

O NITROZWIĄZKACH ALIFATYCZNYCH.
XXX. O PRODUKTACH REAKCJI 1-NITRO-*n*-PENTANU I
1-NITRO-*n*-HEKSANU Z FORMALDEHYDEM I AMONIAKIEM
LUB AMINAMI PIERWSZORZĘDOWYMI

ON ALIPHATIC NITROCOMPOUNDS.
PART XXX. ON REACTION PRODUCTS OF 1-NITRO-*n*-PENTANE
AND 1-NITRO-*n*-HEXANE WITH FORMALDEHYDE
AND AMMONIA OR PRIMARY AMINES

Tadeusz URBĄŃSKI, Halina DĄBROWSKA, Barbara LESIOWSKA
i Hanna PIOTROWSKA

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

W dalszym ciągu badań nad reakcjami nitroparafin z formaldehydem i amoniakiem lub aminami¹⁾ autorzy postawili sobie za zadanie ustalenie czy z 1-nitro-*n*-pentanu i 1-nitro-*n*-heksanu oraz formaldehydu i amoniaku lub amin pierwszorzędowych można otrzymać pochodne 5-nitrotetrahydroooksazyny-1,3.

W tym celu, w pierwszym etapie pracy z obu powyższych nitroparafin pierwszorzędowych i formaldehydu otrzymano nieznane dotychczas w literaturze alkohole dwuwodorotlenowe (I), tj. 2-nitro-2-*n*-butylo- (Ia) i 2-nitro-2-*n*-amylopropandiol-1,3 (Ib).

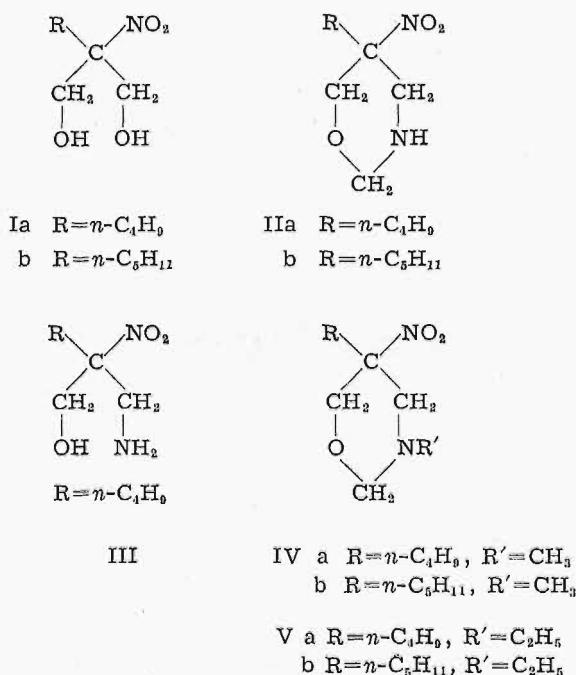
Związki te otrzymano metodą, podaną przez Fiesera²⁾ z użyciem trójetiloaminy jako katalizatora, natomiast nie udało się ich otrzymać z 1-nitropentanu lub 1-nitroheksanu i formaldehydu metodą Hassa i Vanderbildta³⁾, w której jako katalizator stosuje się wodorotlenek wapnia.

Obydwa alkohole (Ia) i (Ib) ogrzewano z formaliną i amoniakiem w stosunku 1 mol (I) na 1 mol formaldehydu i 1 mol amoniaku. Okazało się, że alkohol z 1-nitropentanu daje związek (IIa) — pochodną 5-nitrotetrahydroooksazyny-1,3, z wydajnością ok. 15%, natomiast alkohol z 1-nitroheksanu (Ib) daje odpowiednią pochodną z wydajnością tylko 4%. Związek (IIa) otrzymać można z mniejszą wydajnością (ok. 10%)

jeżeli reakcji poddać wprost 1-nitro-*n*-pentan z trzema molami formaldehydu i jednym molem amoniaku.

