

REAKCJE NITROZWIĄZKÓW ALIFATYCZNYCH. XXI. O PRODUKTACH REAKCJI 1-NITROPROPANU Z FORMALDEHYDEM I ETYLENODWUAMINĄ

Tadeusz URBAŃSKI i Ryszard KOLIŃSKI

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

1-Nitropropan reaguje z formaldehydem i etylenodwuaminą tworząc nową pochodną dwuazabicyklo-(3,3,2)-dekamu. Związek ten pod wpływem chlorowodoru ulega częściowej decyklizacji z utworzeniem pochodnych 1,4-dwuazacykloheptanu (homopiperazyny).

1-Нитропропан реагирует с формальдегидом и этилендиамином, образуя новую производную диазабисцикло-(3,3,2)-декана. Это соединение под влиянием хлористого водорода подвергается открытию одного из колец с образованием 1,4-диазациклогептана (гомопиперазина).

1-Nitropropane can react with formaldehyde and ethylenediamine forming a new derivative of diazabicyclo-(3,3,2)-decane. It can be subjected to a partial ring-opening under the action of hydrochloric acid. Derivatives of 1,4-diazacycloheptane (homopiperazine) were thus formed.

W dalszym ciągu badań nad reakcjami nitroparafinów z aldehydami i amoniakiem lub aminami zbadano reakcję 1-nitropropanu z formaldehydem i etylenodwuaminą.

Z jednej strony celem pracy było wyjaśnienie, czy w trakcie tych reakcji tworzą się produkty z pierścieniem tetrahydro-1,3-oksazynowym¹⁾ lub heksahydropirymidynowym²⁾. Z drugiej strony chodziło o otrzymanie związków pochodnych etylenodwuaminy, a więc substancji, które mogłyby mieć działanie antyhistaminowe lub mogły służyć do otrzymania substancji antyhistaminowych.

Reakcję 1-nitropropanu z formaldehydem i etylenodwuaminą prowadzono mieszając odczynniki w stosunku molowym 2:4:1 w temperaturze pokojowej. Następowiała samorzutna reakcja, w wyniku której tworzył się produkt żywcowaty obok warstwy wodnej. Obydwie fazy oddzielono i zbadano każdą z nich oddzielnie.

Warstwę żywicowąta przerabiano w dwojaki sposób. Prostszy sposób polegał na tym, że żywicę rozpuszczano w etanolu i pozostawiono do krystalizacji. Otrzymano krystaliczną aminę o t. t. 104—106°, której na podstawie analizy i własności przypisano budowę 3,7-dwunitro-3,7-dwuetylo-1,5-dwuazabicyklo-(3,3,2)-dekanu (I). Pozostałość po krystalizacji stanowi żywicowaty polimer, którego nie badano. Fakt tworzenia się polimerów w analogicznych reakcjach nitroparafinów został opisany poprzednio przez jednego z nas i współpracowników¹⁻³⁾.

Innym sposobem przerobu żywicy było działanie na nią etanolemowym roztworem chlorowodoru. Otrzymany produkt rozdzielono przez krystalizację na dwa chlorowodorki: chlorowodorek (A) o t. t. 180° (z rozkł.) i chlorowodorek (B) zwęglaający się ok. 300°, dający nitrozopochodną o t. t. 90—92°. Prace nad wyjaśnieniem budowy tych związków będą przedmiotem późniejszych publikacji.

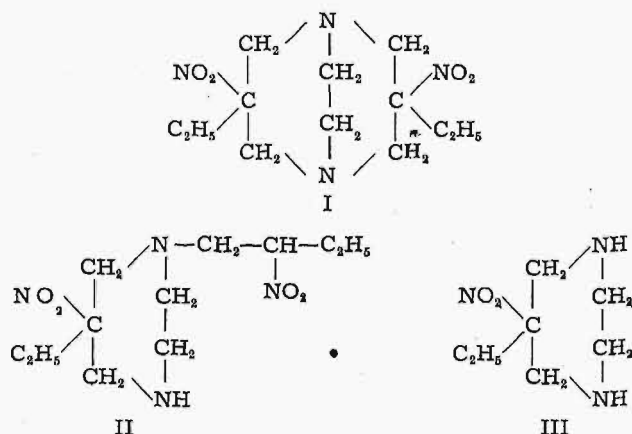
Amina (I) daje z etanolemowym roztworem chlorowodoru po oziębieniu monochlorowodorek (I), który rozpuszczony w wodzie ulega hydrolizie z wydzieleniem wolnej aminy (I).

