

O NITROZWIĄZKACH ALIFATYCZNYCH. XXXIII. O SYNTETYZIE I DEGRADACJI 3-CYKLOHEKSYLOWYCH POCHODNYCH TETRAHYDRO-1,3-Oksazyny

Daniela GÜRNE i Tadeusz URBĄŃSKI

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

Otrzymano 5-nitro-5-alkylo-3-cykloheksylotetrahydro-1,3-oksazyny z 1-nitroetanu, -propanu lub -*n*-butanu, formaldehydu i cykloheksyloaminy. Związki te poddano hydrolizie kwasem solnym, a następnie działaniu metanolanu sodu. W wyniku degradacji otrzymano nowe aminonitroalkohole i aminonitrozwiązki.

Получено 5-нитро-5-алкил-3-циклогексилтетрагидро-1,3-оксазин, исходя из нитроэтана или 1-нитропропана или 1-нитробутана, формальдегида и циклогексиламина. Эти соединения подвергнуто гидролизу соляной кислотой, а затем действию метоксилата натрия. В результате этих реакций получено ряд новых aminonitroспиртов и aminonitroсоединений.

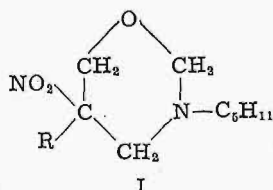
5-Nitro-5-alkyl-3-cyclohexyltetrahydro-1,3-oxazines have been prepared from nitroethane or 1-nitropropane or 1-nitro-*n*-butane, formaldehyde and cyclohexylamine. The products have been subjected to hydrolysis with hydrochloric acid, followed by the action of sodium methoxide. These reactions of degradation resulted in formation of a number of new aminonitroalcohols and aminonitrocompounds.

W pracy poprzedniej¹⁾ zbadano syntezę i degradację 5-nitro-5-alkylo-3-benzylotetrahydro-1,3-oksazyn, które otrzymano z nitroparafin pierwszorzędowych, formaldehydu i benzyloaminy. W pracy niniejszej, kontynuując te doświadczenia otrzymano z nitroetanu lub 1-nitropropanu albo 1-nitro-*n*-butanu, formaldehydu i cykloheksyloaminy związki o ogólnej budowie (I), tj. 5-nitro-5-alkylo-3-cykloheksylo-tetrahydro-1,3-oksazyny.

Związek (Ia) był już poprzednio otrzymany przez Senkusa²⁾.

Podobnie jak w pracach poprzednich¹⁾, lepsze wydajności związków (I) osiąga się używając do reakcji nie nitroparafiny, lecz diole otrzymane z tych nitroparafin i formaldehydu. Związki (I) są kry-

staliczne, pod wpływem chlorowodoru w roztworze alkoholowym lub eterowym tworzą chlorowodorki.

(a) R = CH₃(b) R = C₂H₅(c) R = n-C₃H₇

Własności tych związków oraz wydajności przy użyciu dioli jako substancji wyjściowych wraz z analizami podaje tablica 1.

Tablica 1

Nr	R	Wydajność %	t.t. °C	Wzór	Obliczono %			Otrzymano %		
					C	H	N	C	H	N
Ia	—CH ₃	ok. 30	50—51	C ₁₁ H ₂₀ O ₃ N ₂						
Ia*	—CH ₃		182 (r)	C ₁₁ H ₂₁ O ₃ N ₂ Cl			10,6			11,0
Ib	—C ₂ H ₅	55	59—60	C ₁₂ H ₂₂ O ₃ N ₂	59,0	9,0	11,5	59,2	9,2	11,7
Ib*	—C ₂ H ₅		187 (r)	C ₁₂ H ₂₃ O ₃ N ₂ Cl			10,0			
Ic	—C ₃ H ₇	60	69—70	C ₁₃ H ₂₄ O ₃ N ₂	60,9	9,3	10,9	60,8	9,8	11,1
Ic*	—C ₃ H ₇		179 (r)	C ₁₃ H ₂₅ O ₃ N ₂ Cl			9,6			

* Chlorowodorki.

