (2.766): Получили 59 мг

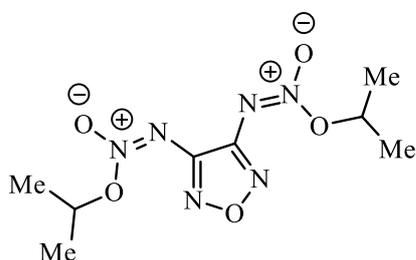
(22%), светло-желтая жидкость, R_f 0.65 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2956, 2925, 2853, 1568, 1553, 1283, 1230,

957, 931, 899. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 4.82 (д, 2H, $J = 6.1$, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$), 5.03 (д, 2H, $J = 6.1$, $\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$), 5.57-5.37 (м, 4H, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$, $\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$), 6.04-5.92 (м, 2H, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$, $\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 55.6, 73.6, 121.8, 123.0, 128.2, 128.4, 148.2, 151.2. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -39.8 (NO_2), -50.8 ($\text{N}=\text{N}^+(\text{O}^-)$). Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_5$, %: C, 35.56; H, 3.73; N, 31.10. Найдено, %: C, 35.41; H, 3.89; N, 31.24.

2-(4-Изопропилнитрамино)фуразан-3-ил)-1-

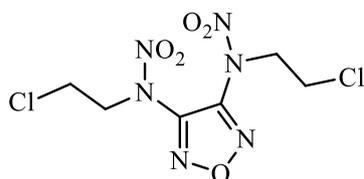
(изопропокси)дiazен-1-оксид (2.776): Получили 110 мг (40%), светло-желтая жидкость, R_f 0.75 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2991, 2942, 2882, 1543, 1498, 1466, 1392, 1375, 1323, 1287, 1240, 1182, 1142, 1123, 1101, 1027, 966, 916, 888, 756.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 1.36 (д, 2H, $J = 6.7$, NCHCH_3), 1.42 (д, 2H, $J = 6.3$, OCHCH_3), 5.13-5.07 (м, 1H, NCHCH_3), 5.38-5.30 (м, 1H, OCHCH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 19.7, 20.1, 55.3, 78.2, 146.4, 152.5. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -38.0 (NO_2), -49.7 ($\text{N}=\text{N}^+(\text{O}^-)$). Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_5$, %: C, 35.04; H, 5.15; N, 30.65. Найдено, %: C, 34.93; H, 5.21; N, 30.57.

2,2'-(Фуразан-3,4-диил)bis(1-изопропоксиdiazен-1-

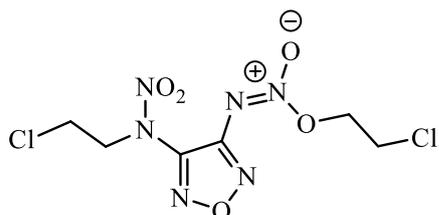
оксид (2.77v): Получили 55 мг (20%), светло-желтая жидкость, R_f 0.7 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2991, 2941, 2880, 1594, 1552, 1468, 1389, 1378, 1301, 1258, 1181, 1145, 1101, 978, 963, 910, 706. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.)

(J , Гц): 1.42 (д, 2H, $J = 6.2$, OCHCH_3), 5.39-5.30 (м, 1H, OCHCH_3). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 20.1, 77.8, 150.5. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -49.7 ($\text{N}=\text{N}^+(\text{O}^-)$). Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_5$, %: C, 35.04; H, 5.15; N, 30.65. Найдено, %: C, 35.18; H, 5.05; N, 30.70.

3,4-Ди(N-(2-хлорэтил)нитрамино)фуразан (2.78a):

Получили 128 мг (41%), бесцветные кристаллы, т.пл. 55-56°C (CCl_4), R_f 0.75 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3035, 2998, 2980, 2858, 1585, 1573, 1438, 1424, 1376, 1292, 1261, 1204, 1103,

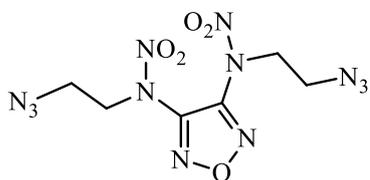
1079, 950, 751, 661. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 3.92 (т, 2H, $J = 6.8$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 4.59 (т, 2H, $J = 6.8$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 38.7, 54.2, 148.5. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -41.6 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_8\text{ClN}_6\text{O}_5$, %: C, 22.87; H, 2.57; N, 26.67. Найдено, %: C, 29.00; H, 2.63; N, 26.54.

2-(4-(2-Хлорэтил)нитрамино)фуразан-3-ил)-1-(2-

хлорэтокси)дiazен-1-оксид (2.78b): Получили 81 мг (26%), светло-желтая жидкость, R_f 0.7 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3029, 2968, 2852, 1568, 1553, 1500, 1430, 1341, 1283, 1264, 1237, 1114, 1011, 967, 896, 752, 672.

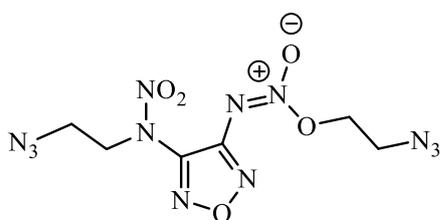
Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 3.82 (т, 2H, $J = 6.1$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 3.92 (т, 2H, $J =$

6.4, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 4.59 (т, 2H, $J = 6.3$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 4.82 (т, 2H, $J = 6.5$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 38.9, 39.5, 54.5, 71.8, 148.5, 150.9. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -40.6 (NO_2), -52.6 ($\text{N}=\text{N}^+(\text{O}^-)$). Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_8\text{ClN}_6\text{O}_5$, %: C, 22.87; H, 2.57; N, 26.67. Найдено, %: C, 22.79; H, 2.72; N, 26.84.



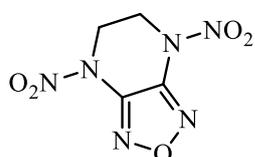
3,4-Ди(*N*-(2-азидоэтил)нитрамино)фуразан (2.79а):

Получили 128 мг (39%), светло-желтая жидкость, R_f 0.75 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3024, 2933, 2854, 2108, 1575, 1431, 1356, 1281, 1226, 1119, 1074, 1033, 962, 752. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 3.82 (т, 2H, $J = 6.1$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 4.41 (т, 2H, $J = 6.0$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 48.1, 52.3, 148.5. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -41.2 (NO_2), -134.7, -167.2 (N_3). Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_{12}\text{O}_5$, %: C, 21.96; H, 2.46; N, 51.21. Найдено, %: C, 22.07; H, 2.37; N, 51.33.



2-(4-(2-Азидоэтил)нитрамино)фуразан-3-ил)-1-(2-азидоэтоксид)дiazен-1-оксид (2.796):

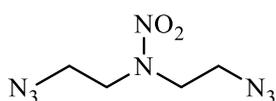
Получили 75 мг (23%), светло-желтая жидкость, R_f 0.7 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3017, 2935, 2870, 2103, 1568, 1553, 1500, 1432, 1382, 1355, 1297, 1120, 1020, 960, 913, 753. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 3.68 (т, 2H, $J = 5.1$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 3.79 (т, 2H, $J = 5.7$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 4.39 (т, 2H, $J = 5.8$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 4.70 (т, 2H, $J = 5.1$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 48.0, 48.4, 52.4, 70.9, 148.4, 150.9. Спектр ЯМР ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -40.1 (NO_2), -51.6 ($\text{N}=\text{N}^+(\text{O}^-)$), -134.4, -167.9, -311.9 (N_3). Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_{12}\text{O}_5$, %: C, 21.96; H, 2.46; N, 51.21. Найдено, %: C, 22.10; H, 2.34; N, 51.09.



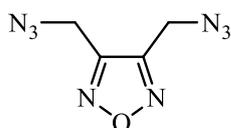
4,7-Динитро-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пирозин (2.80а):

Получили 106 мг (49%), бесцветные кристаллы, т.пл. 145-147°C (ДХЭ), R_f 0.65 (CH_2Cl_2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3031, 2966, 2874, 2830, 1626, 1579, 1571, 1454, 1418, 1375, 1305, 1274, 1239, 1118, 1082, 986, 1082, 980, 887, 851, 751. Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN , δ , м.д.) (J , Гц): 4.51 (с, 2H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3CN , δ , м.д.): 45.8, 141.9. Спектр ЯМР ^{14}N (CD_3CN , δ , м.д.): -44.4 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_5$, %: C, 22.23; H, 1.87; N, 38.89. Найдено, %: C, 22.40; H, 2.02; N, 38.76.