Przeprowadzona w podobny sposób reakcja z 1-nitro-*n*-heksanem (tj. 1 mol 1-nitroheksanu, 3 mole formaldehydu i 1 mol amoniaku) prowadzi do otrzymania produktu (IIb) z wydajnością około 20%.

Związek (IIa) zbadano pod względem zachowania się wobec ogrzewania z kwasem solnym. Stwierdzono, że zachowanie się jego jest podobne do zachowania wszystkich dotychczas zbadanych pochodnych 5-nitrotetrahydrooksazyny-1,3, tj. ulega on hydrolizie z odszczepieniem 1 cząsteczki formaldehydu i utworzeniem aminonitroalkoholu (III)



Działając na alkohole (I) formaldehydem i aminami pierwszorzędowymi: metyloaminą i etyloaminą otrzymano 3 podstawione pochodne 5-nitrotetrahydrooksazyny-1,3, w których R' jest CH₃ (IV) lub C₂H₅ (V). Wydajność tych związków jest znacznie większa niż wydajność związków (II): w przypadku pochodnych 1-nitropentanu (IVa i Va) wynosi ona 65—70%, w przypadku pochodnych 1-nitroheksanu (IVb i Vb) 50—60%.

Dane dotyczące produktów otrzymanych w pracy niniejszej, a dotychczas nie opisanych w literaturze zebrane są w tablicach 1 i 2.

T a b l i c a 1
Pochodne 1-nitro-*n*-pentanu

Nr	Nazwa	Wyda- jność %	Tempera- tura top- nienia °C	Wzór sumaryczny	Analiza							
					Obliczono				Otrzymano			
					C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
Ia	2-nitro-2- <i>n</i> -butylopropa- nodiol-1,3	74	48 — 49	$C_7H_{13}O_4N$	41,8	8,4	7,9	—	41,7	8,6	8,1	—
	Dwuester <i>p</i> -nitrobenzo- esowy (Ia)		125 — 126	$C_{21}H_{19}O_{10}N_3$	53,3	4,0	8,9	—	53,4	4,2	9,1	—
IIa	5-nitro-5- <i>n</i> -butylo-tetra- hydroksazyna-1,3	10 15	ciecz									
	chlorowodorek z 1-nitropentanu z (Ia)											
III	Pikrynian (IIa)	70	172 — 174	$C_8H_{17}O_3N_2Cl$	42,7	7,6	12,5	15,6	42,5	7,8	12,8	15,8
	2-nitro-2-hydroksymetylo- heksyloamina		150 — 151	$C_{14}H_{19}O_{10}N_5$	—	—	16,8	—	—	—	17,0	—
IVa	chlorowodorek	65	ciecz	$C_7H_{17}O_3N_2Cl$	39,5	8,0	13,2	16,5	39,8	7,8	13,4	16,2
	3-metylo-5-nitro-5- <i>n</i> -butylo- tetrahydroksazyna-1,3		105 — 106									
Va	chlorowodorek	70	ciecz	$C_9H_{19}O_3N_2Cl$	45,4	8,0	11,8		45,3	8,2	11,9	—
	3-etylo-5-nitro-5- <i>n</i> -butylo- tetrahydroksazyna-1,3		170 — 172									
	chlorowodorek		ciecz	$C_{10}H_{21}O_3N_2Cl$	47,6	8,3	11,1		47,7	8,5	11,3	—
			174 — 176									

Tablica 2
Pochodne 1-nitro-*n*-heksanu

Nr	Nazwa	Wy- daj- ność %	Temp. topn. °C	Wzór sumaryczny	Analiza					
					Obliczono			Otrzymano		
					C	H	N	C	H	N
Ib	2-nitro-2- <i>n</i> -amylpropanodiol-1,3	60	53—54	$C_8H_{17}O_4N$	50,3	8,9	7,3	49,7	8,6	7,7
IIb	5-nitro-5- <i>n</i> -amylotetrahydrooksazyna-1,3									
	chlorowodorek	4	174—175	$C_9H_{19}O_3N_2Cl$	45,4	8,0	11,8	45,1	8,3	12,1
IVb	3-metylo-5-nitro-5- <i>n</i> -amylotetrahydrooksazyna-1,3									
	chlorowodorek	60	191	$C_{10}H_{21}O_3N_2Cl$	47,6	7,9	11,1	47,2	8,2	11,5
Vb	3-etylo-5-nitro-5- <i>n</i> -amylotetrahydrooksazyna-1,3									
	chlorowodorek	49	178—179	$C_{11}H_{23}O_3N_2Cl$	49,6	8,3	10,5	49,1	8,7	10,8