Amina (I) nie reaguje z jodkiem metylu. Szereg prób otrzymania metylujodku — bez rozpuszczalnika lub w metanolu w temperaturze od 18° do 100° (w zatopionych rurach), pomimo zmiany czasu ogrzewania od kilku do 30 godz. — nie dał wyniku. Przeważnie regenerowano niezmienną aminę (I), a zastosowanie bardziej energicznych warunków prowadziło do zesmolenia. Nie udało się także otrzymać pikrynianu.

Amina (I) jest trwała wobec stężonego kwasu solnego i 10⁰/₀-owego ługu sodowego na zimno, ogrzewana z tymi odczynnikami rozkłada się. Nie zmienia się natomiast podczas ogrzewania z pirydyną.

Dla zorientowania się w budowie przestrzennej układu 1,5-dwuazabicyklo-(3,3,2)-dekanu zbudowano model związku. Stwierdzono, że mostek etylenowy leży nad płaszczyzną pierścienia 8-członowego. Występują dwie płaszczyzny symetrii: jedna przechodząca przez atomy azotu i mostek etylenowy oraz druga, prostopadła do poprzedniej, przechodząca przez węgle 3 i 7 i podstawniki stojące przy tych węglach.

Możliwe są także izomery geometryczne: w konfiguracji *cis-cis* obie grupy nitrowe leżałyby po stronie mostka etylenowego. W innych położeniach byłyby możliwe izomery *cis-trans*- i *trans-trans*-. Dla aminy (I) najdogodniejszy przestrzennie (wywołujący najslabsze napięcia) jest izomer *cis-cis*-. W celu wyjaśnienia budowy aminy (I) poddano ją degradacji. Stwierdzono, że podczas 2-godzinnego gotowania chlorowodoru aminy (I) z etanolem tylko część substratu reaguje z wydzieleniem formaldehydu i utworzeniem chlorowodoru 1-(2-nitro-*n*-butylo)-6-nitro-6-etylo-1,4-dwuazacykloheptanu (II).



Gotowanie chlorowodoru (II) ze stężonym kwasem solnym daje chlorowodorek 6-nitro-6-etylo-1,4-dwuazacykloheptanu (III). W mieszaninie reakcyjnej stwierdzono obecność formaldehydu i pierwszorzędowego nitroparafinu.

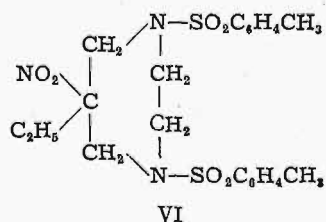
Gotowanie aminy (I) ze stężonym kwasem solnym daje chlorowodorek (III). Gotowanie aminy (I) z etanolem z roztworem chlorowodoru daje mieszaninę chlorowodorów (II) i (III). Wydajność produktów zależy od czasu ogrzewania. Otrzymuje się tym więcej chlorowodoru (II), im krótszy był czas ogrzewania.

Z przebiegu reakcji wynika, że degradacja aminy (I) przebiega stopniowo z wytworzeniem najpierw chlorowodoru (II), a następnie chlorowodoru (III). Budowę związku (II) ustalono na podstawie analizy: wolnej zasady (II), jedno chlorowodoru (II) i N-mononitrozowej pochodnej (IV).

Amina (II) jest oleistą cieczą. Nitrozoamina (IV) jest także oleistą cieczą, daje reakcję Liebermana. Hydrolizowana stężonym kwasem solnym daje chlorowodorek (III).

Budowę związku (III) ustalono przyrządzając i analizując: wolną aminę (III), dwuchlorowodorek (III), pikrynian (III), N,N'-dwunitrozową pochodną (V) oraz 1,4-dwutosylową pochodną (VI).

Amina (III) jest cieczą b. łatwo rozpuszczalną w wodzie. Nitrozoamina (V) daje reakcję Liebermana, a hydrolizowana stęż. kwasem solnym daje wyjściowy chlorowodorek III.



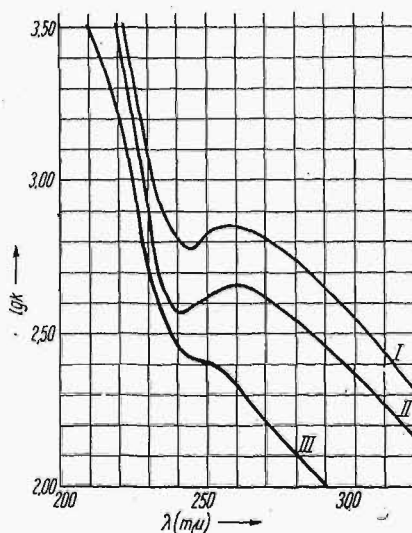
Związek (VI) jest nierozpuszczalny w ługu, co potwierdza drugorzędowy charakter aminy (III).

Związki należące do układu 1,4-dwuazacykloheptanu (homopiperazyny) są opisane w literaturze⁴). Należy podkreślić podobne własności fizyczne pochodnych homopiperazyny i aminy (III).