3.5 Синтез диазидов



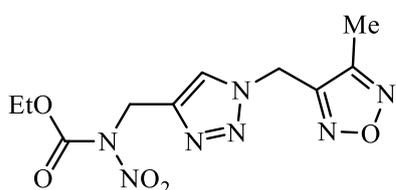
1,5-Диазидо-3-нитро-3-азапентан (2.84a): Белую суспензию динитрата N,N-диэтанолнитрамина (2.4 г, 10.00 ммоль), NaN₃ (2.6 г, 40.00 ммоль) и Bu₄N⁺Br⁻ (0.32 г, 1.00 ммоль) в 25 мл H₂O выдерживали при кипении 10 ч (контроль реакции методом ТСХ, элюент CH₂Cl₂). По окончании выдержки реакционную массу охлаждали до 20°C, экстрагировали EtOAc (3x15 мл), экстракт промывали H₂O (3x15 мл). Объединенный органический экстракт сушили над MgSO₄, растворитель отгоняли при пониженном давлении, сырец продукта очищали хроматографически на силикагеле (элюент CH₂Cl₂). Получали 1.66 г (83%) продукта в виде светло-желтой жидкости, R_f 0.7 (CH₂Cl₂). ИК спектр, ν, см⁻¹: 2944, 2873, 2105, 1523, 1513, 1448, 1421, 1386, 1274, 1037, 992, 762. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆) δ, м.д. (J, Гц): 3.71 (т, 2H, J = 5.6, NCH₂CH₂), 3.96 (т, 2H, J = 5.6, NCH₂CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆) δ, м.д.: 48.3, 52.0. Спектр ЯМР ¹⁴N (DMSO-d₆) δ, м.д.: -30.7 (NO₂), -134.3, -167.9 (N₃). Вычислено для C₄H₈N₈O₂, %: С 24.00, Н 4.03, N 55.98. Найдено, %: С 23.87, Н 4.11, N 55.05.



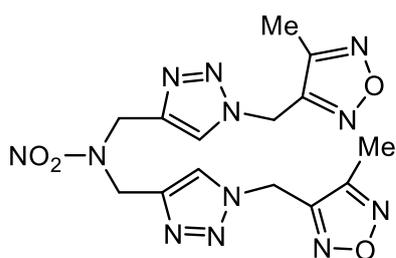
3,4-Бис(азидометил)фуразан (2.86a): К раствору 3,4-бис(бромметил)фуразана (2.56 г, 10.0 ммоль) в ацетоне (10 мл) при комнатной температуре добавляли NaN₃ (1.95 г, 30.0 ммоль). Образовавшуюся суспензию выдерживали при комнатной температуре 24 ч (контроль методом ТСХ), после чего растворитель отгоняли при пониженном давлении, остаток экстрагировали Et₂O (3x15 мл). Объединенный экстракт сушили над MgSO₄, затем концентрировали на роторном испарителе. Сырец продукта очищали хроматографией на силикагеле (элюент CCl₄). Получали 1.76 г (98%) продукта в виде светло-желтой жидкости, R_f 0.7 (CH₂Cl₂). ΔH_f^o = 781.6 кДж/моль. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2967, 2940, 2107, 1443, 1339, 1279, 1185, 1027, 890, 791. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.) (J, Гц): 4.86 (с, 2H, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 42.2, 151.1. Вычислено для C₄H₄N₈O, %: С, 26.67; Н, 2.24; N, 62.21. Найдено, %: С, 26.72; Н, 2.27; N, 62.13.

3.6 Терминальные ацетилены нитраминового ряда в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения

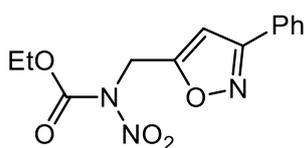
3.6.1 Реакционная способность терминальных ацетиленов нитраминового ряда в реакциях с моно-диполями



Этил ((1-((4-метилфуразан-3-ил)метил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил)метил)(нитро)карбамат (2.81a): К хорошо перемешиваемому раствору алкина **2.21** (0.3 г, 1.74 ммоль) и 3-(азидометил)-4-метилфуразана (0.24 г, 1.74 ммоль) в ДМФА (5 мл) добавляли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.02 г, 0.087 ммоль), а затем аскорбат натрия (0.03 г, 0.174 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре, затем разбавляли H_2O (50 мл) и экстрагировали смесью EtOAc/гексан 1:1 (5x40 мл). Объединенный органический экстракт промывали H_2O (15 мл), высушивали над безводным сульфатом натрия и концентрировали на роторном испарителе. Получали 0.41 г (75%) продукта в виде желтого масла. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 1.25 (т, 3H, $J = 7.1$, CH_2CH_3), 2.27 (с, 3H, CH_3), 4.32 (к, 2H, $J = 7.1$, CH_2CH_3), 5.30 (с, 2H, CH_2NNO_2), 5.95 (с, 2H, Furazan- CH_2 -Tr), 8.29 (с, 1H, CH (Triazole)). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 7.5, 13.7, 42.1, 44.4, 64.6, 124.6, 141.3, 149.8, 151.2, 151.3. ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -43.9 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_7\text{O}_5$, %: C 38.59, H 4.21, N 31.50. Найдено, %: C 38.50, H 4.23, N 31.40.

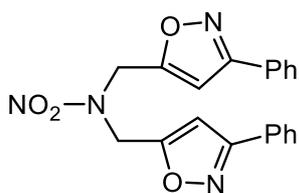


***N,N*-Бис((1-((4-метилфуразан-3-ил)метил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил)метил)нитрамид (2.81b):** Процедура такая же, как и для **2.81a**, за исключением того, что использовали 2 экв. 3-(азидометил)-4-метилфуразана и 1 экв. *N,N*-ди(пропаргил)нитрамина (**2.24**). Был получен единственный продукт с небольшим количеством примесей, которые удаляли пропусканием через колонку с силикагелем, используя MeOH/ CH_2Cl_2 1:20 в качестве элюента. Получали 0.45 г (62%) продукта в виде белого порошка, т.пл. 100-102°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3116, 3076, 3008, 2694, 2928, 1728, 1583, 1512, 1448, 1326, 1297, 1277, 1224, 1171, 1132, 1087, 1049. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (J , Гц): 2.28 (с, 3H, CH_3), 5.13 (с, 2H, CH_2NNO_2), 5.95 (с, 2H, Furazan- CH_2), 8.27 (с, 1H, CH (Triazole)). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 7.5, 42.1, 46.5, 124.9, 141.2, 151.1, 151.3. ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -30.5 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_{12}\text{O}_4$, %: C 40.39, H 3.87, N 40.37. Найдено, %: C 40.40, H 3.53, N 40.54.



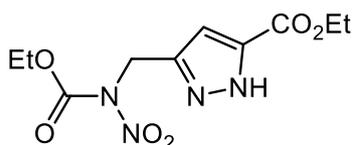
Этил нитро((3-фенилизоксазол-5-ил)метил)карбамат (2.82a):

Раствор *N*-(пропаргил)нитроэтилкарбамата **2.21** (0.2 г, 1.16 ммоль) и *N*-гидроксibenзилкарбоксимидилхлорида (0.271 г, 1.74 ммоль) в дихлорметане (10 мл) охлаждали на ледяной бане, затем в течение 1 часа добавляли триэтиламин (0.175 г, 1.74 ммоль), растворенный в дихлорметане (15 мл) так, чтобы температура не превышала 0-5°C. Реакционную смесь концентрировали на роторном испарителе и очищали хроматографически на силикагеле (элюент EtOAc/гексан 1:7). Получали 0.23 г (45%) продукта в виде желтого масла. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3135, 2987, 2361, 2341, 1777, 1745, 1583, 1471, 1444, 1421, 1410, 1375, 1329, 1292, 1254, 1235, 1180, 1156, 1069, 998, 932. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (*J*, Гц): 1.41 (т, 3H, *J* = 7.1, CH_2CH_3), 4.45 (к, 2H, *J* = 7.2, CH_2CH_3), 5.41 (с, 2H, CH_2), 6.62 (с, 1H, CH (isoxazole)), 7.46 (т, 3H, *J* = 3.1, CH (Ar)), 7.78 (к, 2H, *J* = 3.3, CH (Ar)). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 14.1, 44.0, 65.6, 101.9, 126.9, 128.5, 129.0, 130.4, 149.9, 162.8, 165.7. ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -47.6 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$, %: C 53.61, H 4.50, N 14.43. Найдено, %: C 53.57, H 4.44, N 14.32.