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Pochodne 1-nitro-*n*-pentanu 2-Nitro-2-*n*-butylopropanodiol-1,3 (Ia)

11,7 g (0,1 mola) 1-nitro-*n*-pentanu i 20 ml 30%-owego wodnego roztworu formaldehydu (0,2 mola) zmieszano w temperaturze pokojowej z 20 ml dioksanu. Roztwór był lekko mętny. Dodano 1 ml trójetyloaminy. Zawartość kolby ogrzała się do temp. ok. 30° i znikło zmętnienie. Gdy zakończyła się reakcja egzotermiczna ogrzewano roztwór przez 3 godz. w temp. 70—75°, a następnie po ochłodzeniu wylano do 250 ml wody. Wodny roztwór ekstrahowano eterem, ekstrakt eterowy wysuszono siarczanem sodu, eter odparowano. Pozostałość po ochłodzeniu zakrzepła. Surowy produkt krystalizowano kilkakrotnie z mieszaniny benzenu i eteru naftowego. Otrzymano 13,2 g związku (Ia) o t. t. 48—49°. Związek ten jest dobrze rozpuszczalny w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych jak eter, benzen, alkohol, chloroform. Jest trudno rozpuszczalny w eterze naftowym.

2-Nitro-2-*n*-butylo-1,3-dwu-(*p*-nitrobenzoiloksy)-propan

1,8 g (0,01 mola) związku (Ia) rozpuszczono w 15 ml pirydyny i dodano 2,7 g (0,02 mola) chlorku *p*-nitrobenzoilu. Mieszaninę ogrzewano na łaźni wodnej przez 15 min., po czym wylano do wody. Wydzielony olej ekstrahowano eterem, ekstrakt eterowy przemyło roztworem węgla sodu i eter odpędzono. Oleista pozostałość wykryształizowała pod działaniem etanolu. Po kilkakrotnej krystalizacji z etanolu otrzymano 1,5 g dwuestru *p*-nitrobenzoowego (Ia) o t. t. 125—126°.

Reakcja 1-nitropentanu z formaldehydem i amoniakiem w stosunku molowym 1 : 3 : 1

12 g 1-nitropentanu (0,1 mola), 30 ml 30%-owego wodnego roztworu formaldehydu (0,3 mola) i 7,5 ml 25%-owego roztworu amoniaku (0,1 mola) ogrzewano w temperaturze wrzenia mieszaniny, intensywnie mieszając. Po ok. 30 minutach znikła warstwa nitropentanu i pojawiła się nowa, cięższa od roztworu. Ogrzewanie trwało 3 godz. Po oziębieniu oddzielono warstwę oleistą i po kilkakrotnym przemyciu wodą rozpuszczono ją w alkoholowym roztworze chlorowodoru. Po kilku godzinach wytrącił się biały krystaliczny osad chlorowodorku 5-nitro-5-*n*-butylo-2-tetrahydrooksazyny-1,3 (IIa) w ilości 2,2 g. Związek ten po krystalizacji z etanolu miał t. t. 172—174° z rozkładem.

Chlorowodorek zasady (IIa) łatwo rozpuszcza się w wodzie, trudniej w etanolu, jest nierozpuszczalny w eterze, benzenie, acetonie.

Wolna zasada (IIa) jest cieczą. Próby destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem nie dały rezultatu. Następował rozkład substancji.

Pikrynian zasady (IIa) otrzymano z wodnego roztworu chlorowodorku (IIa) działaniem kwasu pikrynowego w wodzie. Produkt po kilkakrotnej krystalizacji z etanolu miał t. t. 150—151°.