Tablica 1

	Amina	HCl	N-nitrozo pochodna	Pikrynian	Tosylowa pochodna
amina (III)	ciekła	zwęglenie ok. 300°	124	151	169
homopiperazyna	„	„	92	265	151

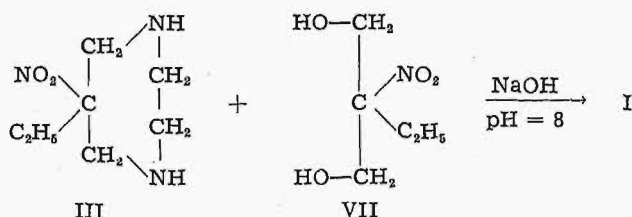
Dla dalszego wyjaśnienia budowy otrzymanych związków zbadano ich widmo absorpcji w ultrafiolecie (rys. 1).



Rys. 1 — Widmo absorpcji w ultrafiolecie: I — 3,7-dwunitro-3,7-dwuetylo-1,5-dwuazabicyklo-(3,3,2)-dekanu; II — 1-(2'-nitro-*n*-butylo)-6-nitro-6-etylo-1,4-dwuazacykloheptanu; III — 6-nitro-6-etylo-1,4-dwuazacykloheptanu

Dla związków (I) i (II) występuje maksimum grupy nitrowej ok. 260 mμ. Dla związku (III) absorpcja jest zmieniona, występuje przegięcie przy 250 mμ, co w myśl hipotezy jednego z nas⁵) świadczy o istnieniu wiązania wodorowego między grupami —NO₂ i =NH. Dla aminy (I) wiązanie wodorowe jest niemożliwe, gdyż posiada ona tylko III-rzędowe grupy aminowe. W chlorowodoru (II) istnieje jedna II-rzędowa grupa aminowa i dwie grupy nitrowe. Może więc istnieć wiązanie wodorowe między grupą NH a jedną z grup nitrowych, lecz druga z grup nitrowych winna dawać maksimum absorpcji. Model budowy związku (III) świadczy o zbliżeniu między grupą nitrową a grupami NH, dostatecznym do utworzenia wiązania wodorowego.

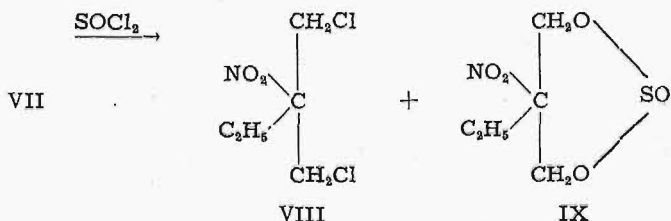
Budowę otrzymanych związków udało się potwierdzić drogą częściowej syntezy. Wykonano kondensację aminy (III) z 2-nitro-2-etylo-propanodiolem-1,3 (VII) w środowisku wodnym wobec 10%-owego wodorotlenku sodowego



Z otrzymanej żywicy wydzielono aminę o t. t. 102—104°, która okazała się identyczna z aminą (I).

Próba wykonania syntezy 1,4-dwutosylo-6-nitro-6-etylo-1,4-dwuazacykloheptanu (VI) z N,N'-dwutosyloetylenodwuaminy, oparta na syntezie analogicznej pochodnej 1,4-dwuazacykloheptanu⁴⁾, nie dała jednak wyniku.

Niezbędny do syntezy 1,3-dwuchloro-2-nitro-2-etylo-propan (VIII) przyrządzono z diolu (VII) działaniem chlorku tionylu w pirydynie, analogicznie do opisanego trójchlorometylonitrometanu⁶⁾. Jako produkt uboczny powstaje siarczyn 2-nitro-2-etylopropanodiolu-1,3 (IX).



Kondensację pochodnej dwuchloropropanu (VIII) z N,N'-dwutosyloetylenodwuaminą prowadzono wobec wodno-alkoholowego roztworu KOH, pirydyny lub trójetyloaminy. Reakcja nie zachodziła, prawdopodobnie z powodu małej ruchliwości chloru w α -chloronitrozwiązkach tego typu⁷⁾.

Warstwę wodną z kondensacji 1-nitropropanu z formaldehydem i etylenodwuaminą pozostawiono do odparowania, w czasie którego nastąpiła częściowa krystalizacja. Wydzieloną równocześnie żywicę rozpuszczono w etanolu i odsączono stały produkt. Jest to III-rzędowa amina o t. t. 137—139°, której ze względu na bardzo małą ilość nie badano. Roztwór żywicy w etanolu zadano etanolowym roztworem chlorowodoru. Chlorowodorki rozdzielono przez krystalizację z etanolu. Stwierdzono, że są to chlorowodorki: etylenodwuaminy i aminy (III).