***N,N*-Бис((3-фенилизоксазол-5-ил)метил)нитрамид (2.826):**

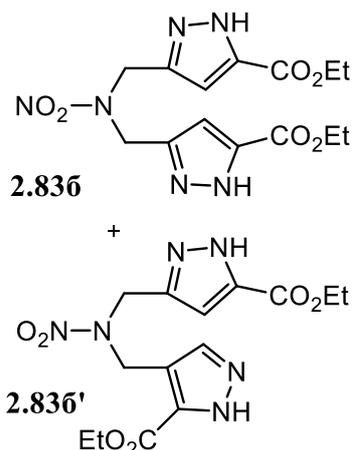
Процедура такая же, как и для **2.82a**, за исключением того, что использовали 2 экв. *N*-гидроксibenзилкарбоксимидилхлорида и 1 экв. *N,N*-ди(пропаргил)нитрамина (**2.24**). Получили 0.45 г (69%) продукта в виде белого порошка, т.пл. 148-150°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3437, 3125, 1611, 1533, 1469, 1445, 1429, 1411, 1344, 1277, 1079, 992, 940, 767, 694. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) (*J*, Гц): 5.23 (с, 2H, CH_2NNO_2), 6.71 (с, 1H, CH (isoxazole)), 7.47 (с, 1H, CH (Ar)), 7.48 (д, 2H, *J* = 2.6, CH (Ar)), 7.81 (q, 2H, *J* = 3.4, CH (Ar)). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 46.3, 102.9, 126.9, 128.3, 129.1, 130.5, 163.0, 164.9. ^{14}N (CDCl_3 , δ , м.д.): -33.6 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$, %: C 63.83, H 4.29, N 14.89. Найдено, %: C 64.19, H 4.09, N 15.00.



Метил 3-(*N*-этоксикарбонил-*N*-нитро)аминометил)-1*H*-пиразол-5-карбоксилат (2.83a):

Раствор *N*-(пропаргил)нитроэтилкарбамата **2.21** (0.3 г, 1.74 ммоль) и метилдизаоацетата (0.27 г, 2.61 ммоль) в дихлорэтане (5 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 36 часов. Реакционную смесь концентрировали на роторном испарителе и остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (EtOAc/гексан 1:3). Получали 0.37 г (79%) продукт в виде белого порошка, т.пл. 121-123°C. ИК спектр, ν ,

см⁻¹: 3522, 3199, 3004, 2960, 2880, 2703, 2493, 1767, 1713, 1633, 1579, 1470, 1452, 1090, 1017, 944, 920, 866, 784, 767. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.) (*J*, Гц): 1.39 (т, 3H, *J* = 7.1, CH₂CH₃), 3.87 (с, 3H, CH₃), 4.49 (к, 2H, *J* = 7.2, CH₂CH₃), 4.99 (с, 2H, CH₂), 6.85 (с, 1H, CH (pyrazole)), 12.48 (уш. с, 1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 13.8, 41.9, 52.2, 65.1, 110.5, 143.0, 144.9, 148.8, 161.1. ¹⁴N (CDCl₃, δ, м.д.): -27.5 (NO₂). Вычислено для C₉H₁₂N₄O₆, %: C 39.71, H 4.44, N 20.58. Найдено, %: C 39.70, H 4.37, N 20.50.



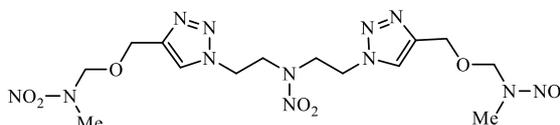
Диэтил 3,3'-((нитроазадиил)бис(метилен))бис(1H-пиразол-5-карбоксилат) (2.836) и этил 4-(((5-(этоксикарбонил)-1H-пиразол-3-ил)метил)(нитро)амино)метил)-1H-пиразол-5-карбоксилат (2.836')

Раствор *N,N*-ди(пропаргил)нитрамина (2.24) (0.2 г, 1.45 ммоль) и метилдiazоацетата (0.37 г, 3.63 ммоль) в дихлорэтане (5 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 110 ч (контроль реакции методом ТСХ). После охлаждения смеси до комнатной температуры выпавший белый осадок собирали фильтрованием и промывали CHCl₃ (10 мл). Получали 0.26 г (49%) продукта в виде смеси изомеров 10b и 10b', т.пл. 180-184°C.

Для **2.836**: ИК спектр, ν, см⁻¹: 3252 (уш), 3138, 3117, 2994, 2973, 2956, 2858, 1720, 1523, 1467, 1411, 1361, 1289, 1273, 1252, 1170, 1005. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.) (*J*, Гц): 3.77 (с, 3H, CH₃), 5.02 (с, 2H, CH₂NNO₂), 6.66 (д, 2H, *J* = 15, CH (Pyrazole)), 13.64 (с, 1H, NH (Pyrazole)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 46.2, 51.5, 107.2, 133.9, 143.1, 159.3. ¹⁴N (CDCl₃, δ, м.д.): -28.9 (NO₂). Вычислено для C₁₄H₁₈N₆O₆, %: C 45.90, H 4.95, N 22.94. Найдено, %: C 45.84, H 5.01, N 22.96.

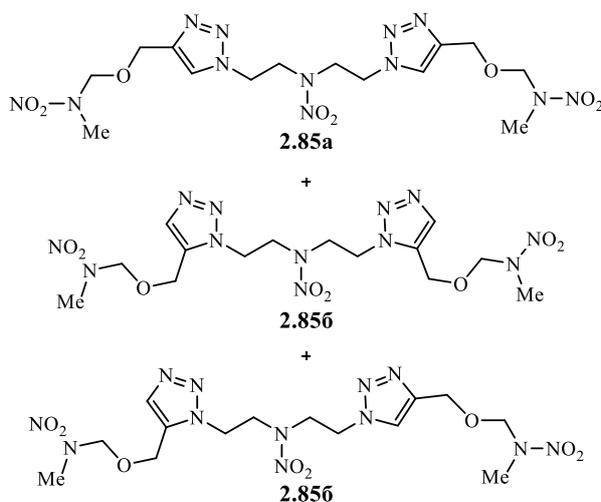
Для **2.836'**: Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.) (*J*, Гц): 3.82 (с, 3H, CH₃), 5.07 (с, 2H, CH₂NNO₂), 6.76 (д, 2H, *J* = 8.8, CH (Pyrazole)), 14.02 (д, 1H, *J* = 22.4, NH (Pyrazole)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 48.6, 48.8, 52.1, 108.0, 138.2, 146.7, 146.9, 162.3.

***N,N*-Бис(2-(4-((*N*'-метил)нитрамино)метокси)метил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил)этил)нитрамид (2.85a):**



К раствору диазида **2.84** (0.2 г, 1.0 ммоль) и пропаргилового эфира **2.19a** (0.288 г, 2.0 ммоль) в ДМФА (5 мл) добавляли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.013 г, 0.05 ммоль), затем аскорбат натрия (0.019 г, 0.1 ммоль) в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 6 ч (контроль методом ТСХ по убыванию пятен исходных соединений), затем разбавляли H_2O (50 мл) и экстрагировали CH_2Cl_2 (5×20 мл). Объединенные органические экстракты промывали H_2O (5×20 мл), сушили над MgSO_4 , концентрировали на роторном испарителе и сырец продукта перекристаллизовывали из дихлорэтана (ДХЭ). Получали 0.17 (70%) продукта в виде белого порошка, т.пл. 106–108°C, R_f 0.15 (MeCN:CCl₄ 1:3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3151, 3019, 2969, 1508, 1470, 1435, 1323, 1239, 1139, 1076, 1039, 998, 901, 823, 776. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 , δ , м.д.) (J , Гц): 3.36 (с, 3H, CH_3), 4.01 (т, 2H, $J = 5.8$, NCH_2CH_2), 4.60 (т, 2H, $J = 5.8$, NCH_2CH_2), 4.66 (с, 2H, OCH_2) 5.21 (с, 2H, NCH_2O), 8.16 (с, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 38.4, 46.5, 51.7, 62.5, 80.0, 125.2, 143.9. ^{14}N (DMSO- d_6 , δ , м.д.): -27.8 (NO_2). Вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_{12}\text{O}_8$, %: C, 34.43; H, 4.95; N, 34.41. Найдено, %: C, 34.50; H, 4.98; N, 34.37.

Смесь изомеров **2.85a-в** (реакция без катализатора).

