

O NITROZWIĄZKACH ALIFATYCZNYCH. XVIII. O PRODUKTACH REAKCJI NITROMETANU Z ALDEHYDEM IZOWALERIANOWYM

Tadeusz URBAŃSKI, Zygmunt ECKSTEIN i Wiesław SOBÓTKA

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

Stwierdzono, że nitrometan może przyłączyć dwie cząsteczki aldehydu izowalerianowego tworząc diol, z którego otrzymano pochodne 1,3-dioksanu. Alkohol jednowodorotlenowy (z przyłączenia do nitrometanu jednej cząsteczki aldehydu izowalerianowego) można chlorować i bromować. Chloro- lub bromo-pochodne nitroalkoholu jednowodorotlenowego z łatwością przyłączają cząsteczkę formaldehydu lub aldehydu izowalerianowego, tworząc odpowiednie diole.

Найдено, что нитрометан может присоединить две молекулы изовалерьянового альдегида, образуя диол, из которого можно получить производные 1,3-диоксана. Одноатомный спирт (получающийся из одного моля нитрометана и одного моля изовалерьянового альдегида) можно хлорировать и бромировать. Хлоро- и bromo- производные одноатомного нитроспирта легко присоединяют молекулу формальдегида или изовалерьянового альдегида, образуя соответствующие диолы.

It has been found, that two molecules of *iso*-valeraldehyde can be added to nitromethane. A diol thus formed can furnish derivatives of 1,3-dioxane. The monohydroxy compound formed from nitromethane and one molecule of *iso*-valeraldehyde can be chlorinated or brominated. The chloro- or bromo-derivatives can readily add a molecule of formaldehyde or *iso*-valeraldehyde thus forming the corresponding diols.

Praca niniejsza stanowi kontynuację jednej z prac poprzednich ¹⁾, w której zbadano warunki bezpośredniego przyłączenia aldehydu octowego do nitrometanu oraz własności otrzymanych alkoholi jak również zdolność diolu do tworzenia cyklicznych acetalu lub ketali, tj. pochodnych 1,3-dioksanu.

W pracy niniejszej opisane są doświadczenia nad przyłączaniem aldehydu izowalerianowego do nitrometanu. Możliwość przyłączenia jednej cząsteczki aldehydu izowalerianowego stwierdził już H e n r y ²⁾. Sto-

sując równomolowe ilości substratów w środowisku wodnym i węglan potasu jako katalizator otrzymał on 1-nitro-4-metylo-2-pentanol (I).

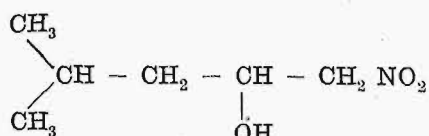
Związek ten otrzymali następnie: Mousset³⁾, Bouveault i Wahl⁴⁾ którzy zastosowali jako katalizator 30%-owy wodny roztwór wodorotlenku potasowego, Schmidt, Ascherli Mayer⁵⁾, stosując równocząsteczkową ilość wodorotlenku potasowego w postaci 33%-owego roztworu wodnego i wydzielając produkt przez ostrożne zakwaszenie roztworu rozcieńczonym kwasem siarkowym w niskiej temperaturze, wreszcie Sprangi Degering⁶⁾.

W pracy niniejszej stosując metodę podaną przez Schmidta, Ascherla i Mayera stwierdziliśmy, że zakwaszając diecz poreakcyjną kwasem siarkowym w temperaturze poniżej 0°C można wydzieleć związek (I) z wydajnością około 90%, podczas gdy wspomniani autorzy uzyskiwali wydajność 68%.