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Reakcja 1-nitropropanu z formaldehydem i etylenodwuaminą

Reakcję wykonano używając odczynników w stosunku molowym 2:4:1.

Do 9,8 g (0,125 mola) 77%-owego wodnego roztworu etylenodwuaminy dodano porcjami mieszając i chłodząc 50 ml (0,5 m) 30%-owego formaldehydu. Następnie dodano 22,3 g (0,25 mola) 1-nitropropanu. Mieszaninę reakcyjną pozostawiono na 24 godz. w temperaturze pokojowej. Otrzymany produkt składał się z warstwy wodnej i lepkiej, jasnożółtej żywicy. Warstwę wodną (o pH około 9) oddzielono przez dekantację, żywicę przemyto dwukrotnie wodą dla usunięcia nieprzereagowanych formaldehydu i etylenodwuaminy. Wodę z przemycania dołączono do warstwy wodnej (o przerobie roztworu wodnego patrz dalej — str. 210). Żywica rozpuszcza się łatwo w etanolu, benzenie, acetonie, chloroformie i dioksanie, trudno w wodzie, eterze etylowym i naftowym.

Wyodrębnienie 3,7-dwunitro-3,7-dwuetylo-1,5-dwuazabicyklo-(3,3,2)-dekanu (I)

Żywicę rozpuszczono w 75 ml etanolu i roztwór pozostawiono do powolnego odparowania w temperaturze pokojowej. W czasie odparowywania następowała krystalizacja. Wypadające kryształy odsączono. Sączenie powtarzano aż do ustania krystalizacji — po około 4 miesiącach. Produkt krystalizowano dwukrotnie z etanolu. Ługi po krystalizacji dołączano do roztworu żywicy. Otrzymano 11,0 g surowej aminy (I), co stanowi 38,4% wydajności teoretycznej, oraz 23,5 g ciemnobrązowej żywicy. Aminę (I) oczyszczono dodatkowo przez rozpuszczenie w niewielkiej ilości benzenu i wytrącenie zanieczyszczeń etanolem. Roztwór sączone, zagęszczano i pozostawiano do krystalizacji. Otrzymany produkt krystalizowano z etanolu. Czynność tę powtarzano, dopóki produkt nie przestał dawać osadu z etanolem i roztworem kwasu pikrynowego.

Czysty 3,7-dwunitro-3,7-dwuetylo-1,5-dwuazabicyklo-(3,3,2)-dekan (I) krystalizuje w postaci białych, spłaszczonych igieł o t. t. 104—106°. Związek jest dobrze rozpuszczalny w benzenie, acetonie, chloroformie i na gorąco w etanolu; trudno w wodzie i eterze.

Analiza:

Dla wzoru $C_{12}H_{22}N_4O_4$ — Obliczono: 50,4% C, 7,7% H, 19,6% N,
otrzymano: 50,6% C, 7,6% H, 19,7% N,
ciężar cząsteczkowy 286; ciężar cząsteczkowy met. Rasta 296.

Chlorowodorek aminy (I)

1 g aminy (I) zawieszono w 5 ml etanolu i dodano 2,5 ml etanolowego roztworu chlorowodoru. Roztwór oziębiono i odsączono osad. Chlorowodorek (0,8 g) po kilkukrotnej krystalizacji z etanolu otrzymano w postaci białych igieł o t. t. 140—141°. Chlorowodorek aminy (I) rozpuszcza się dobrze w etanolu, trudno w innych rozpuszczalnikach organicznych; w wodzie ulega hydrolizie wydzielając wolną aminę (I)

Analiza:

Dla wzoru $C_{12}H_{23}N_4O_4Cl$ — Obliczono: 17,4% N, 10,1% Cl;
otrzymano: 17,7% N, 9,9% Cl.

Hydroliza 3,7-dwunitro-3,7-dwuetylo-1,5-dwuazabicyklo-(3,3,2)-dekanu (I)

a) Chlorowodorek aminy (I) i etanol

3,2 g (0,01 mola) chlorowodoru (I) rozpuszczono w 96%-owym etanolu i gotowano 2 godziny pod chłodnicą zwrotną. Roztwór oziębiono i odsączono 2 g niezmienionego chlorowodoru aminy (I) o t. t. 138—140°. Chlorowodorek rozłożono niewielką ilością wody i odsączono wolną aminę. Roztwór wodny zadano acetonem, lecz nie wytrącił się osad. Świadczy to o nieobecności chlorowodoru 6-nitro-6-etylo-1,4-dwuazabicykloheptanu (III), który w takich warunkach wytrąca się z roztworu. Z przesączu alkoholowego oddestylowano alkohol. Destylat zadano roztworem 2,4-dwunitrofenylohydrazyny, wytrącił się osad 2,4-dwunitrofenylohydrazonu formaldehydu w postaci żółtych igieł. Po dwukrotnej krystalizacji z etanolu t. t. wynosiła 164—166°. Fenylohydrazon nie daje depresji t. t. z próbką oryginalnego preparatu o t. t. 166°. Pozostałość po destylacji oziębiono i odsączono krystały.

