

REAKCJE NITROZWIĄZKÓW ALIFATYCZNYCH. X. TWORZENIE PIERŚCIENIA HEKSAHYDROPIRYMIDYNOWEGO Z 1-NITROPROPA- NU, FORMALDEHYDU I AMONIAKU

Tadeusz URBAŃSKI, Zbigniew BIERNACKI i Ewa LIPSKA

Zakład Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa

Znaleziono, że z 1-nitropropanu, formaldehydu i amoniaku można otrzy-
mać nowy związek z pierścieniem heksahidropirymidynowym.

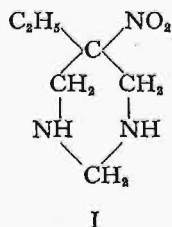
Найдено, что реакция 1-нитропропана, формальдегида и аммиака дает
новое вещество с гексагидропиримидиновым кольцом.

It has been found, that 1-nitropropane, formaldehyde and ammonia can
furnish a new compound with a hexahydropyrimidine—ring.

W jednej z prac poprzednich¹⁾ zostało wykazane, że 1-nitropropan re-
aguje z formaldehydem i amoniakiem, tworząc produkty o budowie pierś-
cieniowej — pochodne tetrahydrooksazyny lub oksa-3-aza-cyklooktanu.
Substancje te tworzą się wówczas, jeżeli na 1 mol 1-nitropropanu bierze
się 1 mol amoniaku przy nadmiarze formaldehydu.

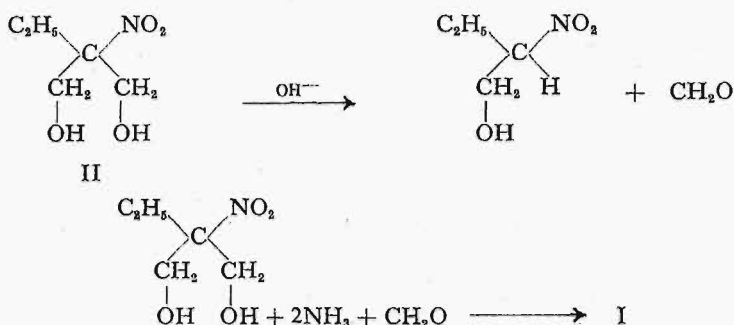
Obecnie chodziło o wyjaśnienie, jakie związki powstają z 1-nitropro-
panu, formaldehydu i amoniaku w razie użycia większej ilości tego ostat-
niego.

Praca niniejsza wyjaśnia, że w ten sposób otrzymuje się związek, któ-
remu przypisujemy budowę 5-nitro-5-etylo-heksahidropirymidyny (I)



Budowę (I) potwierdza fakt, że działaniem azotynu sodowego na dwuchlorowoderek związku (I) otrzymuje się **N,N'-dwunitrozową pochodną**, która pod wpływem ogrzewania ze stężonym kwasem solnym daje z powrotem dwuchlorowoderek związku (I). Produkt (I) otrzymano również działając na 2-nitro-2-etylo-1,3-propanodiol (II) amoniakiem. Formaldehyd, potrzebny tutaj do zamknięcia pierścienia, pochodzi niewątpliwie z rozkładu części substancji (II) z wydzielaniem formaldehydu. Jak wiadomo, diole typu (II) — pochodne nitroparafinów — odszczepiają dość łatwo formaldehyd w środowisku alkalicznym.

Mechanizm tworzenia się substancji (I) z diolu (II) możemy więc wyrazić następującym schematem:



Wychodząc z 1-nitropropanu uzyskuje się wydajność nieznaczną — nie przekraczającą 30% wydajności teoretycznej. Względnie najlepszą wydajność osiągnięto przy stosunku molowym 1-nitropropanu do formaldehydu i amoniaku 1 : 3 : 3, nieco mniejszą — otrzymano przy stosunku 1 : 3 : 2 i 1 : 3 : 4. Prócz tego we wszystkich przypadkach otrzymano znaczną ilość żywicy o nieokreślonej budowie.

Najlepszy wynik uzyskano działając na 1 mol 2-nitro-2-etylo-1,3-propanodiolu (II) 5 molami amoniaku. Wydajność wynosiła 12,5% teoretycznej. W podobny sposób już poprzednio Malinowski i Urbański⁷⁾ otrzymali pochodne nitrowe heksahidropirymidyny z dwu-(hydroksymetylo)-nitrometanu oraz amin pierwszorzędowych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Reakcja 1-nitropropanu z formaldehydem i amoniakiem (stosunek 1 : 3 : 3)

45 g (0,5 mola) 1-nitropropanu mieszało ze 128 ml 36% roztworu formaldehydu (1,5 mola) i dodano 102 ml 25% roztworu amoniaku (1,5 mola). Silnie egzotermiczna reakcja podnosi temperaturę cieczy o blisko 60°. Po

uspokojeniu się reakcji podgrzewano całość do 95—96° i utrzymywano tę temperaturę przez 1,5 godziny. Następnie roztwór oziębiano do temperatury pokojowej. W czasie oziębiania wytrącała się żywica. Po kilku tygodniach żywicę oddzielano, ważono (45 g), rozpuszczano w chloroformie albo alkoholu i roztwór suszono nad siarczanem sodowym. Roztwór nasycano, ziębiąc, suchym chlorowodorem. Wytrącał się **dwuchlorowodrek 5-nitro-5-etylo-heksahydropirymidyny (I)**.

Wydajność: 3,2 g (około 3% wydajności teoretycznej).

Produkt surowy ma barwę ciemną i łatwo rozpuszcza się w alkoholu na zimno.