Wszystkie związki I (a, b, c) poddane zostały stopniowej degradacji w sposób opisany w pracy poprzedniej ¹⁾.

Przez ogrzanie z wodno-alkoholowym roztworem chlorowodoru (ok. 1,5%—owy HCl) następuje hydroliza z odszczepieniem mola formaldehydu, otrzymuje się aminonitroalkohole (II). Wolne zasady posiadają wyższą temp. topn. od odpowiednich oksazyn wyjściowych. Ogrzanie związków (II) z formaldehydem daje natychmiast wyjściowy związek pierścieniowy. W destylacie oznaczono formaldehyd jako pochodną z 2,4-dwunitrofenylohydrazyną. Reakcja hydrolizy zachodzi z prawie ilościową wydajnością.

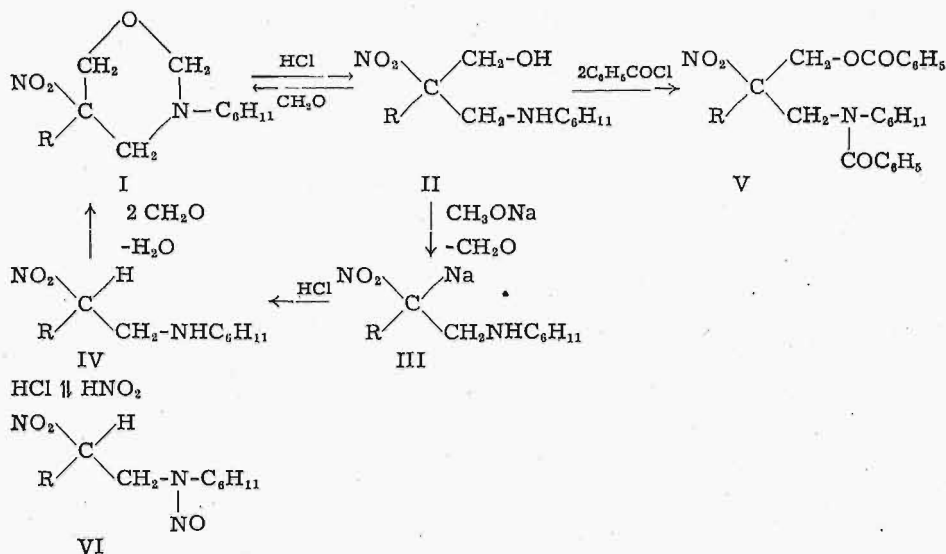
Związki (II) tworzą z chlorkiem benzoilu pochodne N-O-dwubenzoilowe. Benzoilowanie zachodzi trudniej niż w przypadku aminoalkoholi pochodnych benzyloaminy otrzymanych w pracy poprzedniej ^{1b)} i w tych samych warunkach wymaga trzykrotnie dłuższego czasu.

Związki (II) tworzą z kwasem azotawym oleiste N-nitrozozwiązki, które ogrzane z kwasem solnym ulegają hydrolizie wytwarzając z powrotem aminy (II). N-Nitrozoaminy dają pozytywną reakcję Liebermana na zimno.

Przez działanie na aminonitroalkohole (II) metanolanem sodu w bezwodnym metanolu zostaje oderwany drugi mol formaldehydu i otrzymuje się sól sodową aminonitrozwiązku (III). Z oziębionego roztworu

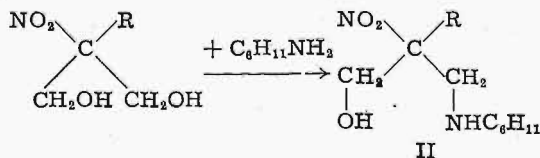
alkoholowego soli sodowej zadanego roztworem eterowym chlorowodoru otrzymuje się po odparowaniu rozpuszczalników krystaliczny chlorowodorek (IV). Chlorowodorek (IV) ogrzany z formaldehydem i kwaśnym węglanem sodowym tworzy odpowiednie związki pierścieniowe. Związki (IV) dają dodatnią reakcję pseudonitrolową na drugorzędowe nitroparafiny.