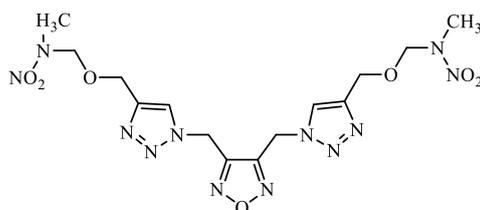


Раствор диазида **2.84** (0.2 г, 1.0 ммоль) и пропаргилового эфира **2.19a** (0.288 г, 2.0 ммоль) в ДХЭ (5 мл) нагревали с обратным холодильником до тех пор, пока анализ ТСХ (MeCN:CCl₄ 1:3) не показал полное израсходование исходных веществ (47 ч). Затем ДХЭ отгоняли в вакууме, а остаток очищали хроматографически (силикагель, CHCl_3). Получали бесцветный маслянистый продукт - неделимую смесь изомеров **2.85a-в** с выходом 42%. Соотношение изомеров определяли с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии (остается неизменным для очищенного и неочищенного продуктов).

Изомер 2.85б: Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 , δ , м.д.) (J , Гц): 3.37 (с, 3H, CH_3), 3.92 (т, 2H, $J = 5.9$, NCH_2CH_2), 4.58-4.60 (м, 2H, NCH_2CH_2), 4.76 (с, 2H, OCH_2) 5.20 (с, 2H, NCH_2O), 7.76 (с, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 38.1, 44.1, 51.2, 58.5, 79.9, 133.9, 143.4. ^{14}N (DMSO- d_6 , δ , м.д.): -27.9 (уш. с. NO_2).

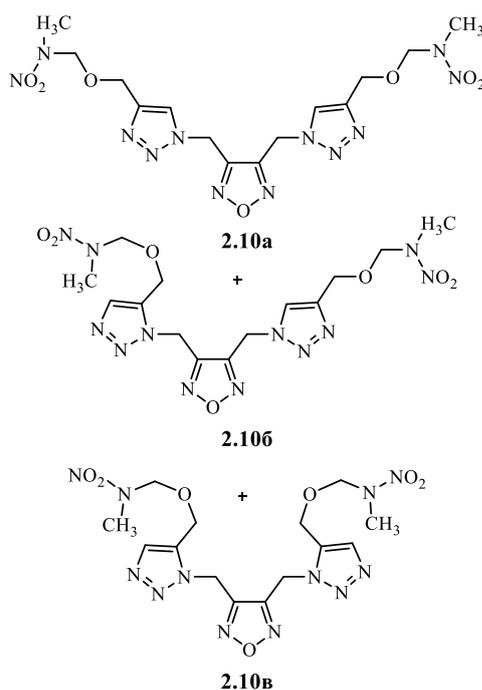
Изомер 2.85в: Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 , δ , м.д.) (J , Гц): 3.36 (с, 3H, CH_3), 3.37 (с, 3H, CH_3), 3.96 (т, 2H, $J = 5.9$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{-Het}^{1,4}, \text{Het}^{1,5}$), 4.00 (т, 2H, $J = 5.9$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{-Het}^{1,4}$), 4.58-4.60 (м, 2H, NCH_2CH_2), 4.65 (с, 2H, $\text{OCH}_2\text{-Het}^{1,4}$), 4.75 (с, 2H, $\text{OCH}_2\text{-Het}^{1,4}, \text{Het}^{1,5}$), 5.20 (с, 2H, $\text{NCH}_2\text{O-Het}^{1,5}$), 5.22 (с, 2H, $\text{NCH}_2\text{O-Het}^{1,4}$), 7.76 (с, 1H, $\text{CH-Het}^{1,5}$), 8.15 (с, 1H, $\text{CH-Het}^{1,4}$). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 38.0, 38.1, 44.1, 46.1, 50.9, 51.2, 58.5, 62.0, 79.6, 79.9, 124.8, 133.6, 143.4. ^{14}N (DMSO- d_6 , δ , м.д.): -27.9 (уш. с. NO_2).

3,4-Бис((4-(2-метокси-2-нитро-2-азапропан)-1H-1,2,3-триазол-1-ил)метил)фуразан (2.87а):



К раствору диазида **2.86** (0.18 г, 1.0 ммоль) и пропаргилового эфира **2.19а** (0.288 г, 2.0 ммоль) в ДМФА (5 мл) добавляли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.013 г, 0.05 ммоль), а затем аскорбат натрия (0.019 г, 0.10 ммоль) в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 6 ч (контроль методом ТСХ по убыванию пятен исходных соединений), затем разбавляли H_2O (50 мл) и экстрагировали CH_2Cl_2 (5×20 мл). Объединенные органические слои фильтровали сушили над MgSO_4 , концентрировали на роторном испарителе и перекристаллизовывали из дихлорэтана. Получали 0.323 г (69%) продукта в виде белого порошка, т.пл. 117-119°C. R_f 0.25 (MeCN: CCl_4 1:3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3141, 3101, 2975, 2953, 1537, 1519, 1475, 1430, 1318, 1293, 1252, 1311, 1106, 1073, 1056, 1000, 938, 800. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 , δ , м.д.) (J , Гц): 3.37 (с, 3H, CH_3), 4.68 (с, 2H, OCH_2), 5.24 (с, 2H, NCH_2O), 6.01 (с, 2H, $\text{Het-CH}_2\text{-Het}'$), 8.26 (с, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 37.4, 41.5, 61.5, 79.2, 124.6, 143.2, 150.3. Вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_{12}\text{O}_7$, %: C, 35.90; H, 4.30; N, 35.89. Найдено, %: C, 36.01; H, 4.24; N, 35.77.

Смесь изомеров 2.87а-в (реакция без катализатора).



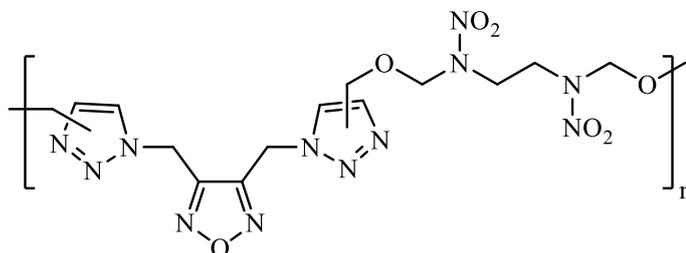
К раствору диазида **2.86** (0.18 г, 1.0 ммоль) и пропаргилового эфира **2.19а** (0.288 г, 2.0 ммоль) в ДХЭ (5 мл) нагревали с обратным холодильником до тех пор, пока ТСХ-анализ (гексан/EtOAc, 3:2) не показал полного расходования исходных веществ (90 ч). Затем ДХЭ отгоняли в вакууме, а сырец продукта очищали хроматографически (элюент CHCl_3). Получали продукт (бесцветное масло) с выходом 65% в виде неразделимой смеси изомеров **2.87а-в**. Соотношение изомеров определяли с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии (остается неизменным для очищенного и неочищенного продуктов).

Изомер 2.87б: Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6 , δ , м.д.) (J , Гц): 3.37 (с, 3H, CH_3), 4.81 (с, 2H, OCH_2), 5.18 (с, 2H, NCH_2O), 5.94 (с, 2H, $\text{Het}^{1,5}\text{-CH}_2\text{-Het}'$), 7.83 (с, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6 , δ , м.д.): 38.0, 40.8, 58.7, 79.8, 134.1, 143.7, 150.6.

Изомер 2.87в: Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6 , δ , м.д.) (J , Гц): 3.37 (с, 3H, CH_3), 4.69 (с, 2H, OCH_2), 4.82 (с, 2H, OCH_2), 5.18 (с, 2H, NCH_2O), 5.25 (с, 2H, NCH_2O), 5.97 (с, 2H, $\text{Het}^{1,5}\text{-CH}_2\text{-Het}'$), 5.98 (с, 2H, $\text{Het}^{1,4}\text{-CH}_2\text{-Het}'$), 7.83 (с, 1H, CH), 8.24 (с, 1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6 , δ , м.д.): 37.9, 40.8, 42.2, 58.7, 62.1, 79.8, 125.2, 134.0, 143.7, 150.6, 150.8.