Oczyszczanie polegało na rozpuszczaniu substancji w alkoholu etylowym (100 ml na 2 g substancji) i wysycaniu roztworu chlorowodorem. Wytrącał się osad dwuchlorowodorku (I). Po kilkakrotnym oczyszczaniu w ten sposób otrzymano produkt bezbarwny, który przekrystalizowany z alkoholu tworzył igły α t.t. 159—160°.

Dwuchlorowodrek (I) rozpuszcza się łatwo w wodzie, trudno w alkoholu na zimno, łatwo na gorąco. Nie rozpuszcza się w eterze, acetonie, chloroformie, benzenie, octanie etylu.

Analiza:

Dla wzoru $C_6H_{15}O_2N_3Cl_2$ — Obliczono: 31,2% C, 6,5% H, 18,2% N, 30,7% Cl;
otrzymano: 31,3% C, 6,9% H, 18,6% N, 30,6% Cl.

Reakcja 2-nitro-2-etylo-1,3-propanodiolu (II) z amoniakiem

55 g (0,37 mola) 2-nitro-2-etylo-1,3-propanodiolu rozpuszczono w 120 ml 25% roztworu amoniaku (1,78 mola). Po kilku tygodniach ekstrahowano produkt benzenem, roztwór benzenowy suszono siarczanem sodowym i zaddawano alkoholowym roztworem HCl lub nasycano chlorowodorem. Wytrącał się **dwuchlorowodrek 5-nitro-5-etylo-heksahydropirymidyny (I)**. Wydajność: 10 g (12,5% wyd. teoretycznej). T.t. 159° nie zmienia się przez zmieszanie z produktem otrzymanym w poprzednich reakcjach.

Analiza:

Otrzymano: 31,0% Cl.

1,3-dwunitrozo-5-nitro-5-etylo-heksahydropirymidyna

Wodny roztwór 1 g dwuchlorowodorku (I) zmieszano z eterem i 20% roztworem azotynu sodowego. Warstwę eterową oddzielono i dołączono do niej wyciąg eterowy, otrzymany przez wyklócenie warstwy wodnej z eterem. Roztwór eterowy przemyto wodą, węglanem sodowym, a następnie znów wodą i wysuszono siarczanem sodowym. Pozostałość po odparowaniu **1,3-dwunitrozo-5-nitro-5-etylo-heksahydropirymidyny** — ma postać

jasnożółtych blaszek. Wydajność: 0,35 g. Po przekrystalizowaniu z eteru substancja wykazała t.t. 116°.

Analiza:

Dla wzoru $C_6H_{11}O_4N_5$ — Obliczono: 32,3% N;
otrzymano: 32,5% N.

Przejście od 1,3-dwunitrozo-5-nitro-5-etylo-heksahidropirymidyny do dwuchlorowodorku (I)

Zawiesinę dwunitrozowej pochodnej (I) w kwasie solnym ogrzewano na łaźni wodnej w ciągu 2 godzin. Substancja przechodzi do roztworu. Po odparowaniu do sucha pozostałość rozpuszczano w małej ilości alkoholu etylowego i roztwór wysycano chlorowodorem. Wytrącił się krystaliczny osad o t. t. 157—158°, identyczny z dwuchlorowodorkiem (I).

Mieszanina obu substancji topi się w tej samej temperaturze.

STRESZCZENIE

Znaleziono, że 1-nitropropan, reagując z formaldehydem i amoniakiem, może dać 5-nitro-5-etylo-heksahidropirymidynę (I). Związek ten tworzy się, jeżeli na mieszaninę 1-nitropropanu i wodnego roztworu formaldehydu podziałać nadmiarem roztworu amoniaku. Lepszą wydajność produktu (I) uzyskuje się działaniem nadmiaru amoniaku na 2-nitro-2-etylo-1,3-propiondiol (II).

Praca była wykonana w ramach badań zaplanowanych i częściowo finansowanych przez Polską Akademię Nauk.

Otrzymano 13. VII. 1953.

LITERATURA CYTOWANA

1. Hirs E. L., Jones J. K. N., Minahan S., Ochyński F. W., Thomas A. T., Urbański T., *J. Chem. Soc.*, 1947, 924.
2. Malinowski S., Urbański T., *Roczniki Chem.*, 25, 183 (1951).

THE REACTIONS OF ALIPHATIC NITROCOMPOUNDS. X. FORMATION OF HEXAHYDROPYRIMIDINE RING USING 1-NITROPROPANE, FORMALDEHYDE AND AMMONIA

by T. URBAŃSKI, Z. BIERNACKI and E. LIPSKA

Department of Organic Technology, Institute of Technology, Warszawa

Previously it has been found, that 1-nitropropane, formaldehyde and ammonia can furnish compounds with the tetrahydrooxazine or oxa-3-aza-

-cyclooctane ring¹⁾. Now, it has been stated, that on changing the ratio between the reagents in such a way, that 3 mols of formaldehyde and 3 mols of ammonia were taken for 1 mol of 1-nitropropane, **5-nitro-5-ethyl-hexahydropyrimidine** (I) resulted.

The same compound with a better yield (12,5%) was prepared when 2-nitro-2-ethyl-1,3-propanediol (II) was dissolved in an excess of aqueous ammonia.

The oily product (I) was transformed into **dihydrochloride** (m. p. 159—160°). This readily reacted with sodium nitrite, yielding **1,3-dinitroso-5-nitro-5-ethyl-hexahydropyrimidine** (m. p. 116°). The nitrosoderivative when boiled with hydrochloric acid was transformed back into dihydrochloride of (I).

