

Н. М. БАРАНЧИК, И. В. ГРАЧЕВ и Д. З. ЗАВЕЛЬСКИЙ

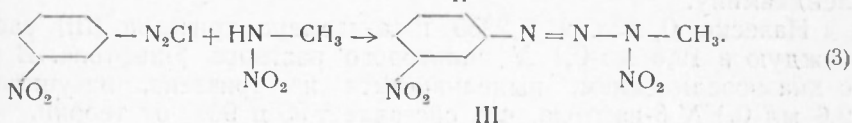
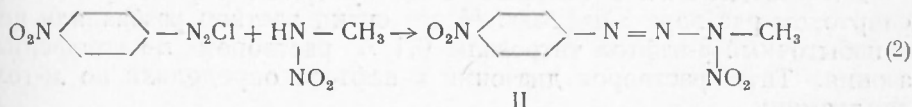
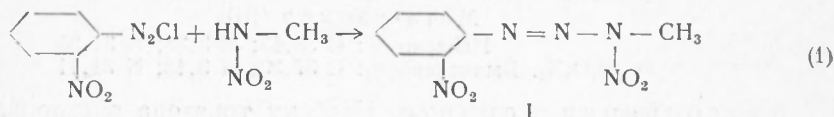
**МЕТИЛАРИЛ-N-НИТРОТРИАЗЕНЫ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 30 XI 1953)

Диарил-N-нитротриазены, полученные при конденсации финилнитрамина с активными диазосоединениями, оказались неустойчивыми и не могли быть выделены в чистом виде (1). Анализ продуктов их разложения показал, что в триазеновой цепочке этих соединений происходит миграция N-нитрогруппы от одного азота к другому.

Целью настоящей работы явилось получение относительно устойчивых N-нитротриазенов путем конденсации активного диазосоединения с метилнитрамино. Применение жирного нитрамина вместо ароматического основано на предположении, что электроноотталкивающее действие метильной группы окажет благоприятное влияние на устойчивость соединения, как это имело место при синтезе метиларил-N-сульфотриазенов (2).

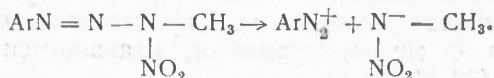
Конденсацией метилнитрамина с тремя нитродиазобензолами впервые получены три изомерных метилнитрофенил-N-нитротриазена:



Новые соединения (I, II, III) были выделены и проанализированы. Они представляют собой порошки желтого или оранжевого цвета, нерастворимые в водной среде, превращающиеся с течением времени в черную смолу и вспыхивающие ниже температуры плавления.

При растворении в ледяной уксусной кислоте все три изомера разлагаются с выделением соответствующего диазосоединения, что обнаруживается характерной для всех диазоаминсоединений цветной реакцией с  $\alpha$ -нафтиламином.

Примечательно, что при растворении метиларил-N-нитротриазенов в этиловом или метиловом спирте в отсутствие какой-либо кислоты происходит диссоциация на исходные компоненты: метилнитрамин и соответствующее диазосоединение:



Диссоциация ускоряется при легком нагревании и проходит почти количественно. Для исследования этого явления, о котором в литературе нет сведений, *N*-нитротриазены подвергали обработке этиловым спиртом, содержащим  $\beta$ -нафтол. Диазосоединение при этом вступало количественно в реакцию с  $\beta$ -нафтолом, образуя азосоединение, которое идентифицировали по температуре плавления. По количеству вступившего в реакцию  $\beta$ -нафтола судили о количестве выделившегося диазосоединения. Находящийся в растворе метилнитрамин либо выделяли и идентифицировали, либо титровали 0,1 *N* водным раствором едкого натра с применением стеклянного электрода.

### Экспериментальная часть

**Синтез триазена.** К сильно забуференному раствору 0,015 *M* натриевой соли метилнитрамина приливали при сильном перемешивании 0,01 мол. соответствующего диазосоединения, содержащего 0,02 мол. соляной кислоты. Вскоре после сливания компонентов в реакционной массе появлялся порошкообразный осадок, количество которого быстро увеличивалось. Реакцию среды поддерживали около рН 5,5—6. Через 2—3 часа после начала реакции реакционную массу фильтровали, осадок промывали до исчезновения свободного диазосоединения в промывной воде и сушили под вакуумом. Выход триазена, считая на введенное в реакцию диазосоединение, составлял от 60 до 87% от теории.