3.6.2 Нитраминаы, включающие два пропаргильных фрагмента, в реакциях полимеризации

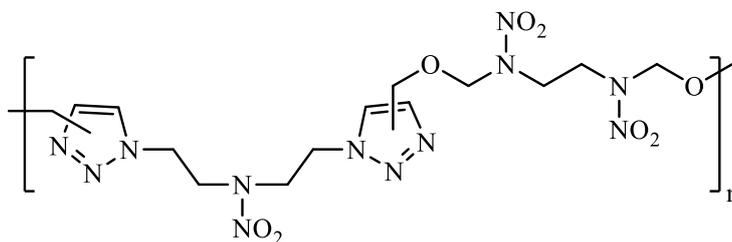
Синтез полимера 2.88:



В стакан объемом 50 мл, погруженный в водяную баню, помещали диазид **2.86** (10 г, 55.56 ммоль). После нагревания диазида до 45–50°C порциями добавляли диацетилен **2.19e** (15.9 г, 55.56 ммоль), поддерживая такую же температуру. Маслянистую реакционную смесь затем перемешивали при температуре 50°C в течение ночи, после чего переносили в тефлоновую форму и выдерживали при температуре 80°C в термостате при пониженном давлении в течение 37 часов. Реакционной смеси давали остыть до температуры окружающей среды. Полученный полимер **2.88**, представляющий собой прозрачный пластик светло-желтого цвета, был использован в последующих исследованиях без дополнительной очистки. Аналитическую пробу готовили двукратным осаждением из раствора ДМСО метанолом, после чего осадок фильтровали, промывали метанолом и сушили в вакууме в течение суток при температуре 60°C, получив бесцветный порошок (89%).

$\rho = 1.479 \text{ г/см}^3$, $\Delta H_f^\circ = + 1400 \text{ кДж/моль}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3293, 3144, 2963, 2113, 1528, 1461, 1437, 1290, 1270, 1111, 1069, 1025, 981. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 , δ , м.д.) (J , Гц): 3.52 (т, 1H, $J = 2.5$, CCH), 4.09 (с, 2H, 1,4-triazole- $\text{N}(\text{NO})_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.11 (с, 2H, $\text{N}(\text{NO})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Het}^{1,5}$), 4.27 (с, 2H, CH_2CCH), 4.68 (с, 2H, $\text{OCH}_2\text{-Het}^{1,5}$), 4.81 (с, 2H, $\text{OCH}_2\text{-Het}^{1,4}$), 5.19 (с, 2H, $\text{N}(\text{NO})_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{-Het}^{1,5}$), 5.24 (с, 2H, $\text{N}(\text{NO})_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{-Het}^{1,4}$), 5.93 (с, 2H, $\text{Het}^{1,5}\text{-CH}_2\text{-furanan-CH}_2\text{-Het}^{1,5}$), 5.96 (с, 2H, $\text{Het}^{1,4}\text{-CH}_2\text{-furanan-CH}_2\text{-Het}^{1,5}$), 5.97 (с, 2H, $\text{Het}^{1,4}\text{-CH}_2\text{-furanan-CH}_2\text{-Het}^{1,5}$), 6.01 (с, 2H, $\text{Het}^{1,4}\text{-CH}_2\text{-furanan-CH}_2\text{-Het}^{1,4}$), 7.80 (с, 1H, $\text{Het}^{1,5}\text{-CH}$), 8.22 (с, 1H, $(\text{Het}^{1,4}\text{-CH})\text{-CH}_2\text{-furanan-CH}_2\text{-(Het}^{1,5}\text{-CH)}$), 8.24 (с, 1H, $\text{Het}^{1,4}\text{-CH}$). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 42.5, 42.6, 48.4, 56.9, 59.1, 62.5, 78.1, 79.6, 125.6, 134.5, 144.1, 150.9, 151.3. Вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_{12}\text{O}_7$, %: C, 36.06; H, 3.89; N, 36.04. Найдено, %: C, 36.12; H, 3.92; N, 35.99.

Синтез полимера 2.86а:



В стакан объемом 50 мл, погруженный в водяную баню, помещали диазид **2.84** (20 г, 0.1 моль). После нагревания диазида до 45-50°C порциями (20% в час) добавляли диацетилен **2.19e** (28.6 г, 0.1 моль), поддерживая такую же температуру. Маслянистую реакционную смесь затем перемешивали еще 4 часа при 50°C. Реакционную смесь затем переносили в тефлоновую форму и выдерживали в термостате при пониженном давлении при 60°C в течение 7 ч, затем при 70°C в течение 7 ч и, наконец, при 80°C в течение 74 ч. Реакционной смеси давали остыть до температуры окружающей среды. Полученный полимер **2.89**, представляющий собой прозрачный пластик светло-желтого цвета, был использован в последующих исследованиях без дополнительной очистки. Аналитическую пробу готовили двукратным осаждением из раствора ДМСО с метанолом, после чего осадок фильтровали, промывали метанолом и сушили в вакууме в течение суток при 60°C, получая полимер **2.89** в виде бесцветного порошка (93%).

$\rho = 1.484 \text{ г/см}^3$, $\Delta H_f^\circ = + 636 \text{ кДж/моль}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3467, 3142, 2957, 2110, 1631, 1534, 1461, 1272, 1051, 1012, 926, 761. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 , δ , м.д.) (J , Гц): 3.51 (т, 1H, $J = 2.4$, CCH), 3.92-4.02 (м, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{-Het}^{1,4}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{-Het}^{1,5}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{-Het}^{1,4,\text{Het}^{1,5}}$), 4.09 (с, 2H, $\text{Het}^{1,4}\text{-NCH}_2\text{CH}_2\text{N-Het}^{1,4}$), 4.10 (с, 2H, $\text{Het}^{1,4}\text{-NCH}_2\text{CH}_2\text{N-Het}^{1,5}$), 4.11 (с, 2H, $\text{Het}^{1,5}\text{-NCH}_2\text{CH}_2\text{N-Het}^{1,5}$), 4.27 (т, $\text{Het}^{1,4}\text{-CH}_2\text{C}$, $\text{Het}^{1,5}\text{-CH}_2\text{C}$), 4.56-4.62 (м, 2H, NCH_2CH_2), 4.65 (с, 2H, $\text{OCH}_2\text{-Het}^{1,4}$), 4.76 (с, 2H, $\text{OCH}_2\text{-Het}^{1,5}$), 5.21 (с, 2H, $\text{NCH}_2\text{O-Het}^{1,5}$), 5.22 (с, 2H, $\text{NCH}_2\text{O-Het}^{1,4,5}$), 7.73 (с, 1H, $\text{CH-Het}^{1,5}$), 8.13 (с, 1H, $\text{CH-Het}^{1,4}$). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 44.5, 46.5, 48.4, 51.3, 51.6, 56.9, 59.0, 62.5, 78.1, 79.1, 79.4, 79.9, 125.2, 134.0, 134.4, 143.8. УФ спектр, (EtOH) λ_{max} 237 нм. Вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_{12}\text{O}_8$, %: C, 34.57; H, 4.56; N, 34.56. Найдено, %: C, 34.66; H, 4.60; N, 34.49.

ВЫВОДЫ

1. Проведено систематическое исследование, направленное на разработку эффективных общих методов синтеза терминальных ацетиленов нитраминового ряда. Синтезированы терминальные алкины нитраминового ряда различного строения и изучена их реакционная способность.
2. Впервые получена серия *бис*(пропаргил)нитраминов - перспективных мономеров для конструирования энергоемких полимеров. Впервые синтезированы перспективные энергоемкие полимеры – нитраминополимеры, включающие 1,2,3-триазольные циклы в полимерную цепь, полученные сополимеризацией диалкинов с диазидами, включающими эксплозофорные группы.
3. Разработан эффективный каталитический метод синтеза *N*-(хлорметил)нитраминов из доступных субстратов – *N*-(метилол)нитраминов, их ацетатов и первичных нитраминов.
4. Разработан метод синтеза пропаргильных эфиров *N*-(метилол)нитраминов из *N*-(хлорметил)нитраминов и пропаргильного спирта.
5. Впервые показано, что первичные алкил-, арил- и гетарилнитрамины алкилируются первичными и вторичными спиртами по реакции Мицунобу.
6. Разработаны два метода синтеза *N*-(пропаргил)нитраминов – алкилированием анионов первичных нитраминов пропаргилирующими реагентами и по реакции Мицунобу.
7. Проведено комплексное исследование физико-химических, спектральных и специальных свойств синтезированных мономеров и полимеров.