Chlorowodorek (IV) rozpuszczony w małej ilości wody tworzy ze stałym azotynem sodu krystaliczne N-nitrozwiązki (VI). Wykazują one dodatnią reakcję Liebermana na zimno, a ogrzane z niewielką ilością kwasu solnego ulegają hydrolizie, dając wyjściowe aminonitrozwiązki (IV). Wolne zasady (IV) są cieciami.



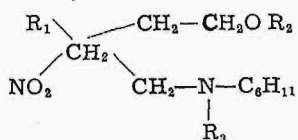
Tablica 2 i 3 przedstawia własności otrzymanych związków.

Związki (IIb) i (IIc) można także otrzymać bezpośrednio w temp. pokojowej w reakcji cykloheksyloaminy z odpowiednimi diolami: 2-etylo-2-nitropropan-1,3-diolem ($R = C_2H_5$) i 2-propyl-2-nitropropan-1,3-diolem ($R = C_3H_7$).



Gdy $R = CH_3$, tj. w przypadku stosowania nitroetanu jako podstawowej substancji wyjściowej, reakcja jest bardzo gwałtowna, następuje częściowy rozkład i otrzymuje się pochodną heksahydropirymidyny (VII). Rozcieńczenie reagentów eterem i wodą nie zmienia biegu reakcji. W temperaturze poniżej 0° otrzymuje się ten sam produkt (VII).

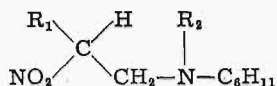
Tablica 2



Nr	R ₁	R ₂	R ₃	t.t. °C	Wzór	Obliczono %			Otrzymano %		
						C	H	N	C	H	N
IIa	-CH ₃	-H	-H	68-70	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O ₃	55,5	9,2	12,9	55,9	9,2	12,9
IIb	-C ₂ H ₅	-H	-H	77-79	C ₁₁ H ₂₂ N ₂ O ₃	57,4	9,6	12,2	58,1	9,4	12,4
IIc	-C ₃ H ₇	-H	-H	79-81	C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₃	59,0	9,9	11,5	59,3	9,7	11,6
IIa*	-CH ₃	-H	-H	169 (r)	C ₁₀ H ₂₁ N ₂ O ₃ Cl			11,1			11,4
IIb*	-C ₂ H ₅	-H	-H	170 (r)	C ₁₁ H ₂₃ N ₂ O ₃ Cl			10,5			10,6
IIc*	-C ₃ H ₇	-H	-H	167 (r)	C ₁₂ H ₂₅ N ₂ O ₃ Cl			10,0			10,3
Va	-CH ₃	-COC ₆ H ₅	-COC ₆ H ₅	106-107	C ₂₄ H ₂₈ N ₂ O ₅			6,6			6,9
Vb	-C ₂ H ₅	-COC ₆ H ₅	-COC ₆ H ₅	101-102	C ₂₆ H ₃₀ N ₂ O ₅			6,4			6,8
Vc	-C ₃ H ₇	-COC ₆ H ₅	-COC ₆ H ₅	140-142	C ₂₈ H ₃₂ N ₂ O ₆			6,2			6,4

* Chlorowodorki.