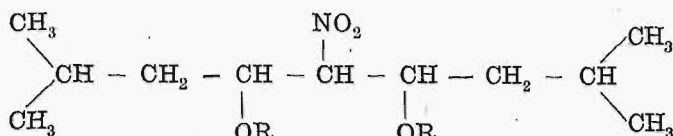
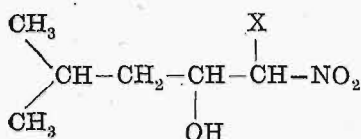
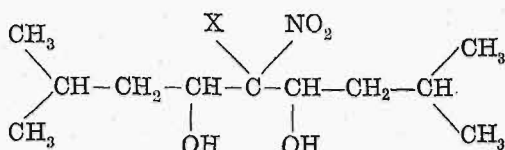
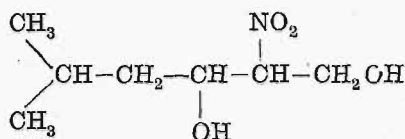
Sprawdzając metody innych autorów — Henry, Mousseta, Bouveault i Wahla — stwierdziliśmy, że po oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem produktu (I), z powstałej brunatnej żywicy wykrystalizowuje produkt nie opisany dotychczas w literaturze, który sądząc z analizy i własności chemicznych, tj. tworzenia pochodnej dwuacetylowej (IIb) i 5-nitro-2-fenilo-1,3-dioksanu (Va) jest produktem przyłączenia dwóch cząsteczek aldehydu izowalerianowego do nitrometanu, czyli jest 5-nitro-2,8-dwumetylo-4,6-nonadiolem (II) (temperatura topnienia 92—93°).

Próba otrzymania tego związku działaniem dwóch moli aldehydu izowalerianowego na mol nitrometanu nie dała polepszenia wydajności. Dopiero stosując jako substancję wyjściową alkohol (I) i działając nań dwoma mólami aldehydu izowalerianowego w obecności trójetyloaminy tak, że pH wynosiło 7,0, uzyskano wydajność produktu (IIa) dochodzącą do 35% teoretycznej.

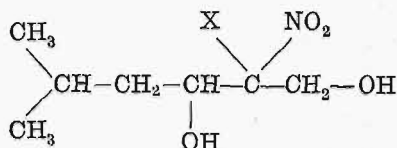
Produkt (IIa) krystalizował wprost z masy reakcyjnej. Nowy ten związek daje się acetylować przechodząc przy tym w ester dwuoctowy (IIb). Daje on reakcję pseudonitrolową charakteryzującą drugorzędowe nitroparafiny. W czasie wykonywania tej reakcji powstaje przejściowo czerwone zabarwienie roztworu, które wskazuje, że substancja (IIa) ulega w alkalicznym środowisku częściowemu rozkładowi na związki bliżej niezbadane, dające reakcje pierwszorzędowego nitroparafinu. Dwuocetan diolu (IIb) daje w roztworze wodno-alkoholowym również pozytywną reakcję pseudonitrolową. Powstające zabarwienia mają odcień zielonkawy, a nie błękitny, jak to ma miejsce w przypadku niskocząsteczkowych drugorzędowych nitroparafinów. Przesunięcie barwy w kierunku zielonym może być tu wywołane wpływem długich łańcuchów alkilowych.



I 2-6)

II (a) R = H
(b) R = CH₃COIII (a) X = Cl
(b) X = BrIV (a) X = Cl
(b) X = Br

VI 3)



VII X = Cl, Br

Zwraca uwagę fakt, że produkt przyłączenia dwóch cząsteczek aldehydu izowalerianowego do nitrometanu jest trwalszy niż produkt przyłączenia dwóch cząsteczek aldehydu octowego opisany w jednej z prac poprzednich ¹⁾. Niską trwałość diolu utworzonego z nitrometanu i aldehydu octowego tłumaczyliśmy tym, że grupy metylowe osłabiają wiązania między węglem związanym z grupą nitrową a węglami związanymi z grupą hydroksylową. Większą trwałość związku (IIa) można by wytłumaczyć odsunięciem grup metylowych od węgla środkowego związanego z grupą nitrową.

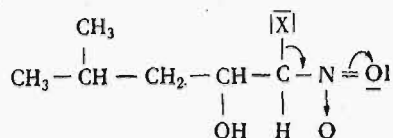
Przez bromowanie i chlorowanie zawiesiny soli sodowej związku (I) w bezwodnym chloroformie przyrządzono odpowiednie chlorowconitroalkohole (III).

