

REAKCJE NITROZWIĄZKÓW ALIFATYCZNYCH. XIV. WPŁYW NITROPARAFINÓW NA REAKCJĘ 2-AMINOPYRIDYNY Z FORMALDEHYDEM

Tadeusz URBAŃSKI i Barbara SKOWROŃSKA-SERAFINOWA

*Zakład Chemii i Technologii Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa
Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa*

Stwierdzono, że 2-aminopirydyna reaguje z formaldehydem tworząc N¹, N² — bis-(2-pirydylo)-metylenodwuaminę. Obecność bardzo niewielkiej ilości niektórych związków, w tej liczbie nitroparafinów pierwszo i drugorzędowych, przyspiesza tę reakcję. 1-Nitropropan w obecności 2-aminopirydyny i HCl reaguje ze swej strony z formaldehydem, tworząc prawdopodobnie pochodną 1,3-dioksanu.

Найдено, что 2-аминопиридин реагирует с формальдегидом образуя N¹, N²-ди-(2-пиридил)-метилendiамин. В присутствии небольших количеств некоторых соединений, в том числе первичных и вторичных нитропарафинов, реакция протекает значительно быстрее. 1-Нитропропан реагирует с формальдегидом в присутствии 2-аминопиридина и HCl, образуя вероятно производную 1,3-диоксана.

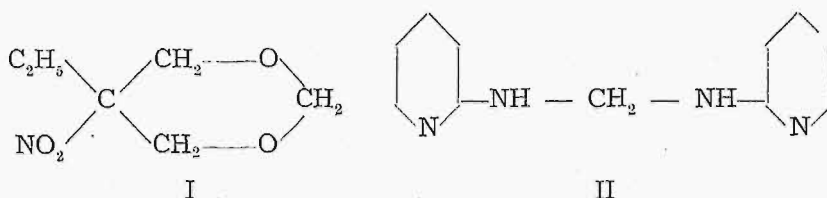
It has been found that 2-aminopyridine reacts with formaldehyde yielding N¹, N²-di-(2-pyridyl)-methylenediamine. The rate of this reaction is considerably greater in presence of various compounds, e.g. nitroparaffins. 1-Nitropropane reacted in presence of 2-aminopyridine, and HCl, forming also a derivative of 1,3-dioxane.

Celem niniejszej pracy było zbadanie przebiegu reakcji między 1-nitropropanem, formaldehydem i 2-aminopirydyną. Stosując warunki opisane w pracy Urbańskiego i in.¹⁾ stwierdzono, że 2-aminopirydyna zachowuje się odmiennie niż badane przedtem aminy alifatyczne. W reakcji 1-nitropropanu (1 mol), 30%-owej formaliny (3 mole) i 2-aminopirydyny (1 mol) powstaje w temperaturze 20—30° oleisty produkt, z którego wyodrębniono 2 związki krystaliczne: pierwszy z nich ma t. t. 52—54° i krystalizuje z wody. T. t. naszego związku i analiza zgadza się z podaną przez Senkusa dla 5-nitro-5-etylo-1,3-dioksanu (I), otrzymanego

z 2-nitro-2-etylo-propandiolu-1,3 i formaldehydu wobec kwasu *p*-tolueno-sulfonowego²⁾.

Jest więc prawdopodobne, że nasz produkt o t. t. 52—54° jest właśnie substancją (I); przemawiają za tym wyniki analizy elementarnej a także warunki syntezy (1 mol nitropropanu, 3 mole formaldehydu wobec HCl). Metodą opisaną przez Senkusa nie udało nam się przyrządzić związku (I).

Drugi związek wydzielony został z surowego produktu reakcji początkowo jako połączenie z jodkiem metylu o t. t. 225—226°. Jest to N¹,N²-bis-(2-pirydylo)-metylenodwuamina (II) (t. t. 130—131°)



Dalsze próby wykazały, że otrzymać go można w postaci krystalicznej przy mieszaniu w temperaturze 20—30° stechiometrycznych ilości 2-aminopirydyny i formaldehydu w wodzie. Stwierdziliśmy przy tym, że reakcja zachodzi szybciej w obecności niewielkiej ilości (około 1/20 mola na 1 mol aminopirydyny) nitroparafinów, a także niektórych innych związków.

Szczegółowe wyniki prób zawiera tablica 1*.

Analizując otrzymane wyniki widać, że reakcję przyłączenia formaldehydu do 2-aminopirydyny przyspieszają niektóre związki zawierające czynne wodory, np. pierwszo- i drugorzędowe nitroparafiny, szczególnie nitrooctan etylu, natomiast nitrobenzen ma działanie raczej hamujące. Równocześnie jednak malonian etylu ma wpływ bardzo nieznaczny, a acetylooctan wydaje się być bez działania.