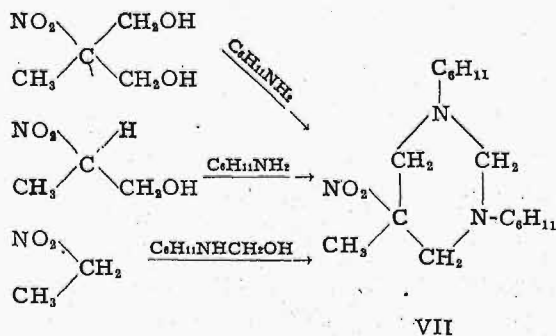
Tablica 3



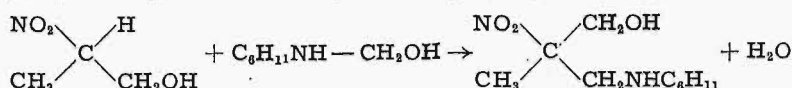
Nr	R ₁	R ₂	t.t. °C	Wzór	Obliczono %			Otrzymano %		
					C	H	N	C	H	N
IVa*	-CH ₃	-H	148 (r)	C ₉ H ₁₉ N ₂ O ₂ Cl	48,5	8,6	12,5	48,9	8,7	12,5
IVb*	-C ₂ H ₅	-H	160 (r)	C ₁₀ H ₂₁ N ₂ O ₂ Cl	50,7	8,9	11,8	51,1	9,4	12,0
IVc*	-C ₃ H ₇	-H	162 (r)	C ₁₁ H ₂₃ N ₂ O ₂ Cl	52,7	9,1	11,2	53,1	9,3	11,4
VIa	-CH ₃	-NO	61-63	C ₉ H ₁₈ N ₃ O ₃			19,5			19,8
VIb	-C ₂ H ₅	-NO	95-97	C ₁₀ H ₂₀ N ₃ O ₃			18,3			18,6
VIc	-C ₃ H ₇	-NO	97-99	C ₁₁ H ₂₂ N ₃ O ₃			17,2			17,1

* Chlorowodorki.

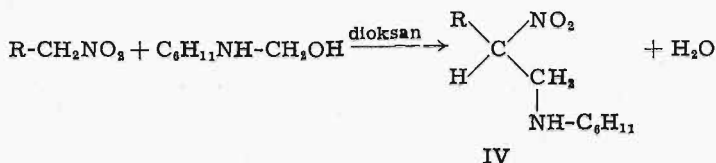
Ten sam produkt (VII) otrzymano w wyniku reakcji w temp. pokojowej cykloheksyloaminy z 2-nitropropanolem (otrzymanym metodą Henry'ego³⁾) lub też nitroetanu z N-hydroksymetylocykloheksyloaminą.



Ustalono jednak, że związek (IIa) ($R = CH_3$) można otrzymać przez działanie 2-nitropropanolu na N-hydroksymetylocykloheksyloaminę (otrzymaną analogicznie do N-hydroksymetylobenzylloaminy metodą Henry'ego ⁴⁾) w metanolu. Związek (II) pozostawiony w mieszaninie reakcyjnej dłużej, rozkłada się i tworzy związek (VII).



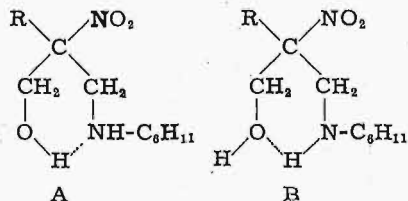
Związki (IIa, b, c) otrzymane w syntezach wyżej opisanych tworzą pochodne dwubenzoilowe analogiczne do otrzymanych poprzednio (V), tworzą te same chlorowodoroki oraz nitrozwiązki, a ogrzane z formaldehydem dają odpowiednie oksazyny (I). Stwierdzono, że reakcja N-hydroksymetylocykloheksyloaminy z 1-nitropropanem i 1-nitro-*n*-butanem prowadzi do powstania związków: (IVb) ($R = C_2H_5$) i (IVc) ($R = C_3H_7$), nie udało się natomiast otrzymać związku (IVa).



Nitroetan i jego pochodne hydroksymetylowe są znacznie bardziej aktywne od 1-nitropropanu i 1-nitro-*n*-butanu.