Są to oleiste ciecze o słabym zapachu i wyraźnie kwaśnym odczynie (na papierku uniwersalnym), który nie jest spowodowany odszczepieniem chlorowcowodorów. Związki o budowie (III) dają z alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego różowotruskawkowe zabarwienie podobne do reakcji opisananej poprzednio przez jednego z nas (T. U.) ⁷⁾, polegającej

na tym, że roztwory pewnych nitrozwiazków parafinowych oraz cyklicznych typu oksaazacyklooktanu i tetrahydrooksazyny, wytrząsane z roztworem bromu w czterochlorku węgla, po dodaniu alkoholowego roztworu wodorotlenku potasu zmieniały barwę z ciemnowisniowej na różową.

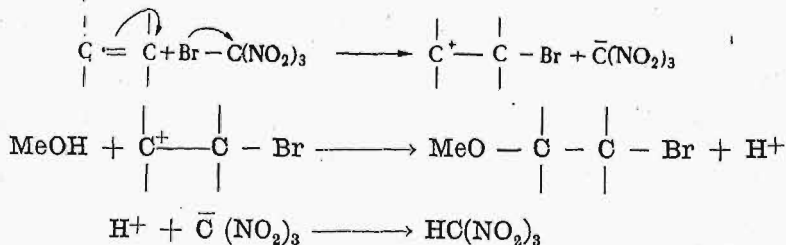
Działaniem nadmiaru aldehydu izowalerianowego na związki (III) przyrządzono odpowiednie chlorowconitrodiole (IV).

Szczególnie efektywnym katalizatorem przyłączania drugiej cząsteczki aldehydu izowalerianowego do związków (III) okazała się również trójetyloamina. Należy podkreślić, że ilości tej zasady potrzebne do osiągnięcia wartości pH 7—7,5 znacznie przekraczały zazwyczaj stosowaną w takich reakcjach ilość katalizatora. Stwierdzono też, że ubocznie w tych reakcjach tworzy się chlorowodorek względnie bromowodorek trójetyloaminy. Sole te mogą powstać wskutek ubocznej reakcji odszczepienia chlorowcowodoru z cząsteczek związków (III). Zwiększona ruchliwość chlorowca w związkach tego typu jest prawdopodobnie powodowana wpływem grupy nitrowej związanej z węglem 1. Chlorowiec taki posiada ładunek dodatni. Dodatni charakter chlorowca tłumaczy się tu oddziaływaniem silnie elektroujemnej grupy nitrowej, wywołującej przemieszczenia elektronowe, które można by przedstawić wzorem:



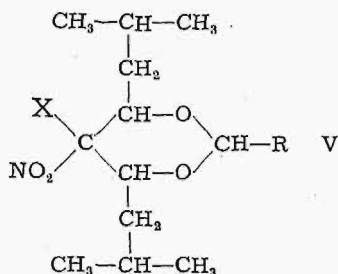
X = Cl, Br

Zjawisko to nie jest odosobnione w chemii nitroparafin. Znany jest fakt wielkiej ruchliwości chlorowców w dwuchloro- i dwubromodwuniotrometanie, w estrze etylowym kwasu bromonitromalonowego, 2-bromo-2-nitropropanie, 5-bromo-5-nitro-1,3-dioksanach. Na dodatni charakter chlorowca w chlorowconitroparafinach zwrócił uwagę po raz pierwszy M a c b e t h ⁸⁾ ze współpracownikami. Zjawisko to tłumaczy D e w a r ⁹⁾ na przykładzie reakcji bromotrójnitrometanu ze związkami zawierającymi jedno podwójne wiązanie w środowisku alkoholu metylowego, w sposób następujący:



Ze związków o budowie (IIa) i (IV) przyrządzono następnie działaniem nadmiaru aldehydów acetale cykliczne o budowie (V), czyli pochodne 5-nitro-4,6-dwu-(izobutylo)-1,3-dioksanu. Własności ich przedstawiono w tablicy:

Tablica 1



Nr	X	R	t. t. (°C)	Wyda- jność (%)	Obliczono			Znaleziono		
					% C	% H	% N	% C	% H	% N
Va	H	C ₆ H ₅ —	146	43	67,2	8,4	4,3	67,0	8,4	4,2
Vb	H	p—Cl—C ₆ H ₄ —	166	50	60,8	7,3	3,9	60,5	7,1	4,0
Vc	H	p—CH ₃ O—C ₆ H ₄ —	148	25	64,9	8,2	4,0	65,2	7,9	4,2
Vd	H	p—NO ₂ —C ₆ H ₄ —	176	59	59,0	7,1	7,6	59,2	6,8	7,7
Ve	Br	C ₆ H ₅ —	153	12	54,0	6,5	3,5	53,7	6,3	3,5

Zachowanie się tych związków tj. odporność na działanie alkaliów, łatwość hydrolizy pod wpływem rozcieńczonych kwasów mineralnych jest typowa dla pochodnych 1,3-dioksanu.

Związki te (V) dają pozytywną reakcję pseudonitrolową na drugorzędową grupę nitrową, w środowisku wodnoalkoholowym, wykonaną w sposób opisany poprzednio ¹⁾.

Usiłowania przyrządzenia mieszanego nitrodiolu o budowie (VI) opisanego przez M o u s s e t a ³⁾, przez kondensację równomolowych ilości 1-nitro-4-metylo-2-pentanolu z 40%-owym wodnym roztworem formaldehydu wobec węglanu potasu jako katalizatora, nie dały dodatnich wyników. Stwierdzono, że przy użyciu do reakcji związku (I) i 33%-owej formaliny w obecności różnych katalizatorów alkalicznych, następuje wypieranie cząsteczki aldehydu izowalerianowego ze związku (I). Tworzy się wówczas trudna do rozdzielania mieszanina związków, w której stwierdzono obecność trójhdroksymetylonitrometanu, identycznego z produktem przyrządzonym wprost z nitrometanu i formaldehydu.

Bardzo łatwo zachodzi natomiast przyłączenie cząsteczki aldehydu mrówkowego do chlorowconitroalkoholi (III). Tworzą się wtedy związki o budowie (VII).

Są to białe krystaliczne substancje o ostrych temperaturach topnienia, dobrze rozpuszczalne w wodzie.

Zastanawiająca jest różnica w zachowaniu się związku (I) i związku (III) wobec formaldehydu. Podczas gdy formaldehyd reagując ze związkiem (I) wypiera z niego cząsteczkę aldehydu izowalerianowego i sam przyłącza się na jej miejsce, to w przypadku związku (III) następuje normalne przyłączenie formaldehydu w miejscu aktywnego wodoru i tworzy się produkt (VII). Różnica w zachowaniu się obu związków (I) i (III) wobec formaldehydu spowodowana jest najwidoczniej obecnością w substancji (III) chlorowca. Zagadnienie to będzie przedmiotem dalszych badań.

Zbadane zostały widma absorpcji w ultrafiolecie substancji I, IIa, IIIb i IVb. Wyniki tych doświadczeń, wespół z wynikami badań innych podobnych związków, będą przedmiotem oddzielnej publikacji.

Substancja VII ($X = Br$) ma własności bakteriostatyczne *in vitro* (w stężeniu 7,8 — 15,6 mg⁰/o) wobec saprofitycznych szczepów *Mycobacterium* (badania wykonał S. Słopek, Akademia Medyczna w Rokitnicy).

Reakcje z aminami

Zbadano możliwość tworzenia się pochodnych tetrahydrooksazyny i heksahydropirymidyny z aldehydu izowalerianowego, nitrometanu i pierwszorzędowych amin alifatycznych. Jako wyjściową aminę stosowano przede wszystkim benzyloaminę, która, jak to stwierdziły inne doświadczenia, jest jedną z najbardziej aktywnych amin w tego rodzaju reakcjach.

Zagadnienie usiłowano rozwiązać trzema znanymi sposobami poddając reakcji mieszaninę: 1. aldehydu, nitrometanu i aminy pierwszorzędowej, 2. (IIa), formaldehydu i aminy pierwszorzędowej, 3. (IIa) i N-hydroksymetyloaminy.