#### Орто-изомер (I)

Найдено %: С 38,07; Н 3,5; N 31,54  
С<sub>7</sub>Н<sub>7</sub>О<sub>4</sub>N<sub>5</sub>. Вычислено %: С 37,33; Н 3,13; N 31,54

#### Пара-изомер (II)

Найдено %: С 38,25; Н 3,58; N 31,60  
С<sub>7</sub>Н<sub>7</sub>О<sub>4</sub>N<sub>5</sub>. Вычислено %: С 37,33; Н 3,13; N 31,11

#### Мета-изомер (III)

Найдено %: С 38,13; Н 3,38; N 31,35  
С<sub>7</sub>Н<sub>7</sub>О<sub>4</sub>N<sub>5</sub>. Вычислено %: С 37,33; Н 3,13; N 31,11

**Диссоциация в спирте.** Навеску триазена растворяли в 0,1 *N* спиртовом растворе  $\beta$ -нафтола. Через сутки раствор разбавляли водой и избыточный  $\beta$ -нафтол титровали 0,1 *N* раствором *n*-нитрофенилдиазония. Титр растворов диазония и нафтола определяли по *m*-толуилендиамину.

Навески 0,2254 и 0,2255 г *m*-изомера триазена (III) растворяли каждую в 19,8 мл 0,1 *N* спиртового раствора  $\beta$ -нафтола. В реакцию с диазосоединением, выделившимся из триазена, вступило 9,5 и 9,6 мл 0,1 *N*  $\beta$ -нафтола, что составляет 95 и 96% от теории.

Азосоединение, выделенное из спиртового раствора *m*-изомера в присутствии  $\beta$ -нафтола, имеет т. пл. 194—195°. Смешанная проба с *m*-нитрофенилазо- $\beta$ -нафтолом, плавящимся при 194,5—195,5°, не дала снижения.

Навески 0,2262 и 0,0056 г *n*-изомера (II) растворены каждая в 19,8 мл 0,1 *N* раствора  $\beta$ -нафтола. В реакцию с диазосоединением, выделившимся при разложении триазена, вступило 9,4 и 9,5 мл 0,1 *N* раствора  $\beta$ -нафтола, что составляет 93,5 и 94,5% от теории.

Выделение метилнитрамина из спиртового раствора *n*-изомера триазена проводили следующим образом. Раствор разбавляли водой и фильтровали выпавшее в присутствии  $\beta$ -нафтола азосоединение. Кипячением с активированным углем очищали раствор от осадков азосоединения. Затем фильтрат подкисляли и экстрагировали эфиром вещество, оказавшееся бесцветными кристаллами с т. пл. 35—36°. Смешанная проба с метилнитрамином, плавящимся при 37—38°, не давала снижения (36—38°).

Навеску 0,2244 г *o*-изомера (I) растворяли 19,8 мл 0,1 *N* спиртового раствора  $\beta$ -нафтола. В реакцию с диазосоединением, выделившимся при разложении триазена, вступило 9,4 мл 0,1 *N*  $\beta$ -нафтола, или 94,3% от теории.

Для определения метилнитрамина навеску 0,225 г *o*-изомера (I) растворяли в этиловом спирте, содержащем эквивалентное количество  $\beta$ -нафтола. Выпавшее азосоединение фильтровали. На титрование оставшегося в фильтрате метилнитрамина пошло 9,8 мл 0,1 *N* раствора едкого натра. Теоретическое количество составляет 10 мл.

Поступило  
15 XI 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. М. Баранчик, И. В. Грачев, Д. З. Завельский, ДАН, **89**, 1007 (1953). <sup>2</sup> Д. З. Завельский, Сборн. памяти А. Е. Порай-Кошица, 1949, стр. 257.