Związki (IVb) i (IVc) są cieczami, tworzą podobne chlorowodoroki i nitrozwiązki, nie dają depresji mieszanej temp. topnienia ze związkami otrzymanymi przez degradację metanolanem sodu. Ogrzane z formaldehydem i kwaśnym węglanem sodowym cyklizują na odpowiednie oksazyny (I).

Ciekawy jest fakt, że temperatury topnienia związków z pierścieniem tetrahydro-1,3-oksazynowym (I) są niższe od temperatur topnienia odpowiednich aminonitroalkoholi (II). Opierając się na poprzednio wysuniętej hipotezie istnienia wewnętrznego wiązania wodorowego w pochodnych nitroparafin, zawierających grupy alkoholowe lub aminowe ^{5,6,7)} wydaje się możliwe przyjęcie również innych wewnętrznych wiązań wodorowych, w myśl schematów (A) i (B), tj. wiązań między grupą OH i azotem grupy aminowej lub grupą NH i tlenem grupy alkoholowej.



Taką budową „pseudopierścieniową” można byłoby prawdopodobnie tłumaczyć względnie wysoką temperaturę topnienia związków (II). Do tychczas otrzymywane aminoalkohole tego typu ¹⁾ są cieczami.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

5-Nitro-5-alkylo-3-cykloheksylo-tetrahydro-1,3-oksazyny (I)

Związki (I) przyrządzono metodą stosowaną ogólnie do otrzymywania pochodnych 5-nitro-tetrahydro-1,3-oksazyny.

Do 0,1 mola odpowiedniego diolu: (a) 2-nitro-2-metylopropan-1,3-diolu, (b) 2-nitro-2-etylopropan-1,3-diolu, (c) 2-nitro-2-*n*-propylopropan-1,3-diolu dodano 0,15 mola 30%-owego wodnego roztworu formaldehydu, 0,5 g kwaśnego węglanu sodowego i mieszając energicznie wkroplono w temperaturze pokojowej 0,1 mola cykloheksyloaminy. Następuje reakcja egzotermiczna, temperatura mieszaniny samorzutnie podnosi się o 10—15°. Po trzygodzinnym ogrzewaniu na łaźni wodnej w temp. 60—65° mieszanina staje się jednorodna i lepka. Bezbarwną żywicę przemyto wodą, rozpuszczono w etanolu i pozostawiono do krystalizacji. Przy użyciu czystych substratów, szczególnie świeżo destylowanej cykloheksyloaminy, otrzymuje się po oziębieniu bezpośrednio produkt krystaliczny. Po dwukrotnej krystalizacji z alkoholu otrzymano produkt chemicznie czysty. Związki (I) rozpuszczają się w alkoholach, eterze, acetonie, nie rozpuszczają się w wodzie.

Chlorowodorki związków (I) otrzymano przez działanie *n*-alkoholowy roztwór (I) roztworem eterowym chlorowodoru w temp. 0°. Chlorowodorki rozpuszczają się dobrze w etanolu, bardzo dobrze w wodzie, nie rozpuszczają się w acetonie i eterze. Z roztworu wodnego chlorowodorków (I) otrzymano niezmienione wolne zasady działając obliczoną ilością węglanu sodu.

Hydroliza 1,5%-owym wodno-alkoholowym roztworem chlorowodoru

Do 2 g związku (I) rozpuszczonego w 200 ml 80%-owego etanolu dodano 10 ml stężonego kwasu solnego i ogrzewano do wrzenia oddestylowując jednocześnie alkohol, po czym dodano 200 ml 80%-owego alkoholu. Po oddestylowaniu etanolu pozostałość zateżono pod zmniejszonym ciśnieniem. Po oziębieniu osad chlorowodorku (II) odsączono i przekrystalizowano z mieszaniny alkoholu etylowego i acetonu (3:1). Chlorowodorki rozpuszczają się bardzo dobrze w alkoholu i wodzie, nie rozpuszczają się w acetonie i eterze.