W wyniku tych reakcji otrzymano ciemnobrunatne żywice. W przypadku stosowania (IIa) jako jednego z substratów następował pod wpływem aminy częściowy jego rozkład i wydzielał się aldehyd izowalerianowy. Wielokrotne próby wyodrębnienia z otrzymanych żywic produktów krystalicznych przez działanie alkoholowym roztworem chlorowodoru, kwasu szczawowego lub wysycanie chloroformowego roztworu żywicy gazowym chlorowodorem, nie dały pozytywnych rezultatów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1-Nitro-4-metylo-2-pentanol (I)

Do mieszaniny 99 g aldehydu izowalerianowego i 61 g nitrometanu oziębionej do temp. -5° wkroplono roztwór 56 g wodorotlenku potasowego w 120 ml wody nie przekraczając temperatury 10° . Po wkropleniu mieszano $\frac{1}{2}$ godziny i zakwaszono 5%-owym kwasem siarkowym w temperaturze 0° do pH 2—3. Mieszaninę ekstrahowano eterem. Eter przemywano nasyconym roztworem chlorku sodowego, suszono siarczanem sodu i oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 5 g przedgonu, 134 g nitroalkoholu (tj. 91% wydajności teoretycznej) o temperaturze wrzenia $110^{\circ}/2$ mm Hg, oraz 10 g pozostałości w postaci ciemnych żywic.

Sól sodowa 1-nitro-4-metylo-2-pentanolu

Roztwór metanolanu sodu sporządzony z 240 ml bezwodnego metanolu i 14 g metalicznego sodu wkroplono w temperaturze -5° do 76,2 g nitroalkoholu (I) rozpuszczonego w 150 ml bezwodnego metanolu. Po półgodzinnym mieszaniu wydzielony osad soli sodowej odsączono i przemyto eterem. Otrzymano 75 g białego kryształicznego produktu (tj. około 88% wydajności teoretycznej).

1-Chloro-1-nitro-4-metylo-2-pentanol (IIIa)

Zawiesinę 65,5 g suchej soli sodowej nitrometylopentanolu w 400 ml bezwodnego chloroformu wysycano chlorem w temperaturze 0° energicznie mieszając. Chlorowanie przerywano, gdy pobrana próbka osadu nie ulegała spalaniu. Odsączono powstały chlorek sodowy a roztwór chloroformowy po wyklóceniu z węglanem sodu suszono bezwodnym siarczanem sodu. Po oddestylowaniu chloroformu pozostałość destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 46 g (66% wydajności teoretycznej) bezbarwnego chloronitroalkoholu o temperaturze wrzenia $98,5-99^{\circ}/1$ mm Hg. Temperatura łaźni 115° . Produkt posiadał ostry zapach i był silnie kwaśny (pH około 3).

Analiza:

Dla $C_6H_{12}O_3NCl$ — Obliczono: 7,7% N;
otrzymano: 7,7% N.

$n_D^{20} = 1,4612$
 $d_4^{20} = 1,1852$ $R_{MD}(C_6H_{12}OClNO_2)$ — Obliczono: 41,85;
otrzymano: 42,02.

1-Bromo-1-nitro-4-metylo-2-pentanol (IIIb)

Do zawiesiny 72 g soli sodowej nitrometylopentanolu w 400 ml bezwodnego chloroformu wkroplono w temperaturze 0° roztwór bromu w chloroformie do trwałego jasnożółtego zabarwienia. Bromonitroalkohol wydzielono w sposób opisany poprzednio dla (IIIa). Otrzymano 60 g produktu (67% wydajności teoretycznej) o temperaturze wrzenia $107-108^{\circ}/1,2$ mm Hg. Temperatura łaźni $120-125^{\circ}$.

Analiza:

Dla $C_6H_{12}O_3NBr$ — Obliczono: 6,1% N;
otrzymano: 6,2% N.

$n_D^{18} = 1,4837$ $R_{MD}(C_6H_{12}OBrNO_2)$ — Obliczono: 44,79;
 $d_4^{18} = 1,4386$ otrzymano: 44,93.