Otrzymany chlorowodorek 1-(2'-nitro-*n*-butylo)-6-nitro-6-etylo-1,4-dwuazabicykloheptanu (II) jest bardzo dobrze rozpuszczalny w etanolu. Po kilkakrotnej krystalizacji otrzymano 0,5 g chlorowodoru o t. t. 160—162° (z rozkładem) w postaci białych, drobnych krystałów.

Analiza:

Dla wzoru $C_{11}H_{23}N_4O_4Cl$ — Obliczono: 41,5% C, 7,4% H, 18,0% N;
otrzymano: 41,7% C, 7,3% H, 18,1% N.

b) Amina (I) i stężony kwas solny

2,9 g (0,01 mola) aminy (I) rozpuszczono w 10 ml stężonego kwasu solnego i gotowano 8 godzin pod chłodnicą zwrotną. Roztwór zagęszczono i zadano etanolem. Po oziębieniu otrzymano 1,3 g (52%) chlorowodoru 6-nitro-6-etylo-1,4-dwuazabicykloheptanu (III).

Chlorowodorek oczyszczono rozpuszczając w wodzie i wytrącając acetonem. Otrzymano białe, krystaliczne blaszki nie topiące się, lecz zwęglające w temp. ok. 300°C.

Analiza:

Dla wzoru $C_7H_{17}N_3O_2Cl_2$ — Obliczono: 34,2% C, 6,9% H, 17,1% N, 28,9% Cl;
otrzymano: 34,6% C, 6,6% H, 17,0% N, 29,4% Cl.

Tablica 2

Czas ogrzewania (godz.)	Wydajność chlo- rowodoru aminy (III)		Wydajność chlo- rowodoru aminy (II)	
8	0,4 g	16,6%	1,6 g	51,6%
12	1,0 g	41,6%	0,8 g	28,5%
16	1,3 g	54,1%	0,3 g	9,6%

c) Amina (I) i etanolowy roztwór HCl

2,9 g (0,01 mola) aminy (I) rozpuszczono w 50 ml etanolu, dodano 10 ml etanolowego roztworu chlorowodoru i roztwór gotowano na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną, po czym pozostawiono na noc w lodówce. Wytrącały się krystały chloro-

wodorku aminy (III), które odsączono. Przesącz zągęszczono i pozostawiono do dodatkowej krystalizacji. Złączone osady odsączono i rozpuszczono w małej ilości etanolu. Nierozpuszczoną część osadu odsączono na gorąco. Jest to chlorowodorek aminy (III). Z przesączu wykrystalizował chlorowodorek aminy (II).

W zależności od czasu ogrzewania otrzymywano różne wydajności obu produktów (tablica 2, str. 207).

1-(2'-nitro-*n*-butylo)-6-nitro-6-etylo-1,4-dwuazacykloheptan (II)

a) Wolna amina (II)

0,5 chlorowodorku (II) rozpuszczono w wodzie i zobojętniono wodorotlenkiem sodowym. Wydzielające się oleiste krople wyciągnięto eterem. Roztwór wysuszono Na_2SO_4 , eter oddestylowano, pozostały olej wysuszono w eksykatorze próżniowym.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$ — Obliczono: 20,4% N; ciężar cząsteczkowy 274;
otrzymano: 20,7% N; ciężar cząsteczkowy Rast 267.

2) Chlorowodorek (II) i kwas solny

3,1 g (0,01 mola) chlorowodorku (II) zadano 10 ml stężonego kwasu solnego i ogrzewano na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 10 godzin. Roztwór podzielono na dwie części: (a) i (b).

a) Roztwór rozcieńczono wodą i wyekstrahowano eterem. Roztwór eterowy przemyto 10%-owym wodorotlenkiem sodowym. Do alkalicznego roztworu dodano nasyconego roztworu azotynu sodu i rozcieńczonego kwasu siarkowego. Czerwone zabarwienie znikające po zakwaszeniu wskazuje na obecność I-rzędowego nitroparafinu.

b) Drugą część roztworu zadano etanolem i oddestylowano alkohol. Destylat zbierano do roztworu 2,4-dwunitrofenylohydrazyny. Otrzymano żółty osad 2,4-dwunitrofenylohydrazonu formaldehydu o t. t. 164—166°, nie dający depresji t. t. po zmieszaniu z oryginalnym preparatem.