Wolne zasady (II). 1 g chlorowodorku rozpuszczono w 15 ml wody i dodano obliczoną ilość wodnego roztworu kwaśnego węglanu sodowego. Wytrąca się krystaliczny osad związku (II), który odsączono i przekrystalizowano z etanolu.

Reakcja aminonitroalkoholi (II) z formaldehydem

0,1 g zasady (II) rozpuszczono w 5 ml 50%-owego etanolu i dodano obliczoną ilość formaldehydu (27%-owy wodny roztwór). Mieszaninę ogrzano do temp. 50° i następnie oziębiono. Otrzymana substancja jest odpowiednią zasadą (I).

Reakcja aminonitroalkoholi (II) z chlorkiem benzoilu

0,01 mola chlorowodoru (II) zawieszono w 80 ml bezwodnego chloroformu, dodano 0,04 mola chlorku benzoilu i ogrzewano do wrzenia aż do całkowitego rozpuszczenia się osadu. Rozpuszczalnik i nadmiar chlorku benzoilu oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem a pozostałość wylano do kruszonego lodu. Wydzielony olej rozpuszczono w alkoholu etylowym i pozostawiono do krystalizacji. Otrzymany bezbarwny osad pochodnej N,O-dwubenzoilowej przekrystalizowano z 90%-owego etanolu.

Reakcja aminonitroalkoholi (II) z metanolanem sodu

1 g wolnej zasady (II) zadano stechiometryczną ilością 2%-owego roztworu metanolanu sodu, po czym dodano powoli w temp. 0° nadmiar alkoholowego roztworu chlorowodoru. Rozpuszczalnik odparowano na zimno pod zmniejszonym ciśnieniem. Do pozostałości dodano acetonu i pozostawiono do krystalizacji. Otrzymano krystaliczny osad chlorowodoru (IV), bardzo łatwo rozpuszczalny w wodzie i alkoholu, nie rozpuszczalny w acetonie i eterze.

W temp. poniżej 0° otrzymano sól sodową przez wytrącenie eterem z mieszaniny reakcyjnej.

Reakcja aminonitrozwiązków (IV) z formaldehydem

0,005 mola związku (IV) rozpuszczono w 50%-owym etanolu, dodano 0,015 mol 30%-owej formaliny i wodnego roztworu kwaśnego węgla sodowego aż do odczynu alkalicznego. Mieszaninę ogrzewano i pozostawiono na kilka dni. Wytrąca się osad substancji zidentyfikowanej jako odpowiednia zasada (I).

Reakcja aminonitrozwiązków (IV) z azotynem sodu

0,5 g chlorowodoru (IV) rozpuszczono w małej ilości wody i dodano obliczoną ilość krystalicznego azotynu sodu. Wytrącony osad N-nitrozowej pochodnej (VI) odsączono i krystalizowano kilkakrotnie z eteru. Nitrozoaminy rozpuszczają się bardzo dobrze w alkoholu, dobrze w wodzie, trudno w eterze na zimno.

Hydroлиза nitrozoamin (VI). 0,1 g nitrozoaminy zadano 1 ml stęż. kwasu solnego. Wydzielają się tlenki azotu, a po odparowaniu wody otrzymano chlorowodorki (IV).

Otrzymywanie bezpośrednie aminonitroalkoholi (II)

1. Otrzymywanie związków (IIb) i (IIc). 0,03 mola 2-nitro-2-metylo- lub 2-nitro-2-etylopropan-1,3-diolu rozpuszczono w 2 ml metanolu lub dioksanu i dodano 0,03 mola świeżo destylowanej cykloheksyloaminy. Po kilku dniach stania w temp. pokojowej wytrąca się osad (II) o wysokiej czystości, który po dwukrotnej krystalizacji z etanolu ma ustaloną temp. topn. i nie daje depresji temp. topn. w mieszaninie z odpowiednią zasadą otrzymaną w reakcji hydrolizy. Wydajność 80—90% teoretycznej.