5-Nitro-2,8-dwumetylo-4,6-nonandiol (IIa)

Do mieszaniny 29,4 g związku (I) i 20 g świeżo destylowanego aldehydu izowalerianowego dodano 1,6 ml trójetyloaminy. Ogrzewano w ciągu $\frac{1}{2}$ godziny w temp. 35°. Pozostawiono w ciągu 4 dni w temperaturze pokojowej, zobojętniono katalizator rozcieńczonym kwasem solnym i po oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem nie przereagowanych substratów otrzymano 16,5 g surowego produktu, z którego po krystalizacji z czterochlorku węgla uzyskano 6,5 g białych kryształów o t. t. 92–93°.

Analiza:

Dla $C_{11}H_{23}O_4N$ — Obliczono: 56,6% C, 9,8% H, 6,0% N;
otrzymano: 56,3% C, 9,7% H, 6,1% N.

5-Nitro-2,8-dwumetylo-4,6-dwuacetoksynonan (IIb)

4,6 g związku (IIa) rozpuszczono w 30 ml chloroformu, dodano 4,7 g chlorku acetylu i ogrzewano w ciągu dwóch godzin do wrzenia. Oddestylowano rozpuszczalnik i nieprzereagowany chlorek acetylu. Produkt przekrystalizowany z 96%-owego alkoholu daje 3,5 g białych kryształów o t. t. 108,5°.

Analiza:

Dla $C_{15}H_{27}O_6N$ — Obliczono: 56,7% C, 8,5% H, 4,4% N;
otrzymano: 56,5% C, 8,6% H, 4,4% N.

5-Chloro-5-nitro-2,8-dwumetylo-4,6-nonandiol (IVa)

Do mieszaniny 10 g związku (IIIa) i 8,5 g świeżo destylowanego aldehydu izowalerianowego dodano 1 ml trójetyloaminy. Ogrzewano w ciągu godziny w temperaturze 35°. Po schłodzeniu wypadło 6 g krystalicznego osadu. Po krystalizacji z czterochlorku węgla otrzymano 3,5 g produktu o t. t. 125–126°. Z pozostałości po dodaniu eteru wypada 1 g chlorowodoru trójetyloaminy.

Analiza:

Dla $C_{11}H_{22}O_4NCl$ — Obliczono: 49,3% C, 8,2% H, 5,2% N;
otrzymano: 49,5% C, 8,2% H, 5,2% N.

5-Bromo-5-nitro-2,8-dwumetylo-4,6-nonandiol (IVb)

Do mieszaniny 11,3 g związku (IIIb) i 8,5 g aldehydu izowalerianowego dodano 2,6 ml trójetyloaminy. Ogrzewano w temp. 35° w ciągu godziny. Pozostawiono na dwa dni w temperaturze pokojowej. Zobojętniono katalizator rozcieńczonym kwasem solnym. Nieprzereagowane substraty usunięto przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 5 g surowego produktu, z którego po krystalizacji z mieszaniny chloroform-czterochlorek węgla (1:1) uzyskano 3 g białych kryształów o t. t. 133–134°.

Analiza:

Dla $C_{11}H_{22}O_4NBr$ — Obliczono: 42,3% C, 7,0% H, 4,5% N;
otrzymano: 42,5% C, 7,0% H, 4,5% N.

2-Chloro-2-nitro-5-metylo-1,3-heksandiol (VII)

Do mieszaniny 9 g związku (IIIa), 5 g 33%-owego wodnego roztworu aldehydu mrówkowego i 14 ml dioksanu dodano 0,16 ml trójetyloaminy. Ogrzewano w temperaturze 30° w ciągu 1/2 godziny. Po zobojętnieniu katalizatora rozcieńczonym kwasem solnym produkt wyekstrahowano eterem. Po oddestylowaniu eteru pozostało 3 g surowego produktu, z którego po krystalizacji z czterochlorku węgla a następnie benzenu otrzymano 1,5 g białych kryształów o t. t. 103,5—104°.

Analiza:

Dla $C_7H_{14}O_4NCl$ — Obliczono: 39,9% C, 6,6% H, 6,6% N;
otrzymano: 39,6% C, 6,8% H, 6,6% N.