Список литературы

1. Rosher R. Патент US 3873579, 1975.
2. Flanagan J. E., Hills W., Frankel M. B., Patent US 4085123, 1978.
3. Witucki E.F. and Frankel M.B. Synthesis of Novel Energetic Aliphatic Compounds // J. Chem. Eng. Data – 1979. – Т. 24. – №. 3. – С. 247-249.
4. Cason-Smith D.M. Патент US 5243075, 1992.
5. Flanagan J. E., Hills W., Gray J.C. Патент EP0608488A1, 1993.
6. Klapötke T.M., Krumm B., Steemann F.X. Preparation, Characterization, and Sensitivity Data of Some Azidomethyl Nitramines // Propellants Explos. Pyrotech. – 2009. – Т. 34. – №. 1. – С. 13-23.
7. Liu Y., Wang W., Li D., Gao F., Wang Y. The research progress of the azidonitramine plasticizers: synthesis, properties and applications // FirePhysChem. – 2024. – Т. 4. – №. 1. – С. 10-20.
8. Гареев Г. А., Кириллова Л. П., Шульгина В. М., Бузилова С. Р., Вологодина Л. П., Верещагин Л. И. Взаимодействие некоторых производных 2-нитро-2-азапропанола с азолами // Ж. Орг. Хим. – 1988. – Т. 14. – №. 10. – С. 2221-2226.
9. Fischer N., Karaghiosoff K., Klapötke T.M., Stierstorfer. J. New Energetic Materials featuring Tetrazoles and Nitramines – Synthesis, Characterization and Properties // Z. Anorgan. Allgem. Chem. – 2010. – Т. 636. – №. 5. – С. 735-749.
10. Kettner M.A, Klapötke T.M. New Energetic Polynitrotetrazoles // Chem. Eur. J. – 2015. – Т. 21. – №. 9. – С. 3755-3765.
11. Khakimov D.V., Fershtat L.L., Pivina T.S., and Makhova N.N. Nitrodiaziridines: Unattainable yet, but Desired Energetic Materials // J. Phys. Chem. A – 2021. – Т. 125. – №. 18. – С. 3920-3927.
12. Bottaro J.C., Schmitt R.J., Petrie M.A., Penwell P.E. Патент US 6255512, 2001.
13. Highsmith T.K., Hanks J.M., Velarde S.P., Bottaro J.C. Патент WO 02060881 A1, 2002.

14. Zhang J., He J., Parrish D.A., Shreeve J.M. Nitramines with Varying Sensitivities: Functionalized Dipyrazolyl-N-nitromethanamines as Energetic Materials // *Chem. Eur. J.* – 2013. – Т. 19. – №. 27. – С. 8929-8936.
15. Klapötke T.M., Penger A., Pflüger C., Stierstorfer J. Suc'eska M. Advanced Open-Chain Nitramines as Energetic Materials: Heterocyclic-Substituted 1,3-Dichloro-2-nitrazapropane // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – Т. 2013. – №. 26. – С. 4667-4678.
16. Highsmith T.K., Hanks J.M., Velarde S.P., Bottaro J.C. Патент US 6603018 B2, 2003.
17. Witucki E.F., Wilson E.R., Flanagan J.E., Frankel M.B. Synthesis of Novel Energetic Compounds // *J. Chem. Eng. Data* – 1983. – Т. 28. – №. 2. – С. 285-286.
18. Benson M., Kim S. Патент KR 2386460 B1, 2022.
19. Sammons G.D. Патент US 3151164, 1964.
20. Comfort T.F., Legare R.J., Rosher R. Патент US 3896865, 1975.
21. Ившин В. П., Яшукова О. А., Шляпочников В. А., Тартаковский В. А. Производные нитроаминометанолов // *Ж. Орг. Хим.* – 1983. – Т. 19. – №. 10. – С. 2220-2022.
22. Тишко И.А., Ищенко М.А., Николаев В.Д. Алифатические нитрамины I. Исследование стабильных карбениевых ионов в сверкислых средах // *Ж. Орг. Хим.* – 1995. – Т. 31. – №. 8. – С. 1126-1127.
23. Тишко И.А., Ищенко М.А., Николаев В.Д. Алифатические нитрамины II. Исследование стабильных карбениевых ионов в сверкислых средах // *Ж. Орг. Хим.* – 1995. – Т. 31. – №. 8. – С. 1128-1130.
24. Majer J., Denkstein J. Synthesen auf dem Gebiet der Nitramine III. N-Chlormethylnitramine // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1966. – Т. 31. – №. 6. – С. 2547-2557.
25. Unterhalt B., Thamer D. Nitramine; II. Die Reaktion von Nitraminen mit α -Halogen-athern // *Synthesis* – 1973. – Т. 1973. – №. 5. – С. 302-303.
26. Спиридонов А.И., Устюжаников И.А. Патент SU 407884 A1, 1973.

27. Фридман А. Л., Коньшина Л. О., Петухов С. А. *N*-Галоген-*N*-нитраминаы V. Хлорметилирование первичных нитраминоов и их производных // Ж. Орг. Хим. – 1975. – Т. 11. – №. 6. – С. 1187-1190.
28. Апасов Е. Т., Калинин А. Е., Лоффе С. Л., Тартаковский Е. Исследование алкилирующей способности силильных производных нитроспиртов // Изв. АН, Сер. хим. – 1993. – Т. 42. – №. 7. – С. 1319-1320.
29. Aas B., Kettner M.A., Klapötke T.M., Suc'eska M., Zoller C. Asymmetric Carbamate Derivatives Containing Secondary Nitramine, 2,2,2-Trinitroethyl, and 2-Fluoro-2,2-dinitroethyl Moieties // Eur. J. Inorg. Chem. – 2013. – Т. 2013. – №. 35. – С. 6028-6036.
30. Гафаров А. Н., Закирова Г. Т., Новиков С. С., Ермолаева В. А., Воробьева В. В. Винилнитраминаы // Ж. Орг. Хим. – 1973. – Т. 9 – №. 1. – С. 46-51.
31. Лукьянов О. А., Мельникова Т. Г., Каширская Е. Г. *N*-Галоидметилзамещенные *N*-нитраמידы угольной и сульфокислот // Изв. АН СССР, Сер. хим. – 1981. – С. 1414-1415.
32. Il'yasov S.G., Danilova E.O. Preparation of 1,3-Diazido-2-Nitro-2-Azapropene from Urea // Propellants Explos. Pyrotech. – 2012. – Т. 37. – №. 4. – С. 427-431.
33. Altenburg T., Klapötke T.M., Penger A., Stierstorfer J. Two Outstanding Explosives Based on 1,2-Dinitroguanidine: Ammoniumdinitroguanidine and 1,7-Diamino-1,7-dinitrimino-2,4,6-trinitro-2,4,6-triazaheptane // Z. Anorgan. Allgem. Chem. – 2010. – Т. 636. – №. 3-4. – С. 463-471.
34. Ившин В. П., Комелин М. С., Белик Н. П. Производные нитраминометилолов // Ж. Орг. Хим. – 1980. – Т. 16. – №. 6. – С. 1166-1170.
35. Марченко Г.А., Пунегова Л.Н., Шитова Т.С., Романько Н.А., Егорова Л.С., Каргин Ю.М. Синтез и исследование реакций производных *N*-ацетоксиметилнитраминоов // Ж. Орг. Хим. – 1986. – Т. 22. – №. 1. – С. 40-45.
36. Еременко Л. Т., Гафуров Р. Г., Корепин А. Г. Синтез полинитроазаалканолов и некоторых их производных // Изв. АН СССР, Сер. хим. – 1970. – С. 445-447.
37. Unterhalt B., Leiblein F. Nitramine, II. Mitt. Umsetzungen mit Chlormethyl-alkylnitraminen // Arch. Pharm. – 1978. – Т. 311. – №. 10. – С. 879-884.

38. Ившин В.П., Комелин М.С., Белик Н.П. Присоединение дигалогенокарбенов к винилнитраминам // Ж. Орг. Хим. – 1980. – Т. 16. – №. 5. – С. 980-984.
39. Липилин Д. Л., Шереметев А. Б. 3-(Нитрамино)акрилаты: синтез и реакционная способность // Изв. АН, Сер. хим. – 2022. – №. 9. – С. 2006-2011.
40. Еременко Л. Т., Гафуров Р. Г., Корепин А. Г. Реакции *N*-метилонитраминов в кислых средах // Изв. АН СССР, Сер. хим. – 1974. – С. 474-477.
41. Лукьянов О. А., Онищенко А. А., Похвиснева Г. В., Тартаковский В. А. Алкилирование солей амидов и смешанных имидов арилсульфо-, азотной и угольной кислот α , α' -дихлорэфирами этиленгликоля // Изв. АН СССР, Сер. хим. – 1979. – №. 7. – С. 1615-1617.
42. Ившин В. П., Фридман А. Л. К вопросу о синтезе *N*-(хлорметил)нитраминов // Ж. Орг. Хим. – 1969. – Т. 5. – №. 9. – С. 1705.
43. Reed R. Jr. Tetramethylenetrinitramine Trifluoroacetates // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – Т. 78. – №. 4. – С. 801-804.
44. Зюзин И. Н., Головина Н. И., Федоров Б. С., Шилов Г. В., Нечипоренко Г. Н. Синтез и строение 2,3,6,8,10,13,14-гептааза-6,8,10-тринитро-4,12-диоксапентадека-2,13-диен-2,14-диоксида // Изв. АН, Сер. хим. – 2003. – №. 3. – С. 726-728.
45. Ильясов С.Г., Данилова Е.О. Патент RU 2440974 С1, 2010.
46. Ильясов С.Г., Шестакова Е.О. Методы получения 1,3-диазидо-2-нитро-2-азапропана // Южно-Сибирский научный вестник. – 2018. – Т. 24. – №. 24. – С. 726-728.
47. Bachman W. E., Shechan J. C. A New Method of Preparing the High Explosive RDX // J. Am. Chem. Soc – 1949. – Т. 71. – №. 5. – С. 1842-1845.
48. Chute W. J., McKay A. F., Meen R. H., Myers G. S., Wright G. F. Nitrolysis of hexamethylenetetramine V. 1,7-Dinitроxy-2,4,6-trinitro-2,4,6-triazaheptane and related compounds // Can. J. Res. – 1949. – Т. 27B. – №. 6. – С. 503-519.
49. Cason-Smith D.M., Horst G.A. Патент US 5250730 А, 1993.
50. Гафаров А. Н., Шакирова Г. Т. Алифатические нитраминоспирты и их производные // Изв. АН, Сер. хим. – 2009. – №. 10. – С. 1939-1952.

