

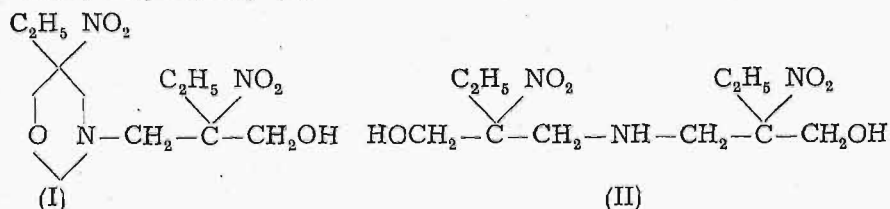
O NITROZWIĄZKACH ALIFATYCZNYCH. XXII. O ACETYLOWANIU
DWU-(2-HYDROKSYMETYLO-2-NITRO)-BUTYLOAMINY

ON ALIPHATIC NITROCOMPOUNDS. XXII. ON ACETYLATION OF
BIS-(2-HYDROXYMETHYL-2-NITRO)-BUTYLAMINE

Tadeusz URBĄŃSKI i Bohdan SZCZYCIŃSKI

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

W pierwszej z prac o reakcjach nitroparafin¹⁾ opisano reakcje 1-nitropropanu z formaldehydem i amoniakiem. Wyjaśniono wówczas, że głównym produktem reakcji jest 5-etylo-5-nitro-3-(2-hydroksymetylo-2-nitrobutylo)-tetrahydro-1,3-oksazyna (I). Pod wpływem ogrzewania z kwasem solnym ulega ona hydrolizie z utworzeniem dwu-(2-hydroksymetylo-2-nitro)-butyloaminy (II):



W pracy niniejszej usiłowaliśmy otrzymać acetylowe pochodne alkoholoaminy (II). Działając na chlorowodorek (II) bezwodnikiem octowym w obecności pirydyny otrzymaliśmy krystaliczną trójacetylową pochodną (II). Usiłowaliśmy również otrzymać N-acetylową pochodną (II), stosując znaną w przemyśle metodę acetylowania grup aminowych w obecności grup fenolowych, bez acetylowania tych ostatnich. W tym przypadku acetylowanie prowadziliśmy działając na roztwór wodny chlorowodoru (II) bezwodnikiem octowym w obecności octanu sodu²⁾. W temperaturze pokojowej bezwodnik octowy nie działał na związek (II). Reakcja przebiegała natomiast pod wpływem ogrzewania, jednak zamiast spodziewanej N-acetylowej pochodnej otrzymaliśmy związek cykliczny (I). Okazało się również, że ogrzewanie aminoalkoholu (II) z wodnym roztworem octanu sodu prowadzi do utworzenia związku (I).

Potrzebny do przejścia (II) $\rightarrow$ (I) formaldehyd powstaje niewątpliwie z częściowego rozkładu substancji (II). Jak stwierdzono w pierwszej z prac tego cyklu¹⁾ ogrzewanie substancji (II) z wodą lub roztworem wodorotlenku sodu prowadzi do wydzielenia formaldehydu oraz utworzenia 2-nitrobutanolu, 2-nitrobutylenu i 5-etylo-5-nitrotetrahydro-1,3-oksazyny. Zarówno w doświadczeniach dawniejszych jak i reakcjach opisanych w pracy niniejszej zwraca uwagę łatwość, z jaką zamyka się pierścień tetrahydro-1,3-oksazyny. Potwierdzenie tej łatwości cyklizacji znajdujemy również w innym spostrzeżonym fakcie, że wolna zasada (II) pozostawiona w eksykatorze nad chlorkiem wapnia na okres kilku miesięcy zamienia się częściowo w zasadę (I). Natomiast chlorowodorek zasady (II) jest trwały i nie ulega zmianom w czasie przechowywania.