Acetale cykliczne

Acetale cykliczne (Va — Ve) podane w tablicy 1 otrzymywano dwiema metodami:

Metoda 1. 1 mol surowego nitrodiolu i 1,5 mola aldehydu rozpuszczono w dwudziestokrotnej ilości benzenu. Dodano kroplę stężonego kwasu siarkowego i oddestylowano w ciągu trzech godzin rozpuszczalnik, a pozostałość krystalizowano z 96%-owego alkoholu etylowego.

Metoda 2. 1 mol surowego nitrodiolu i 1,5 mola aldehydu rozpuszczono w benzenie. Ogrzewając do wrzenia dodawano kolejno: 0,1 g kwasu benzenosulfonowego, kroplę alkoholowego roztworu chlorowodoru i kroplę stężonego kwasu siarkowego w odstępach godzinnych. Wodę z reakcji usuwano przez powolne oddestylowanie z benzenem. Produkty wyodrębniono i oczyszczono jak w metodzie 1.

STRESZCZENIE

Ustalono warunki przyłączania jednego mola aldehydu izowalerianowego do jednego mola nitrometanu, osiągając 90% wydajności 1-nitro-4-metylo-2-pentanolu (I). Z produktów kondensacji wyodrębniono tworzący się ubocznie 5-nitro-2,8-dwumetylo-4,6-nonandiol (IIa). Identyczną substancję przyrządzono oddzielnie przez działanie na związek (I) nadmiarem aldehydu izowalerianowego, wobec trójetyloaminy jako katalizatora.

Przez chlorowanie i bromowanie soli sodowej substancji (I) otrzymano 1-chloro- i 1-bromo-1-nitro-4-metylo-2-pentanol (IIIa, IIIb). Związki te dają charakterystyczne różowotruskawkowe zabarwienie z alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego.

Działaniem aldehydu izowalerianowego na substancje (IIIa) i (IIIb) przyrządzono 5-chloro- i 5-bromo-5-nitro-2,8-dwumetylo-4,6-nonandiol (IVa, IVb). Szczególnie efektywnym katalizatorem przyłączania cząsteczki aldehydu izowalerianowego do chlorowconitroalkoholi okazała się trójetyloamina. Ilości tej zasady potrzebne do przeprowadzenia kondensacji przy pH około 7 przekraczały normalnie stosowaną ilość katalizatora. Z reakcji powyższych wydzielono jako produkty uboczne chlorowodorki i bromowodorki trójetyloaminy. Powstanie tych związków świadczy o dużej ruchliwości chlorowców w chlorowconitroalkoholach (IIIa) i (IIIb).

Budowę nitrodioli (IIa), (IVb) potwierdzono przez przyrządzenie cyklicznych acetalu pochodnych 5-nitro-4,6-dwu-(izobutylo)-1,3-dioksanu.

Wykazano, że podczas przyłączenia formaldehydu do związku (I) tworzy się, zamiast 2-nitro-5-metylo-1,3-heksandiolu (VI) (jak to podano w literaturze), trójhydroksymetylonitrometan. Powstaje on na skutek wypierania aldehydu izowalerianowego z cząsteczki nitroalkoholu przez formaldehyd. Stwierdzono, że obecność chloru w związku (IIIa) ułatwia reakcję przyłączania jednej cząsteczki formaldehydu. W ten sposób otrzymano 2-chloro-2-nitro-5-metylo-1,3-heksandiol (VI).

Działając pierwszorzędowymi aminami alifatycznymi na diole (IIa) otrzymano ciemnobrunatne żywice, z których nie udało się wyodrębnić żadnych krystalicznych związków.