51. McKay A. F., Richmond H. H., Wright G. F. Nitrolysis of hexamethylenetetramine II. Nitrolysis of 1,5-endomethylene-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetrazacyclooctane (DPT) // *Can. J. Res.* – 1949. – T. 27B. – №. 5. – С. 462-468.
52. Denkstein J., Kaderábek V. Syntheses dans le domaine des nitramines I. *N*-Acetoxymethylnitramines // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1960. – T. 25. – №. 19. – С. 2334-2340.
53. Klapoötke T.M., Penger A., Pflüger C., Stierstorfer J. Melt-cast materials: combining the advantages of highly nitrated azoles and open-chain nitramines // *New. J. Chem.* – 2016. – T. 40. – №. 7. – С. 6059-6069.
54. Woodcock D. Studies on Nitroamines. Part III. The Reactions of Nitroamines with Formaldehyde // *J. Chem. Soc.* – 1949. – С. 1635-1638.
55. Lamberton A. H., Lindley C., Owston P. G., Speakman J. C. Studies on Nitroamines. Part V. Some Properties of Hydroxymethyl- and Aminomethyl-nitroamines // *J. Chem. Soc.* – 1949. – С. 1641-1646.
56. Bachman W. C., Horton W. J., Jenner E. L., McNaughton N. W., Maxwell C. F. The Nitration of Derivatives of Ethylenediamine // *J. Am. Chem. Soc.* – 1950. – T. 72. – №. 7. – С. 3132-3134.
57. Chang M.S., Orndoff R.R., US 4476322, 1984.
58. A Study of the Reaction of Alcohols with Thionyl Chloride // *J. Am. Chem. Soc.* – 1947. – T. 69. – №. 9. – С. 2158-2163.
59. Ившин В. П., Фридман А. Л., Новиков С. С. // *Изв. АН СССР, Сер. хим.* – 1970. – №. 3. – С. 640-644.
60. Plesch W., Wiessler W. Liebigs. Synthesen von α -C-funktionellen *N*-Nitrodialkylaminen: Ester von [(Alkyl)(nitro)amino]methanol und 1-(Alkyl)(nitro)-aminoethanol // *Liebigs Ann. Chem* – 1984. – T. 1984. – №. 8. – С. 1494-1503.
61. Adams T.C., Jr., Koppes W.M., Horst G.A. Synthesis of 2-nitro-2-azaalkyl ethers of polynitroalkanols // *Synthesis* – 1984. – T. 1984. – №. 12. – С. 1029-1032.

62. Лукьянов О. А., Мельникова Т. Г., Каширская Е. Г. Взаимодействие *N*-галогидметил-*N*-нитрамидов с нуклеофильными реагентами // Изв. АН СССР, Сер. хим. – 1982. – Т. 12. – №. 5. – С. 2738-2741.
63. Лукьянов О. А., Шлыкова Н.И., Тартаковский В.А. Динитрамид и его соли. Сообщение 5. Алкилирование динитрамида и его солей // Изв. АН СССР, Сер. хим. – 1982. – №. 10. – С. 1775-1778.
64. Unterhalt B., Leiblein F. Chlormethyl-alkylnitramine und ambidente Anionen // Arch. Pharm. – 1981. – Т. 314. – №. 5. – С. 459-464.
65. Ходот Е. Н., Петрова Л. В., Аникин О. В., Членов И. Е. Получение *N*-нитрогидроксиламинов методом заместительного нитрования // Изв. АН, Сер. хим. – 1996. – №. 3. – С. 767-768.
66. Лукьянов О.А., Смирнов Г.А. Никитин С.В., Лисицин А.З. Реакции функционализированных алкилгалогенидов с солями *N*-(β -гидроксиалкил)-*N'*-гидроксидазен *N*-оксидов // Изв. АН, Сер. хим. – 1999. – №. 1. – С. 123-129.
67. Klapötke T.M., Krumm B., Scherr M., Spieß G., Steemann F.X. Facile Synthesis and Crystal Structure of 1,1,1,3-Tetranitro-3-azabutane // Z. Anorgan. Allgem. Chem. – 2008. – Т. 634. – №. 8. – С. 1244-1246.
68. Терникова Т.В., Похвиснева Г.В., Лукьянов О.А. Синтез нитроксид- и нитразпроизводных 1,1-динитроалкилдазенов 1-оксидов // Изв. АН, Сер. хим. – 2020. – Т. 69. – №. 12. – С. 123-129.
69. Гареев Г. А., Кириллова Л. П., Черкашина Н. А., Шульгина В. М., Козлова Л. М., Верещагин Л. И. Синтез простых эфиров 2-нитро-2-аза-1-пропанола // Ж. Орг. Хим. – 1990. – Т. 26. – №. 1. – С. 71-75.
70. Фридман А. Л., Ившин В. П. и Новиков С.С. Успехи химии первичных алифатических нитраминонов // Усп. Хим. – 1969. – Т. 38. – №. 8. – С. 1448-1478.
71. Denkstein J., Kaderabek V. Synthesen auf dem gebiet der nitramine IV. uber die methylen-bis-nitramin-kondensation // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1966. – Т. 31. – №. 7. – С. 2904-2914.
72. Sammons G.D. Патент US 3151165 A, 1964.

73. Ходот Е.Н., Аникин О.В., Членов И.Е. Синтез *N*-нитрогидроксиламинов методом заместительного нитрования // Изв. АН, Сер. хим. – 1996. – Т. 45. – №. 3. – С. 767-769.
74. Астратъев А. А., Дашко Д. В., Кузнецов Л. Л. Синтез и некоторые свойства 1,2-динитрогуанидина // Ж. Орг. Хим. – 2003. – Т. 39. – №. 4. – С. 537-548.
75. Похвиснева Г.В., Терникова Т.В., Лукьянов О.А., Смирнов Г.А. Синтез высокоэнергетических производных нитрогуанидина // Изв. АН, Сер. хим. – 2021. – Т. 70. – №. 7. – С. 1318-1323.
76. Спиридонов А.И., Зиновьев В.М., Спиридонова В.М. Патент SU 469688, 1975.
77. Nina N. Makhova N.N., Gennadii A. Karpov G.A., Anatolii N. Mikhailyuk A.N., Lenor I. Khmel'nitskii L.I. N-Alkylation of diaziridines // Mendeleev Commun. – 1999. – Т. 9. – №. 3. – С. 112-114.
78. Ходот Е.Н., Членов И.Е., Тартаковский В.А. Синтез калиевых солей *O*-замещенных *N*-нитрогидроксиламинов // Изв. АН, Сер. хим. – 1994. – Т. 43. – №. 1. – С. 174-175.
79. Klapötke T.M., Pflüger C. 3-Nitramino-4-nitrofurazan: Enhancing the Stability and Energetic Properties by Introduction of Alkyl nitramines // Z. Anorgan. Allgem. Chem. – 2017. – Т. 634. – №. 9. – С. 619-624.
80. Dalinger I. L., Vatsadze I. A., Shkineva T. K., Popova G. P., Shevelev S. A. Nucleophilic substitution in 1-methyl-3,4,5-trinitro-1H-pyrazole // Mendeleev Commun. – 2011. – Т. 21. – №. 3. – С. 149-150
81. He C., Zhao G., Hooper J.P., Shreeve J.M. Energy and Biocides Storage Compounds: Synthesis and Characterization of Energetic Bridged Bis(triiodoazoles) // Inorg. Chem. – 2017. – Т. 56. – №. 21. – С. 13547-13552.
82. Апасов Э.Т., Калинин А.В., Иоффе С.Л., Тартаковский В.А. Нитраминометилирование силилированных полиазотистых гетероциклических соединений в неводных средах // Изв. АН, Сер. хим. – 1993. – №. 9. – С. 1666-1668.
83. Klapötke T.M., Pflüger C., Reintinger M.W. Energetic Materials Based on 5,7-Dinitrobenzotriazole and 4,6-Dinitrobenzotriazol-3-ium 1-Oxide Derivatives // Eur. J. Inorg. Chem. – 2016. – Т. 2016. – №. 1. – С. 138-147.