Hydroliza chlorowodorku (IIa)

Roztwór 5 g chlorowodorku (IIa) w 80%-owym etanolu z dodatkiem 5 ml stęż. kwasu solnego poddano destylacji. W destylacie oprócz etanolu i wody znajdował się formaldehyd. Objętość cieczy w kolbie uzupełniano wkraplając 80%-owy etanol. Destylację przerywano, gdy destylat przestał zawierać formaldehyd (nie dawał osadu z 2-4-dwunitrofenylohydrazyną). Pozostałość w kolbie odparowywano do sucha, a surowy produkt reakcji krystalizowano z etanolu. Otrzymano 3,2 g chlorowodorku 2-nitro-2-hydroksymetyloheksylaminy (III) o t. t. 105—106°.

Związek ten jest dobrze rozpuszczalny w wodzie, nieco trudniej w etanolu, nie rozpuszcza się w eterze, benzenie i chloroformie.

Reakcja zasady (III) z formaldehydem

1 g chlorowodorku zasady (III) rozpuszczono w 5 ml wody, ostrożnie zobojętniono kwaśnym węglanem sodu i dodano 2 ml 30%-owego wodnego roztworu formaldehydu. Całość ogrzewano w ciągu godziny na wrzącej łaźni wodnej. Wydzielony oleisty produkt reakcji rozpuszczono w alkoholowym roztworze chlorowodoru. Po kilku godzinach wytrącił się krystaliczny chlorowodorek (0,5 g), który po krystalizacji z etanolu topił się w temp. 172—174°. Okazał się on identyczny z chlorowodorkiem (IIa).

Reakcja 2-nitro-2-*n*-butylopropanodiolu-1,3 (Ia) z formaldehydem i amoniakiem w stosunku molowym 1 : 1 : 1

8,8 g związku (Ia) (0,05 mola), 5 ml 30%-owego wodnego roztworu formaldehydu (0,05 mola) i 3,75 ml 25%-owego roztworu amoniaku (0,05 mola) ogrzewano intensywnie mieszając na wrzącej łaźni wodnej przez 4 godziny. Po ochłodzeniu oddzielono powstałą w czasie reakcji oleistą warstwę, i po przemyciu wodą roz-

puszczono ją w alkoholowym roztworze chlorowodoru. Po kilku godzinach wytrącił się krystaliczny osad. Otrzymano 1,7 g produktu, który po kilkakrotnej krystalizacji miał t. t. 172—174° z rozkładem.

Związek ten okazał się identyczny z chlorowodorkiem zasady (IIa).

3-Metylo-5-nitro-5-*n*-butylotetrahydrooksazyna-1,3 (IVa)

8,8 g związku (I) (0,05 mola), 5 ml 30%-owego wodnego roztworu formaldehydu (0,05 mola) i 4 g 40%-owego wodnego roztworu metyloaminy (0,05 mola) ogrzewano pod chłodnicą zwrotną na wrzącej łaźni wodnej przez 4 godziny. Po ochłodzeniu oddzielono oleistą warstwę i po przemyciu wodą rozpuszczono ją w alkoholowym roztworze chlorowodoru. Wydzielił się biały krystaliczny osad, który po odsączeniu krystalizowano z bezwodnego etanolu. Otrzymano 8,3 g chlorowodorku (IVa) o t. t. 170—173°.

Związek ten jest dobrze rozpuszczalny w wodzie, trudniej w alkoholu, nie rozpuszcza się w eterze i benzenie.

3-Etylo-5-nitro-5-*n*-butylotetrahydrooksazyna-1,3 (Va)

Użyto 8,8 g związku (I), 5 ml 30%-owego wodnego roztworu formaldehydu i 7 g 33%-owego wodnego roztworu etyloaminy (0,05 mola). Postępowano jak poprzednio. Otrzymano 8,2 g chlorowodorku (Va), który po krystalizacji miał t. t. 174—176°.