Otrzymano 11.VI.1954

LITERATURA CYTOWANA

1. Eckstein Z., Urbański T., *Roczniki Chem.*, **26**, 571 (1952).
2. Henry L., *Compt. rend.*, **120**, 1265 (1895); *ibid.*, **121**, 210 (1895); *Rec. trav. chim.*, **16**, 201 (1897).
3. Mousset M. T., *Rec. trav. chim.*, **21**, 95 (1902).
4. Bouveault L., Wahl A., *Bull. Soc. Chim.*, **29**, 643 (1903).
5. Schmidt E., Ascherl A., Mayer L., *Ber.*, **58**, 2430 (1925).
6. Sprang C. A., Degering Ed. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 628 (1943).
7. Hirst E. L., Jones I. K. N., Minahan S., Ochyński F. W., Thomas A. T., Urbański T., *J. Chem. Soc.*, **1947**, 924.
8. Henderson T., Macbeth A. K., *J. Chem. Soc.*, **1922**, 895; Graham H., Macbeth A. K., *J. Chem. Soc.*, **1922**, 1109.
9. Dewar M. I. S., *The Electronic Theory of Organic Chemistry*, London 1950, str. 142.

ON ALIPHATIC NITROCOMPOUNDS. XVIII. ON PRODUCTS OF REACTION OF NITROMETHANE WITH ISOVALERALDEHYDE

by T. URBAŃSKI, Z. ECKSTEIN and W. SOBÓTKA

Institute of Organic Synthesis, Polish Academy of Sciences, Warszawa
Department of Organic Technology, Institute of Technology, Warszawa

The present work is a continuation of experiments on the adding of higher aldehydes to nitromethane. In a former paper ¹⁾ the addition of acetaldehyde was described. Now the addition of iso-valeraldehyde was examined.

Henry ²⁾ previously stated, that one mol of iso-valeraldehyde can be added to nitromethane in alkaline (K_2CO_3) medium to yield 1-nitro-4-methyl-2-pentanol (I). We prepared this compound using the method of Schmidt, Ascherl and Mayer ³⁾ where an equimolecular quantity of KOH in form of the 33% aqueous solution was applied and the reaction liquor was cautiously acidified with sulphuric acid, we obtained

a yield of ca. 90%, i. e. higher than that of the mentioned authors (68%). When verifying the method of Henry¹⁾, Mousset³⁾ or Bouveault and Wahl⁴⁾ with a smaller quantity of KOH as catalyst, we found that after the compound (I) had been distilled off under reduced pressure, the residue contained the new product formed by addition of two moles of iso-valeraldehyde to nitromethane, i. e. 5-nitro-2,8-dimethyl-4,6-nonandiol (II) m. p. 92—93°.

A relatively good yield of the product (II) was obtained (ca. 35% of theoretical), when the compound (I) had been subjected to the action of an excess of iso-valeraldehyde (ca. 2 moles) in presence of triethylamine at pH = 7,0—7,5.

The product (II) can be esterified with acetyl chloride yielding a diacetate (IIb).

It is interesting to point out that the product similar to (II), previously described¹⁾ obtained by adding two moles of acetaldehyde to nitromethane was less stable, than (II). This may be due to a longer distance between the methyl groups and —C—NO₂. Subsequently this would weaken the suggested induction effect of methyl groups.

The sodium salt of (I) can be chlorinated and brominated yielding the oily products (IIIa) and (IIIb) respectively. They show a definite acid reaction (pH ca. 3). When acting with an excess of iso-valeraldehyde on the compound (III), 5-chloro (and bromo)-5-nitro-2,8-dimethyl-4,6-nonandiol (IVa and IVb respectively) have been prepared.

The compounds (II) and (IV) reacted with aldehydes yielding cyclic acetals i. e. derivatives of 5-nitro-4,6-di-(izobutyl)-1,4-dioxane (compounds Va — Ve, table 1).

A striking difference was found between the compounds (I) and (IIIa) as regards their behaviour towards formaldehyde. The formaldehyde displaces iso-valeraldehyde from compound (I) and forms the products of addition of formaldehyde to nitromethane. This is not in agreement with Mousset³⁾ who describes the product of „mixed“ addition of one mol of iso-valeraldehyde and one mol of formaldehyde. On the contrary, the chloro-derivative (IIIa) readily adds formaldehyde under the influence of triethylamine yielding 2-chloro-2-nitro-5-methyl-1,3-hexanediol (VII). The difference is evidently produced by the presence of chlorine in the molecule.

All attempts to obtain definite products by reacting with primary amines on (IIa) led only to formation of dark brown resin, which did not yield any crystalline compounds.