84. Шитов О. П., Королев В. Л., Тартаковский В. А. Синтез 4-нитримидов 1,2,4-триазолия с полифункциональными заместителями // Изв. АН, Сер. хим. – 2009. – №. 11. – С. 2275-2282.
85. Краюшкин М.М., Чернобурова Е.И., Заварзин И.В. Синтез 1-нитразаалкил-5-(1,1,1-тринитро-3-нитразапропил)тетразолов // Изв. АН, Сер. хим. – 2022. – №. 9. – С. 1981-1986.
86. Lechner J.T., Riedelsheimer C., Endraß S.M. J., Gerold N.M., Heidrich J., Krumm B., Dr. Stierstorfer J., Klapötke T.M. Synthesis of Bridged Tetrazoles with Promising Properties and Potential Applications by a One-Step Finkelstein Reaction // Chem. Eur. J. – 2023. – Т. 30. – №. 1. – В печати.
87. Agrawal J. P. and Hodgson R. D. Organic Chemistry of Explosives – Wiley, 2007 – 384 с.: ISBN-13: 978-0-470-02967-1.
88. Zlotin S. G., Churakov A. M., Egorov M. P., Fershtat L. L., Klenov M. S., Kuchurov I. V., Makhova N. N., Smirnov G. A., Tomilov Yu. V. and Tartakovsky V. A. Advanced energetic materials: novel strategies and versatile applications // Mendeleev Commun. – 2021. – Т. 31. – №. 6. – С. 731-749.
89. Zhou J., Zhang J., Wang B., Qiu L., Xu R. and Sheremetev A. B. Recent synthetic efforts towards high energy density materials: How to design high-performance energetic structures? // FirePhysChem. – 2022. – Т. 2. – №. 2. – С. 83-139.
90. Cohen M. S., Perry D. D. and Keenan P. J. Патент US 3120566, 1964.
91. Cross V. and Dawe D. H. Патент US 4130645, 1978.
92. Ившин В. П., Комелин М. С., Софронова Г.Б., Зыкова Т.В. Синтез и некоторые реакции (2,2-дигалогенциклопропил)-*N*-нитроаминов // Ж. Орг. Хим. – 1982. – Т. 18. – №. 1. – С. 101-105.
93. Верещагин Л.И., Кириллова Л.П., Лузгина Г.М. Синтез непредельных нитраминов // Ж. Орг. Хим. – 1984. – Т. 20. – №. 1. – С. 34-38.
94. Ившин В. П., Ившина Т.Н., Бахтин К.И. Реакция аллил- и пропаргилгалогенидов с солями *N*-нитросоединений // Ж. Орг. Хим. – 1984. – Т. 20. – №. 3. – С. 498-502.
95. Shevelev S. A., Starosotnikov A. M. Pericyclic [4+2] and [3+2] Cycloaddition Reactions of Nitroarenes in Heterocyclic Synthesis // Chem. Heterocycl. Compd. – 2013. – Т. 1. – №. 1. – С. 102-128.

96. Drygina O.V., Garnovskii A.D. 1,3-Dipolar Cycloaddition - A General Method of Synthesis of Five-membered Nitrogen-containing Heterocycles with Organoelemental Substituents // *Russ. Chem. Rev.* – 1986. – Т. 55. – №. 9. – С. 851-866.
97. Gorman I.E., Willer R.L., Kemp L.K., Storey R.F. Development of a triazole-cure resin system for composites: Evaluation of alkyne curatives // *Polymer* – 2012. – Т. 53. – №. 13. – С. 2548-2558.
98. Chavez D.E., Tappan B.C., Kuehl V.A., Schmalzer A.M., Leonard P.W., Wu R., Imler, G.H., Parrish, D.A. [3+2] Click chemistry approach to tetrazine containing polymers // *RSC Adv.* – 2022. – Т. 12. – №. 44. – С. 28490-28493.
99. Petrov A.O., Karpov S.V., Malkov G.V., Shastin A.V., Badamshina E.R. New non-symmetric azido-diacetylenic s-triazine monomer for polycycloaddition // *Mendeleev Commun.* – 2022. – Т. 32. – №. 4. – С. 464-466.
100. Feuer H. *The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups, part 1.* – Wiley, 1969 – 771 с.: ISBN 13: 9780471257905.
101. Вацуро К. В., Мищенко Г. Л. *Именные реакции в органической химии* – М.: Химия, 1976 – 528 с.
102. Denkstein J. and Kaderabek V. Synthesen auf dem Gebiet der Nitramine II. Über die Nitrolyse der Alkylhexaminiumsalze // *Coll. Czech. Chem. Comm.* – 1961. – Т. 26. – №. 5. – С. 1373-1379.
103. Chapman F., Owston P.G., Woodcock D. Studies on nitroamines. Part VI. The nitration of some aminomethylnitroamines // *J. Chem. Soc.* – 1949. – С. 1647-1649.
104. Макаров Н. В., Дудинская А. А., Новиков С. С., Хмельницкий Л. И. Динитраминаы в конденсации Манниха. Сообщение 2. Конденсация этилендинитрамина с первичными моноаминами // *Изв. АН СССР, Сер. хим.* – 1967. – №. 8. – С. 1837-1839.
105. Miksovsky D., Vojtech A., Korinek J., Dosoudil T., Lycka J. Cyclic alkyldinitramines // *Propellants, Explos., Pyrotech.* – 1992. – Т. 17. – №. 6. – С. 313-314.
106. Медведева А. С., Сафронова Л. П., Демина М. М. Синтез 3-(2-азидоэтил)-1,5-динитро 1,3,5-триазациклогептана // *Ж. Орг. Хим.* – 2007. – Т. 43. – №. 10. – С. 1582-1584.
107. Strycker S. J. Патент US 3280107, 1964.

108. Strycker S. J. Патент US 3657222, 1969.
109. Franchimont A. P. N., Klobbie E. A. Quelques nitramines et leur preparation // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. – 1888. – Т. 7. – С. 343-357.
110. Jahn U. N-Nitroamines // Sci. Synth. – 2010. – Т. 41. – С. 371–436.
111. Fletcher S. The Mitsunobu reaction in the 21st century // Org. Chem. Front. – 2000. – Т. 2. – №. 6. – С. 739-752.
112. Creary X., Anderson A., Brophy C., Crowell F., Funk Z.. Method for Assigning Structure of 1,2,3-Triazoles // J. Org. Chem. – 2012. – Т. 77. – №. 19. – С. 8756-8761.
113. Wamhoff, H. 1,2,3-Triazoles and their Benzo Derivatives. In: Comprehensive Heterocyclic Chemistry II. – Pergamon, 1984 – 669–732 с.: ISBN: 9780080965192.
114. Lempert D.B., Kazakov A.I., Sheremetev A.B. Comparative ballistic efficiency of solid composite propellants: Which plasticizer/polymer combination is the energetically preferred binder? // Mendeleev Commun. – 2022. – Т. 32. – №. 5. – С. 601-603.
115. Орленко Л.П. Физика взрыва (3-е изд.), том 1 – Физматлит, 2002 – 832 с.: ISBN: 5-9221-0218-4.
116. Amos R.A. and Katzenellenbogen J.A. Reaction of copper enolates of esters with propargylic systems. Facile preparation of 3,4-dienoic esters, stereoselective rearrangement to (2E,4Z)- and (2E,4E)-dienoic esters, and stereoselective synthesis of a fragrance from the Bartlett pear // J. Org. Chem. – 1978. – Т. 43. – №. 4. – С. 555-559.
117. Sheldrake H.M. and Wallace T.W. Reduction of propargylic sulfones to (Z)-allylic sulfones using zinc and ammonium chloride // Tetrahedron Lett. – 2007. – Т. 48. – №. 25. – С. 4407-4411.
118. Ivanova O.A., Averina E.B., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. Synthesis of New 3,4-Disubstituted Furazans // Chem. Heterocycl. Compd. – 2000. – Т. 36. – С. 1091-1096.