Pozostałość po destylacji oziębiono i odsączono osad. Produkt oczyszczono rozpuszczając go w wodzie acetonem. Otrzymano 1,8 g chlorowodorku aminy (III). Wydajność 65%.

3) Nitrozoamina (IV)

0,5 g chlorowodorku (II) rozpuszczono w wodzie i dodano nasyconego roztworu azotynu sodu, po czym roztwór zakwaszono kwasem solnym. Otrzymany olej rozpuszczono w eterze, ekstrakt przemyto roztworem węglanu sodu, wysuszono bezwodnym siarczanem sodu i oddestylowano rozpuszczalnik. Olej wysuszono w eksykatorze próżniowym. Nitrozoamina (IV) daje reakcję Liebermana.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_5$ — Obliczono: 23,1% N;
otrzymano: 22,8% N.

4) Hydroliza nitrozoaminy (IV) kwasem solnym

Oleistą nitrozoaminę zadano 2 ml stężonego kwasu solnego i gotowano w ciągu 1 godziny pod chłodnicą zwrotną. Oziębiony roztwór zadano acetonem. Wytrącił się chlorowodorek 6-nitro-6-etylo-1,4-dwuazacykloheptanu (III), który zidentyfikowano otrzymując nitrozoaminę (V).

6-nitro-6-etylo-1,4-dwuazacykloheptan (III)

1) Wolna amina (III)

0,5 g chlorowodoru (III) zawieszono w 5 ml chloroformu i dodawano kroplami 10%-owy wodorotlenek sodowy aż do zniknięcia osadu. Oddzielono chloroform, wysuszono Na_2SO_4 i odparowano rozpuszczalnik. Po wysuszeniu w eksykatorze próżniowym otrzymano 0,1 g aminy (III). Jest to olej bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ — Obliczono: 24,3% N, ciężar cząsteczkowy 173;
otrzymano: 24,3% N, ciężar cząsteczkowy (Rast) 185.

2) Reakcja aminy (III) z 2-nitro-2-etylopropanodiolem-1,3 (VII)

1,25 g (0,005 mola) chlorowodoru (III) rozpuszczono w wodzie i dodano 10%-owego wodorotlenku sodowego do pH 8. Do roztworu dodano 0,75 g (0,005 mola) diolu (VII) i roztwór pozostawiono do następnego dnia. Powstałą żywicę oddzielono, rozpuszczono w etanolu i pozostawiono do krystalizacji na kilka tygodni. Odsączone kryształy rozpuszczono w etanolu i odsączono na gorąco nierozpuszczony chlorek sodu. Roztwór ostudzono i otrzymano surowy produkt o t. t. 95–100°.

Rozpuszczono go w niewielkiej ilości benzenu i wytrącono zanieczyszczenia etanolem. Roztwór przesączono i zateżono. Otrzymany produkt przekrystalizowano dwukrotnie z etanolu. Otrzymano 0,2 aminy (I) o t. t. 102–104°.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$ — Obliczono: 19,6% N;
otrzymano: 19,5% N.

Otrzymana amina nie daje depresji t. t. z aminą (I) otrzymaną poprzednio.

3) Nitrozoamina (V)

0,2 g chlorowodoru (III) rozpuszczono w wodzie i dodano 20%-owego roztworu azotynu sodu. Odsączono wytrącony osad i przekrystalizowano z alkoholu. Otrzymano około 0,1 g nitrozoaminy (V) o t. t. 123–124°. Związek daje reakcję Liebermana.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4$ — Obliczono: 30,3% N;
otrzymano: 30,3% N.

4) Hydroliza nitrozoaminy (V) kwasem solnym

0,2 g nitrozoaminy (V) hydrolizowano przez ogrzewanie ze stężonym kwasem solnym do zaniku dwu faz. Z ostudzonego roztworu wytrącono acetonem chlorowodorek aminy (III). Otrzymano z niego pikrynian o t. t. 148–151°, identyczny z pikrynianem (III) otrzymanym poprzednio.

5) Pikrynian aminy (III)

0,2 g chlorowodoru (III) rozpuszczono w wodzie i dodano nasyconego wodnego roztworu kwasu pikrynowego. Osad odsączono i przekrystalizowano z alkoholu. Otrzymano 0,1 g pikrynianu (III) o t. t. 149–151°.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ — Obliczono: 20,0% N;
otrzymano: 20,2% N.

6) 1,4-Dwu-*p*-toluenosulfo-6-nitro-6-etylo-1,4-dwuazacykloheptan (VI)

Do 0,5 g chlorowodoru (III) dodano 3 g chlorku *p*-toluenosulfonowego, a następnie 10 ml pirydyny. Mieszaninę ogrzewano w ciągu 10 minut, ostudzone i wylano do wody. Odsączono osad. Po kilkakrotnej krystalizacji z etanolu otrzymano 0,3 g produktu (VI), nierozpuszczalnego w wodorotlenku, o t. t. 167—169°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{21}H_{27}N_3O_6S_2$ — Obliczono: 8,7% N;

otrzymano: 8,7% N.