Pochodne 1-nitro-*n*-heksanu

Pochodne 1-nitro-*n*-heksanu otrzymano w wyniku reakcji w zasadzie identycznych do opisanych wyżej dla 1-nitro-*n*-pentanu.

Otrzymano 20.VII.1956.

LITERATURA CYTOWANA

1. Urbański T., Koliński R., *Roczniki Chem.*, **30**, 201 (1956).
2. Fieser L. F., Gates M., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2249 (1946).
3. Hass H. B., Vanderbilt B. M., *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 34 (1940).

SUMMARY

Continuing experiments on reactions of nitroparaffins with formaldehyde and ammonia or amines¹⁾ the authors of the present paper have now investigated the reaction between 1-nitro-*n*-pentane and 1-nitro-*n*-hexane with formaldehyde and ammonia or primary amines.

We have now prepared two new glycols: 2-nitro-2-*n*-butyl (Ia) and 2-nitro-2-*n*-amylpropanediol-1,3 (Ib). Starting from 1-nitro-*n*-pentane and 1-nitro-*n*-hexane respectively and formaldehyde, using the method of Fieser²⁾, while triethylamine was applied as condensing

Table 1

Nr	Name	Yield %	m. p. °C
Ia	2-nitro-2- <i>n</i> -butylpropane-diol-1,3	74	48 — 49
IIa	5-nitro-5- <i>n</i> -butyl-tetrahydro-1,3-oxazine hydrochloride		liquid
	from 1-nitropentane	10	
	from (Ia)	15	172 — 174
	picrate (IIa)		150 — 151
III	2-nitro-2-hydroxymethyl-hexylamine hydrochloride		liquid 105 — 106
IVa	3-methyl-5-nitro-5- <i>n</i> -butyl-tetrahydro-1,3-oxazine hydrochloride	70	liquid 170 — 172
Va	3-ethyl-5-nitro-5- <i>n</i> -butyl-tetrahydro-1,3-oxazine hydrochloride	65	liquid 174 — 176
Ib	2-nitro-2- <i>n</i> -amylpropane-diol-1,3	60	53 — 54
IIb	5-nitro-5- <i>n</i> -amyltetrahydro-1,3-oxazine hydrochloride	4	174 — 175
IVb	3-methyl-5-nitro-5- <i>n</i> -amyltetrahydro-1,3-oxazine hydrochloride	60	191
Vb	3-ethyl-5-nitro-5- <i>n</i> -amyltetrahydro-1,3-oxazine hydrochloride	49	178 — 179

agent. It is worth mentioning, that we did not succeed in obtaining these glycols by the method of Hass and Vanderbilt³⁾, using calcium hydroxide as catalyst.

Both diols (Ia) and (Ib) when heated with formaldehyde and ammonia furnished the derivatives of 5-nitrotetrahydro-1,3-oxazine: (IIa) and (IIb) with a 15% and 4% yield respectively. The same compounds (IIa) and (IIb) with lower yields can be obtained by warming 1 mole of 1-nitropentane and 1-nitrohexane respectively with 3 moles of formaldehyde and 1 mole of ammonia.

The behaviour of the compound (IIa) towards hydrochloric acid was examined. It does not differ from the other derivatives of 5-nitrotetrahydro-1,3-oxazine. Thus one mole of formaldehyde was split off with a simultaneous hydrolysis and formation of an aminonitroalcohol (III).

When the alcohols (Ia) and (Ib) were warmed with formaldehyde and primary amines — methylamine or ethylamine, 3-substituted derivatives of 5-nitrotetrahydro-1,3-oxazine formed. They were: compounds (IVa) and (Va) — both 3-methyl derivatives and compounds (IVb) and (Vb) — both 3-ethyl derivatives. The yields of the 3-substituted derivatives were relatively high: in the case of 1-nitropentane derivatives (IVa) and (Va) they were as high as 65 and 70% respectively, in the case of 1-nitrohexane (IVb) and (Vb) they were 50 and 60% respectively.

The properties of the new compounds thus obtained are tabulated below.

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