2. Otrzymanie związku (IIa). 0,01 mola 2-nitro-propanolu rozpuszczono w metanolu, dodano stechiometryczną ilość N-hydroksymetylocykloheksyloaminy i pozostawiono w zimnie przez kilka godzin. Pozostały osad (IIa) odsączono,

przemityo zimnym metanolem i przekrystalizowano z etanolu. Temp. topnienia nie wykazuje depresji w mieszaninie z zasadą otrzymaną w reakcji hydrolizy. Wydajność ok. 20%.

Otrzymywanie bezpośrednie nitroalkyloamin (II b) i (II c)

Do 0,05 mola N-hydroksymetylocykloheksyloaminy rozpuszczonej w 5 ml dioksanu dodano 0,05 mola nitroparafinu i pozostawiono na kilka dni w temperaturze pokojowej. Pozostała po odparowaniu dioksanu oleista ciecz rozpuszczono w acetonie i chłodząc dodano alkoholowego roztworu chlorowodoru. Wypada obfity osad chlorowodoru, który nie daje depresji temp. topn. w mieszaninie z chlorowodorkami (IV) otrzymanymi przez degradację związków (II).

Wydajność chlorowodorków wynosi ok. 80—85% teoretycznej.

Otrzymano 17.XII.1956.

LITERATURA CYTOWANA

1. Gürne D., Urbański T., *Bull. Acad. Polon. Sci., cl. III*, 3, 175 (1953); *Roczniki Chem.*, 31, 855 (1957).
2. Senkus M., *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 2967 (1950).
3. Henry L., *Bull. Acad. roy. Belg.*, [3] 33, 115 (1897).
4. Henry L., *Bull. soc. chim. Belges*, [3] 13, 157 (1895).
5. Urbański T., Ciecierska D., *Roczniki Chem.*, 29, 11 (1955).
6. Urbański T., *Bull. Acad. Polon. Sci., cl. III*, 1, 239 (1953).
7. Urbański T., *Roczniki Chem.*, 31, 37 (1957).

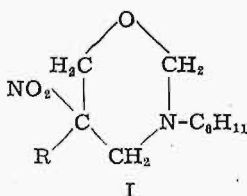
ON ALIPHATIC NITROCOMPOUNDS. PART XXXIII. ON SYNTHESIS AND DEGRADATION OF 3-CYCLOHEXYL DERIVATIVES OF TETRAHYDRO-1,3-OXAZINE

by D. GÜRNE and T. URBAŃSKI

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

In the previous paper¹⁾ a number of homologous 5-nitro-5-alkyl-3-benzyltetrahydro-1,3-oxazines were prepared, their hydrolysis and degradation being studied.

In the present work, by using nitroparaffins from nitroethane to 1-nitro-*n*-butane and formaldehyde, and cyclohexylamine, a number of new compounds of the general formula (I) were obtained: all of them were 5-nitro-5-alkyl-3-cyclohexyltetrahydro-1,3-oxazines. Compounds (Ia), (Ib) and (Ic) were prepared from nitroethane, 1-nitropropane and 1-nitro-*n*-butane respectively.



Compound (Ia) had been previously obtained and described by Senkus²⁾.

All compounds (Ia, b, c) were subjected to degradation in much the same way as previously described¹⁾.

(1) By heating with hydrochloric acid diluted with alcohol to 1,5% HCl, hydrolysis occurred with the splitting off a molecule of formaldehyde. The open-chain aminoalcohols (II) were obtained in this way. Warming of compounds (II) with formaldehyde yielded the starting ring compounds (I).

(2) By treating the aminoalcohols (II) with sodium methoxide in methanolic solution, a mole of formaldehyde was cloven off and sodium salts of aminonitrocompounds (III) resulted. These, upon action of alcoholic HCl, followed by evaporation of the solvent under reduced pressure, were transformed into hydrochlorides of (IV). The hydrochlorides of (IV) yielded, when warmed with formaldehyde in the presence of sodium-hydrogen carbonate, the initial substances (I).