Warstwa wodna z kondensacji 1-nitropropanu z formaldehydem i etylenodwuaminą

Warstwę wodną (po oddzieleniu żywicy, jak podano na str. 206) pozostawiono do odparowania w temperaturze pokojowej. Otrzymano żywicę zawierającą kryształy. Żywicę rozpuszczono w etanolu i odsączono krystaliczny osad (0,5 g), który po przekrystalizowaniu z etanolu, a następnie z benzenu miał t. t. 137—139°.

Jest to III rzędowa amina, dająca chlorowoderek o t. t. 212—214° (z rozkł.). Bliżej badana nie była. Roztwór żywicy zadano alkoholowym HCl i oziębiono. Odsączono osad chlorowodoru (10 g). Przez wygotowywanie z etanolem rozdzielono chlorowodorki na nierozpuszczalny chlorowodorek etyleno-dwuaminy (7 g, identyfikacja pikrynianu i dwubenzoilowej pochodnej) oraz rozpuszczalny w etanolu chlorowodorek 6-nitro-6-etylo-1,4-dwuazacykloheptanu (III) (2 g), z którego otrzymano nitrozoaminę (V) o t. t. 122—123°.

1,3-Dwuchloro-2-nitro-2-etylopropan (VIII)

Do roztworu 15 g (0,1 mola) diolu (VII) w 20 ml (0,25 mola) pirydyny wkraplano bardzo wolno (ok. 5 godz.) 15 ml (0,2 mola) chlorku tionylu, utrzymując mieszaninę reakcyjną w temperaturze 40—50°. Następnego dnia ogrzewano w ciągu 1 godziny na wrzącej łaźni wodnej dla usunięcia dwutlenku siarki. Po ochłodzeniu do ok. 40° wylano produkt do wody i pozostawiono w lodówce do skrzepnięcia. Odsączono osad, który przekrystalizowano z 70%-owego alkoholu. Otrzymano 9,5 g (51%) białego krystalicznego produktu (VIII) o t. t. 48—50°.

Analiza:

Dla wzoru $C_5H_9NO_2Cl_2$ — Obliczono: 7,5% N, 38,2% Cl;

otrzymano: 7,5% N, 38,7% Cl.

Z ługów po krystalizacji otrzymano ok. 1 g siarczynu 2-nitro-2-etylopropanodiolu-1,2 (IX) o t. t. 68—70°.

Analiza:

Dla wzoru $C_5H_9NO_5S$ — Obliczono: 7,2% N, 22,05% S;

otrzymano: 7,3% N, 22,5% S.

Część analiz wykonał mgr inż. J. Urbański.

STRESZCZENIE

Przeprowadzono kondensację 1-nitropropanu z formaldehydem i etylenodwuaminą w stosunku molowym 2:4:1. Z otrzymanej żywicy wydzielono krystaliczny produkt, któremu na podstawie własności i analiz przypisano budowę 3,7-dwunitro-3,7-dwuetylo-1,5-dwuazacyklo-(3,3,2)-dekanu (I).

Amina (I) hydrolizowana etanolem daje chlorowoderek 1-(2'-nitro-*n*-butylo)-6-nitro-6-etylo-1,4-dwuazacykloheptanu (II) i chlorowoderek 6-nitro-6-etylo-1,4-dwuazacykloheptanu (III), oraz formaldehyd i I-rzędowy nitroparafin. Amina (III) reaguje z 2-nitro-2-etylopropanodiolem-1,3 (VII) dając aminę (I). Próba syntezy pochodnej dwutosylowej aminy (I) z 1,3-dwuchloro-2-nitro-2-etylopropanu (VIII) i N,N'-dwutosyloetylenodwuaminy nie powiodła się.

Autorzy składają serdeczne podziękowanie mgr J. Świętosławskiej za umożliwienie zbadania, a mgr D. Ciecierskiej i mgr B. Kontnik za zbadanie widm absorpcji w ultrafiolecie opisanych związków.

Otrzymano 21.V.1955.