Przy rozpatrywaniu wyników doświadczeń braliśmy pod uwagę możliwość wpływu dodanych substancji na szybkość krystalizacji związku II a nie na szybkość reakcji jego powstawania. Wykonano próby krystalizacji produktu II z nasyconego w 100° roztworu wodnego wobec niektórych spośród badanych związków (nitrometan, nitroetan, 2-nitropropan, kwas solny i acetylooctan etylu) i bez dodatku tych substancji. Nie zauważono różnic w szybkości wydzielania się osadu z roztworu w poszczególnych próbkach.

* Opis doświadczenia na str. 372.

Tablica 1

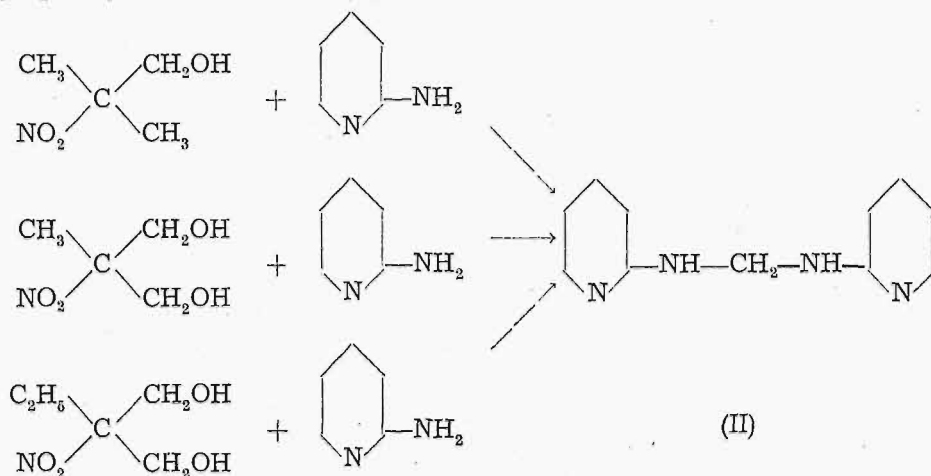
Nr	Badany związek	Początek krystalizacji produktu licząc od początku reakcji						Wydajność w g po upływie				Temperatura
		20'	30'	40'	50'	60'	120'	45'	60'	90'	24 godz.	
1	Nitrometan			+					0,49		2,35	25°
2	Nitroetan	+						0,61			2,18	
3	1-Nitropropan		+					0,32			2,37	
4	2-Nitropropan		+					0,32			2,00	
5	1-Nitrobutan		+					0,45			2,35	
6	Cykloheksenylonitrometan		+					1,01			2,05	
7	Fenylonitrometan		+						1,0		2,10	
8	Nitrooctan etylu	+						1,78			1,80	
9	Nitrobenzen						+				1,86	
10	Malonian etylu				+					0,36	2,00	
11	Acetylooctan etylu					+				0,35	1,95	
12	β-Hydroksypirydyna	15' +						1,38			2,07	
13	Fenol		+					0,29			1,88	
14	NH ₄ Cl		+					0,73			2,09	
15	HCl	5' +						1,91			2,31	
16	Kontrola					+				0,28	2,06	

Z drugiej strony wydawał się możliwy wpływ kwasowości badanych substancji*; przemawia za tym wynik otrzymany dla kwasu solnego, jednakże podobnie silne działanie zaobserwowano przy amfoterycznej β-hydroksypirydynie, podczas gdy silniej kwaśny fenol ma działanie o wie-

* Praca niniejsza przedstawiona była na kolokwium na temat nitroparafina, zorganizowanym przez PAN w KTO II P.W. w dniu 7.6.1954 r. Możliwość wpływu kwasowości na reakcję wysunięta została w dyskusji przez prof. dr W. Polackową.

le słabsze. Silnie działa również chlorek amonu*. Nie jest wykluczone, że jednym z czynników oddziaływania przyspieszającego danej substancji może być jej zdolność przyłączania, a następnie odszczepienia formaldehydu. W pierwszym stadium powstawałby produkt przyłączenia formaldehydu do obecnego w środowisku reakcji związku, który następnie odszczepiałby w środowisku zasadowym CH_2O , reagujący w tych warunkach łatwo z 2-aminopirydyną.