Wykonaliśmy również próbę otrzymania N-acetylowej pochodnej (II) przez ogrzewanie acetamidu z formaldehydem i 2-hydroksymetylo-2-etylo-2-nitrobutanolem, jednakże reakcja nie doprowadziła do otrzymania pożądanego produktu, zatrzymując się na przyłączeniu formaldehydu do acetamidu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Acetylowanie zasady (II)

3,5 g chlorowodoru (II) zawieszono w 7 ml bezwodnika octowego i utrzymując chłodzeniem temperaturę 20° dodano 15 ml pirydyny. Po uspokojeniu się pierwszego okresu egzotermicznej reakcji pozostawiono całość na 24 godz. w temperaturze pokojowej, po czym dodano 40 ml wody. Wydzielił się krystaliczny osad trójacetylowej pochodnej (II) w ilości 3,6 g (80% wydajności teoretycznej).

T. t. 68—69° (po krystalizacji z alkoholu etylowego).

Analiza:

$C_{16}H_{27}O_9N$ — Obliczono: 47,3% C, 6,65% H, 10,4% N;

otrzymano: 46,7% C, 6,7 % H, 10,6% N.

Zawartość grup acetylowych określono metodą Kuntza³⁾ (roztworem NaOH w obecności acetonu w temperaturze poniżej 0°):

$C_{10}H_{18}O_6N_3(CH_3CO)_3$ — Obliczono: 9,35% (CH_3CO);

otrzymano: 9,4% (CH_3CO).

Działanie na (II) bezwodnikiem octowym w obecności octanu sodu

2 g chlorowodoru (II) rozpuszczono w 14 ml wody, zmieszano z 0,7 g bezwodnika octowego i natychmiast dodano roztwór 0,8 g octanu sodu w 3 ml wody. Klarowny roztwór ogrzano na łaźni wodnej w ciągu kilku minut aż do zmętnienia. Po oziębieniu wytrącił się krystaliczny produkt (I) z wydajnością 0,95 g (ok. 50% wydajności teoretycznej); t.t. 100—101°, nie ulega zmianie pod wpływem zmieszania ze wzorcową próbką (I).

Analiza:

$C_{11}H_{21}O_6N_3$ — Obliczono: 14,4% N;

otrzymano: 14,55% N.

Działanie na (II) octanem sodu

2 g chlorowodoru (II) rozpuszczono w 17 ml wodnego roztworu zawierającego 0,8 g octanu sodu. Ogrzewanie roztworu do 100° spowodowało zmętnienie. Po oziębieniu wykrystalizował związek (I) w ilości 0,95 g o t.t. 100° (nie ulegała zmianie po zmieszaniu z wzorcową próbką (I)).

Otrzymano 25. I. 1956.

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. BIOS Final Report No 1152, 88.
3. Kuntz A., *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 1982 (1926).

SUMMARY

It has previously been stated, that the main product of the reaction between 1-nitropropane with formaldehyde and ammonia is 5-ethyl-5-nitro-3-(2-hydroxymethyl-2-nitrobutyl)-tetrahydro-1,3-oxazine (I). On warming with hydrochloric acid it was subjected to hydrolysis with the loss of one mole of formaldehyde and bis-(2-hydroxymethyl-2-nitro)-butylamine (II) resulted¹.

In the present paper experiments on acetylation of the product (II) have been described. When the (II) was acetylated with 3 moles of acetic anhydride in the presence of pyridine at room temperature, a crystalline triacetyl derivative of (II), m.p. 68—69°C resulted with a yield of ca 80%.

When the hydrochloride of (II) was subjected to the action of acetic anhydride in aqueous medium in presence of hydrated sodium acetate³, the compound (I), but no N-acetyl derivative of (II) was formed. The same result, i.e. the formation of (I) from (II) was obtained, when acting with aqueous sodium acetate (without acetic anhydride) on (II). Formaldehyde necessary to the transformation of (II) to (I) was evidently furnished by a partial decomposition of (II), described in the former paper¹.

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