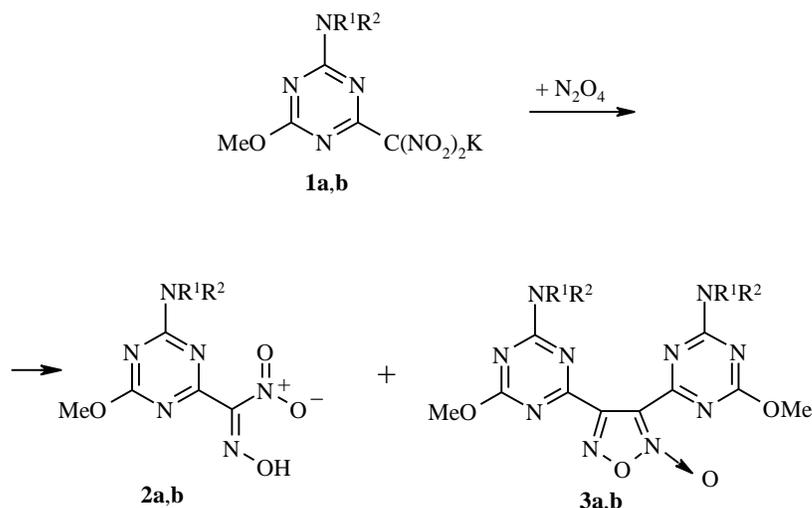


ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАЛИЕВЫХ СОЛЕЙ 2-АМИНО-4-МЕТОКСИ-6-ДИНИТРОМЕТИЛ-1,3,5-ТРИАЗИНОВ С N₂O₄

Ключевые слова: нитроловые кислоты, N-оксиды 3,4-бис(1,3,5-триазирил)-1,2,5-окса-дiazолов, соли 2-амино-4-метокси-6-динитрометил-1,3,5-триазинов, четырехоксид азота.

При взаимодействии калиевых солей 2,4-диалкокси(арилокси)-6-ди-нитрометил-1,3,5-триазинов с четырехоксидом азота образуются с высоким выходом N-оксиды 3,4-бис(2',4'-диалкокси(арилокси)-1,3,5-триазин-6'-ил)-1,2,5-оксадiazолов [1]. Нами обнаружено, что реакция калиевых солей 2-диметиламино(морфолино)-4-метокси-6-динитрометил-1,3,5-триазинов **1a,b** с четырехоксидом азота в органических растворителях протекает в двух направлениях и сопровождается образованием 2-диметиламино(морфолино)-4-метокси-1,3,5-триазин-6-илнитроформальдоксимов (нитроловых кислот) **2a,b** и N-оксидов 3,4-бис(2'-диметиламино(морфолино)-4'-метокси-1,3,5-триазин-6'-ил)-1,2,5-оксадiazолов **3a,b**.



1–3 a R¹ = R² = Me, b R¹R² = (CH₂CH₂)₂O

По-видимому, введение аминного заместителя в молекулу исходной калиевой соли **1a,b** приводит к тому, что образующийся в результате нитрозирования интермедиат становится чувствительным к примесям воды в растворителе и взаимодействует с ней с образованием нитроловой кислоты **2a,b**. Причем, судя по соотношению выходов **2a,b** и **3a,b**, это направление реакции преобладает над образованием фуруксанов.

ИК спектры записаны на спектрофотометре Avatar в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H записаны на спектрометре Bruker AM-300 (300 МГц) в ацетоне-d₆, (соединения **2a,b** и **3a**) и CDCl₃ (соединение **3b**), внутренний стандарт ТМС.

2-Диметиламино(морфолино)-4-метокси-1,3,5-триазин-6-илнитроформальдоксимы 2a,b и N-оксиды 3,4-бис(2'-диметиламино(морфолино)-4'-метокси-1,3,5-триазин-6'-ил)-1,2,5-оксадiazолов 3a,b. К суспензии 5 ммоль калиевой соли **1a,b** в 10 мл органического растворителя (дихлорэтана, дихлорметана, хлороформа, диэтилового эфира) добавляют 0.37 мл (6 ммоль) N₂O₄ в 5 мл того же растворителя. Реакционную массу выдерживают при температуре 20–25 °С в течение 30 мин, охлаждают до 10–15 °С и отфильтровывают осадок **2a,b** в смеси с нитратом калия (для удаления нитрата калия продукт обрабатывают водой и отфильтровывают нерастворимый **2a,b**). Фильтрат выдерживают 24 ч при температуре 20–25 °С. После выдержки отгоняют органический растворитель в вакууме. Из остатка выделяют соединения **3a,b** колоночной

хроматографией на силикагеле, элюент дихлорэтан.

Соединение 2a. Выход 0.68 г (56%), т. пл. 109–111 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3145, 3049, 3004, 2933, 2879, 2811, 1608, 1587, 1552, 1511, 1417, 1382, 1268, 1224, 1149, 1074, 1051, 1002, 902, 864, 806, 727, 646. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.16 и 3.22 (6H, два с, NCH_3 , $\Delta\nu = 18$ Гц); 3.96 (3H, с, OCH_3); 12.48 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 34.77; Н 4.20; N 34.64. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_4$. Вычислено, %: С 34.71; Н 4.16; N 34.70.

Соединение 2b. Выход 0.95 г (67%), т. пл. 110–111 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3216, 3012, 2968, 2912, 2860, 2782, 1600, 1550, 1517, 1473, 1442, 1380, 1305, 1286, 1243, 1112, 1068, 1029, 999, 896, 840, 813, 800, 725, 642, 543. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.75, 3.82 и 3.92 (8H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.98 (3H, с, OCH_3); 12.72 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: С 38.10; Н 4.29; N 29.51. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_5$. Вычислено, %: С 38.03; Н 4.26; N 29.57.

Соединение 3a. Выход 0.31 г (32%), т. пл. 140–142 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3031, 2964, 2921, 2856, 1627, 1569, 1548, 1481, 1367, 1311, 1230, 1116, 1018, 1004, 931, 819, 779. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.08 и 3.16 (6H, два с, NCH_3 , $\Delta\nu = 24$ Гц); 3.92 (3H, с, OCH_3). Найдено, %: С 43.12; Н 4.59; N 35.86. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_{10}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 43.08; Н 4.65; N 35.88.

Соединение 3b. Выход 0.29 г (24%), т. пл. 180–182 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2968, 2925, 2869, 1631, 1577, 1565, 1529, 1486, 1467, 1444, 1371, 1301, 1284, 1230, 1114, 1068, 1025, 999, 989, 852, 813, 756, 636, 540. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 3.65, 3.72 и 3.96 (8H, м, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.88 (3H, с, OCH_3). Найдено, %: С 45.52; Н 4.72; N 29.47. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_{10}\text{O}_6$. Вычислено, %: С 45.57; Н 4.67; N 29.52.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. В. Бахарев, А. А. Гидаспов, Е. В. Переседова, *ХГС*, 635 (2006).

В. В. Бахарев, А. А. Гидаспов, Е. В. Переседова

Самарский государственный технический
университет, Самара 443100, Россия
e-mail: knil@sstu.smr.ru

Поступило 11.05.2006