The structure of compounds (IIa, b, c) and (IVa, b, c) was established: (1) by analysis; (2) by the formation of dibenzoylderivatives (V) of (II); (3) by the formation of crystalline N-nitrosoderivatives (VI) of (IV). The products (VI), when warmed with hydrochloric acid, yielded again the amines (IV).

The products (IIb) and (IIc) were also prepared in a direct way on acting with cyclohexylamine on the corresponding diols: 2-ethyl-2-nitropropane-1,3-diol ($R = C_2H_5$) and 2-propyl-2-nitropropane-1,3-diol ($R = C_3H_7$), respectively at room temperature.

When $R = CH_3$, i.e. the derivative of nitroethane was used, the reaction was very vigorous, a partial decomposition occurred, and a derivative of hexahydropyrimidine (VII) was formed. The dilution of reagents with ether or alcohol did not alter the trend of the reaction. When the temperature was kept near 0° , the same product (VII) was obtained. The same product (VII) resulted, when the monohydric alcohol deriving from nitroethane (i.e. 2-nitropropane-1-ol) reacted with cyclohexylamine at room temperature, or nitroethane reacted with N-hydroxymethylcyclohexylamine in the same conditions.

It was, however, found that (IIa), i.e. $R = CH_3$, could be obtained by acting on 2-nitropropane-1-ol with N-hydroxymethylcyclohexylamine.

The action of N-hydroxymethylcyclohexylamine on 1-nitropropane and 1-nitrobutane led to the respective formation of the compounds (IVb, R = C₂H₅) and (IVc, R = C₃H₇).

Thus, the behaviour of nitroethane and its hydroxymethyl derivatives differs from that of 1-nitropropane and 1-nitrobutane.

Appended is a list of the new compounds described in the present paper and the known compound (Ia), together with their melting points.

Attention is drawn to the fact that the melting points of the oxazine derivatives (I) are lower than the m. pts. of the open-chain amino-alcohols (II). This we ascribe to the existence of intramolecular hydrogen bonds, as previously suggested by one of us ^{5,6,7}. In addition to the hydrogen bonds between the nitrogroup and hydrogen atoms of hydroxylic or aminogroups, hydrogen bonds between OH and NHC₆H₁₁ groups can also be postulated, i.e. the structures (A) and (B).

Table

N a m e	Num- ber	m. p.
5-nitro-5-methyl-3-cyclohexyl-tetrahydro-1,3-oxazine . . .	I a	50-51°
5-nitro-5-ethyl-3-cyclohexyl-tetrahydro-1,3-oxazine . . .	I b	59-60°
5-nitro-5-propyl-3-cyclohexyl-tetrahydro-1,3-oxazine . . .	I c	69-70°
I a hydrochloride		182°(d)
I b "		187°(d)
I c "		179°(d)
N-[(2-nitro-2-hydroxymethyl)-propyl]-cyclohexylamine . . .	II a	68-70°
N-[(2-nitro-2-hydroxymethyl)-butyl]-cyclohexylamine . . .	II b	77-79°
N-[(2-nitro-2-hydroxymethyl)-pentyl]-cyclohexylamine . . .	II c	79-81°
II a hydrochloride		169°(d)
II b "		170°(d)
II c "		167°(d)
N-(2-nitro-propyl)-cyclohexylamine hydrochloride	IV a	148°(d)
N-(2-nitro-butyl)-cyclohexylamine hydrochloride	IV b	160°(d)
N-(2-nitro-pentyl)-cyclohexylamine hydrochloride	IV c	162°(d)
N-nitrosocompound derivatives of IV a	VI a	61°(d)
" " " " IV b	VI b	95°(d)
" " " " IV c	VI c	97°(d)
N,O-dibenzoyl derivatives of II a	V a	106-107°
" " " " II b	V b	101-102°
" " " " II c	V c	140-142°