LITERATURA CYTOWANA

1. Hirst E. L., Jones J. K. N., Minahan S., Ochylński F. W., Thomas A. T., Urbański T., *J. Chem. Soc.*, **1947**, 924; Urbański T., Lipska E., *Roczniki Chem.*, **26**, 182 (1952); Urbański T., Gürne D., *Roczniki Chem.*, **28**, 175 (1954).
2. Malinowski S., Urbański T., *Roczniki Chem.*, **25**, 183 (1951).
3. Urbański T., *Pat. Bryt.* 601101 (1948); *Pat. Ameryk.* 2419042 (1947); Urbański T., Poole H. J., *Pat. Bryt.* 616337 (1949).
4. Bleier L., *Ber.*, **32**, 1825 (1899); Howard C., Marckwald W., *Ber.*, **32**, 2038 (1899); McElvain S. M., Bannister L. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1126 (1954).
5. Urbański T., *Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III*, **1**, 239 (1953); Urbański T., Ciecierska D., *Roczniki Chem.*, **29**, 11 (1955).
6. Fort G., McLean A., *J. Chem. Soc.*, **1948**, 1902.
7. Kleinfeller H., *Ber.*, **62**, 1582 (1929); Boyd R. N., Hansen R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3737 (1953).

REACTIONS OF ALIPHATIC NITROCOMPOUNDS. PART XXI. ON PRODUCTS OF REACTION OF 1-NITROPROPANE WITH FORMALDEHYDE AND ETHYLENEDIAMINE

by T. URBĄŃSKI and R. KOLIŃSKI

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

Continuing former experiments on reactions of primary nitroparaffins with formaldehyde and ammonia or amines¹⁾ the authors now examined the products of the reaction of 1-nitropropane with formaldehyde and ethylenediamine in the molar ratio 2:4:1. When the components were mixed at room temperature, a spontaneous reaction occurred and the resinous product of reaction separated. It was then processed in the following way:

The resin was dissolved in ethanol and the solution was left to slow evaporation. This yielded a crystalline amine, m. p. 104—106°, to which we ascribed the structure of 3,7-dinitro-3,7-diethyl-1,5-diazabicyclo-(3,3,2)-decane (I). The residue from the crystallisation was a resinous polymer which was not further investigated.

Following are the properties of the amine (I).

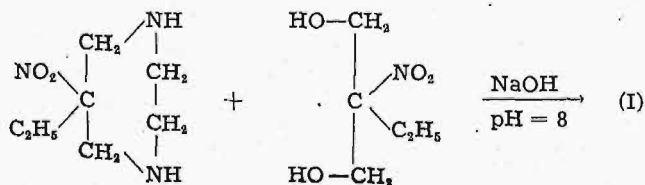
It formed a hydrochloride, under action of alcoholic hydrogen chloride, m. p. 140—141°. The hydrochloride of (I) was hydrolysed by water and free amine (I) was precipitated.

The amine (I) did not react with methyl iodide. It is stable towards conc. hydrochloric acid and 10% NaOH when cold, but decomposed on heating.

When the hydrochloride of (I) was refluxed for 2 hours in ethanol a certain amount of the base (I) was subjected to a partial hydrolysis, formaldehyde was split off and hydrochloride of 1-(2'-nitro-*n*-butyl)-6-nitro-6-ethyl-1,4-diazacycloheptane (II) m. p. 160—162° formed. The product (II) yielded an oily N-nitroso compound under action of nitrous acid. Further warming of hydrochloride (II) or the N-nitrosoderivative with conc. hydrochloric acid yielded hydrochloride of 6-nitro-6-ethyl-1,4-diazacycloheptane (III), decomp. ca. 300°. The other products of reaction were: formaldehyde and a primary nitroparaffin, presumably 1-nitropropane. The base (III) yielded an N-dinitrosoderivative (m. p. 124°) under action of nitrous acid. When reacted with tosyl chloride it yielded a ditosyl derivative (VI), m. p. 169°.

The ultraviolet absorption spectra of (I) and (II) show a maximum near 260 mμ, which is specific for the nitrogroup. The base (III) does not show a maximum only a bend near 250 mμ, which according to the hypothesis of one of the authors⁵⁾ is produced by the hydrogen bond between the oxygen atom of the NO₂ group and the hydrogen of the NH group. This brings additional proof of the structures ascribed to the products (I), (II) and (III).

Further evidence was obtained by a partial synthesis of (I): when amine (III) was warmed with 2-nitro-2-ethyl-propanediol-1,3 (VII) in presence of aqueous sodium hydroxide the base (I) was obtained:



Experiments of synthesising ditosyl derivative (VI) in a way analogous to the known synthesis of 1,4-diazacycloheptane⁴⁾, starting from N,N'-ditosyl-ethylenediamine, failed.

1,3-dichloro-2-nitro-2-ethyl-propane (VIII) (m. p. 48—50°) necessary for this synthesis was prepared from the diol (VII) by action of thionyl chloride in pyridine, in a way analogous to the known method of preparing trichloromethylnitromethane⁶⁾. A by product — sulfurous ester of 2-nitro-2-ethyl-propanediol-1,3 (IX) (m. p. 68—70°) was also obtained.