Założenie to znajduje potwierdzenie w przypadku nitroparafinów. Przyrządziliśmy oddzielnie nitroalkohole (z nitroparafin i formaldehydu) i poddaliśmy je reakcji z 2-aminopirydyną. Okazało się, że z roztworu wodnego 2-amino pirydyny i nitroalkoholu (lub nitrodiołu) krystalizuje po pewnym czasie związek (II)



Prawdopodobnie szybkość reakcji powstawania związku (II) jest tak duża, szczególnie w obecności substancji przyspieszających, że uniemożliwia podstawienie grupy OH w omawianych alkoholach grupą aminową, a zatem i uniemożliwia powstawanie pierścienia tetrahydrooksazynowego, który jest charakterystyczny dla produktów reagowania nitrozwiązków alifatycznych pierwszorzędowych z formaldehydem i aminami pierwszorzędowymi¹⁾.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Produkt o t. t. 52—54° [prawdopodobnie (I)] i N¹,N²-bis-(2-pirydylo)-metylenodwuamina (II)

18,8 g 2-aminopirydyny (0,2 mola), 60 ml 30%-owej formaliny (0,6 mola) i 17,8 g 1-nitropropanu (0,2 mola) miesza się w temperaturze 20—30°

* Próba zaproponowana przez prof. dra L. Kamińskiego.

w ciągu 6—8 godzin i pozostawia przez noc. Po zadaniu wodą (ok. 30 ml) oddziela się warstwę oleistą, przemywa ją wodą i dzieli na 2 części, z których każdą przerabia się osobno.

1. Olej rozpuszcza się w chloroformie, suszy roztwór nad Na_2SO_4 i nasycza go suchym chlorowodorem. Wydzielony olej oddziela się od roztworu, zadaje małą ilością eteru i pozostawia na kilka dni do krystalizacji. Produkt oczyszczony przez krystalizację z wody ma t. t. 53—54° (zgodna z podaną przez Senkusa²⁾).

Analiza:

dla wzoru $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ — Obliczono: 44,7% C, 6,8% H, 8,7% N;
otrzymano: 45,3% C, 6,7% H, 8,8% N.

2. Olej rozpuszcza się w eterze, suszy roztwór, oddestylowuje rozpuszczalnik i pozostałość rozpuszcza w jodku metylu. Po kilku dniach krystalizuje bezbarwny osad, który przemyty alkoholem ma t. t. ok. 220°, po krystalizacji z alkoholu metylowego t. t. 225—226° i jest identyczny z otrzymanym ze związku (II) metodą opisaną poniżej.

Analiza:

dla wzoru $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{J}$ — Obliczono: 11,5% N;
otrzymano: 11,5% N.

N¹,N²-bis-(2-pirydylo)-metylenodwuamina (II) z 2-aminopirydyny i formaldehydu

9,4 g 2-aminopirydyny (0,1 mola) rozpuszcza się w 40 ml wody, dodaje 5 ml 30%-owej formaliny (0,05 mola) i miesza w temperaturze pokojowej. Po 1—2 godzinach zaczyna wydzielać się krystaliczny produkt (II). Miesza się jeszcze 3 godziny, odsącza osad i krystalizuje go z wody. T. t. 130—131°; z przesącza po 1—2 dniach otrzymuje się dalsze porcje produktu. Wydajność ok. 90%.

Analiza:

dla wzoru $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4$ — Obliczono: 66,0% C, 6,0% H, 28,0% N;
otrzymano: 65,9% C, 6,5% H, 28,1% N.

Związek (II) ogrzewany z 80%-owym kwasem mrówkowym w ciągu 8 godzin rozkłada się na 2-aminopirydynę i formaldehyd. Z jodkiem metylu daje krystaliczny produkt o t. t. 225°, identyczny z wyodrębnionym w opisaney poprzednio reakcji. Daje reakcję Liebermana na drugorzędową grupę aminową. Reakcja kondensacji 2-aminopirydyny z formaldehydem zachodzi szybciej, jeżeli doda się 0,05 mola lub mniej nitroparafrain lub innego związku (tablica 1).

Porównanie działania przyspieszającego nitroparafinów i innych związków na kondensację 2-aminopirydyny z formaldehydem

Przygotowano 16 próbek, z których każda zawierała 2,35 g (0,025 mola) 2-aminopirydyny i 1,25 ml 30%-owej formaliny (0,0125 mola). Uruchomiono równocześnie mieszadła i wprowadzono do każdej próbki 0,00125 mola badanego związku (1—14), do próbki 15 zaś 0,0003 mola kwasu solnego. Próbka 16 stanowiła kontrolę. Obserwowano pojawienie się pierwszych kryształów związku (II). W określonych odstępach czasu odsączono produkt, suszono i ważono. Zestawienie wyników zawiera tabela 1.

N¹,N²-bis-(2-pirydylo)-metylenodwuamina (II) z 2-aminopirydyny i nitroalkoholi

50%-owy roztwór wodny 2-aminopirydyny miesza się z nitroalkoholem (np. 2-etylo-2-nitro-propandiolem-1,3, 2-metylo-2-nitropropandiolem-1,3 lub 2-metylo-2-nitropropanolem) w stosunku molowym 1:1 i zostawia na kilka dni. Wydziela się krystaliczny produkt o t. t. 130°, identyczny z (II). Zarazem pojawia się zapach nitroparafin.

Autorzy składają podziękowanie prof. L. Kamińskiemu i prof. W. Polackowej za cenne sugestie wysunięte w czasie dyskusji omawianych wyników, dzięki którym został rozszerzony zakres pracy.

STRESZCZENIE

Poddając 1-nitropropan reakcji z formaldehydem i 2-aminopirydyną otrzymano związek o t.t. 52—54°, prawdopodobnie 5-nitro-5-etylo-1,3-dioksan (I) i N¹,N²-bis-(2-pirydylo)-metylenodwuaminę (II). Ta ostatnia powstaje z 2-aminopirydyny i formaldehydu, przy czym zauważono, że reakcja zachodzi szybciej i z lepszą wydajnością wobec małych ilości nitroparafinów a także innych związków.

Wyniki zestawione są w tablicy 1.

Wysunięto przypuszczenie o odszczepieniu formaldehydu z powstających przejściowo produktów przyłączenia CH₃O do badanych związków. Potwierdza to fakt, że związek (II) tworzy się również z 2-aminopirydyny i nitroalkoholi, będących jak wiadomo produktem przyłączenia formaldehydu do nitroparafin.

Otrzymano 25.V.1954.

LITERATURA CYTOWANA

1. Hirst E. L., Jones J. K. N., Minahan S., Ochyński F. W., Thomas A. T., Urbański T., *J. Chem. Soc.*, 1947, 924.
2. Senkus M., *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 2636 (1941).

REACTIONS OF ALIPHATIC NITROCOMPOUNDS. XIV.
ACTION OF NITROPARAFFINS ON REACTION BETWEEN
2-AMINOPYRIDINE AND FORMALDEHYDE

by T. URBĄŃSKI and B. SKOWROŃSKA-SERAFIN

*Institute of Organic Chemistry and Technology, Polish Academy of Sciences,
Warszawa*

Institute of Technology, Department of Organic Technology, Warszawa

It has been found, that the reaction between 1-nitropropane, formaldehyde and 2-aminopyridine does not yield products, containing a tetrahydrooxazine-ring, as was formerly stated when 1-nitropropane, formaldehyde and ammonia were subjected to the reaction¹). Instead two products have been isolated:

product (I), of the probable structure of 5-nitro-ethyl-1,3-dioxane (m. p. 52—54°), which has been formerly obtained by Senkus from 2-nitro-2-ethyl-propane-1,3-diol and formaldehyde in presence of *p*-toluenesulphonic acid²);

product (II) m. p. 130—131° which was proved to be N¹,N²-di-(2-pyridyl)-methylenediamine. It forms a crystalline methyliodide (m. p. 225—226°) and gives a positive Liebermann test.

The same compound (II) can be formed simply by the action of formaldehyde on 2-aminopyridine. Further it has been found that the rate of this reaction is considerably higher in presence of small amounts (e. g. 1/20 in the molar ratio) of primary or secondary nitroparaaffins and some other compounds.

The addition of nitrobenzene to the reacting mixture does not increase the rate of the reaction and the conclusion was drawn that the presence of active hydrogen is essential to the catalytic action of the compounds. However the addition of such compounds containing active hydrogen as ethyl malonate did not considerably increase the rate of the reaction. It appears, that the acid character of compounds can be responsible for their influence on this reaction; some acids, e. g. HCl, increase the rate of reaction, but others such as phenol, are much less active. On the other hand, ammonium chloride and amphoteric β -hydroxypyridine increase considerably the rate of reaction. The suggestion is put forward that the active compounds react in the first instance by addition of formaldehyde to form the intermediate products, which in turn split up molecules of formaldehyde reacting now with 2-aminopyridine. Thus an active compound would act as a formaldehyde transmitting agent. It has also been

found, that nitroalcohols, formed by adding formaldehyde to primary or secondary nitroparaffins reacted with 2-aminopyridine, forming the same compound (II). Simultaneously a certain amount of nitroparaffin was produced.

