

Ryszard KOLIŃSKI, Hanna PIOTROWSKA i Tadeusz URBAŃSKI

$$\begin{array}{ll} R = \text{CH}_3 & \text{I} \\ R = \text{C}_2\text{H}_5 & \text{II i III (związki izomeryczne)} \\ R = n\text{-C}_3\text{H}_7 & \text{IV} \end{array}$$

Wszystkie te związki mają wspólną własność tworzenia tylko monochlorowodorków i mono-N-nitrozopochodnych mimo obecności dwóch drugorzędowych grup aminowych. Aby wytłumaczyć tę właściwość, wysunięta została przez nas hipoteza, że atom wodoru jednej z grup aminowych związany jest wiązaniem wodorowym. Stwierdzono również, że w przypadku reakcji 2-nitro-2-etylopropanodiolu-1,3 powstaje związek dwupierscieniowy: 3,7,10-trójetylo-3,7,10-trójnitro-1,5-diazabicyklo(3,3,3)undekan (V) ³⁾. Po dokładniejszym zbadaniu kondensacji diolu wywodzącego się z 1-nitropropanu z amoniakiem okazało się, że w reakcji tej powstaje nie jedna, jak poprzednio podaliśmy ³⁾, lecz dwie izomeryczne pochodne 1,5-diazacyklooktanu (II) i (III). Obie te substancje powstają zarówno w wyniku bezpośredniej reakcji diolu z amoniakiem jak i podczas hydrolizy związku (V).

Związki te rozdzielono przez krystalizację z etanolu korzystając z gorszej rozpuszczalności opisanego poprzednio chlorowodorku (II) ³⁾. W przypadku wolnych amin substancją trudniej rozpuszczalną w etanolu lub eterze była zasada (III). Temperatury topnienia wszystkich omawianych wyżej związków i ich pochodnych zebrane są w tablicy 1.

Tablica 1
Temperatury topnienia (°C)

Związek	Zasada	Monochlorowodorek	Mono-N-nitrozozwiązek
I	126—127	168—170	118—119
II	63—64	172—173	102—108
III	94—95	169—171	139—140
IV	73—74	173—174	110—111
V	107—108	144—145	

Budowę tych substancji potwierdzono pomiarami refrakcji molowej. Wyniki otrzymane doświadczalnie są zgodne z wartościami obliczonymi (tabl. 2).

Tablica 2
Refrakcje molowe

Związek	M_D	
	Obliczono	Znaleziono
I	56,30	56,20
II	65,53	65,90
III	65,53	65,83
IV	74,76	74,95
V	92,16	92,50

Dalsze potwierdzenie budowy uzyskano badając widma absorpcji związków (I) — (V) w podczerwieni, przeprowadzone w zawiesinie w oleju parafinowym i w roztworze w czterochlorku węgla. Widma absorpcji zawierają pasma o częstości charakterystycznej dla grup funkcyjnych związków (I) — (V).

Należy podkreślić, że dla grupy NH i —NO₂ w związkach (I) — (IV) za-

obserwowano występowanie dwóch bliskich sobie maksimów absorpcji, co należy zinterpretować jako rozszczepienie maksimów tych grup wskutek istnienia wiązań wodorowych.

Wykonanie pomiarów w rozcieńczonych roztworach w czterochlorku węgla wyeliminowało możliwość istnienia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych.

Analizując wzory związków (I) — (IV) można przypuszczać istnienie dwóch typów wiązań wodorowych wewnątrzcząsteczkowych:

Wiązanie transanularne między grupami aminowymi (1)



i opierając się na poprzednich badaniach nad wiązaniem wodorowym między grupą nitrową a aminową ⁴⁾, wiązania między tymi grupami (2)



Zbadane widma absorpcji potwierdzają w związkach (I) — (IV) istnienie grup NH i — NO₂ tak wolnych jak i uczestniczących w wiązaniach wodorowych.

Uzyskane wyniki podają tablice 3 i 4. Interesujący jest fakt obecności trzech pasm należących do drugorzędowej grupy aminowej. Dwa pasma o wyższej częstotliwości ok. 3475 i 3320 cm⁻¹ przypisujemy wolnej grupie NH. Pasma o częstotliwości obniżonej — ok. 3200 cm⁻¹ grupie NH związanej wiązaniem wodorowym.

Tablica 3

Maksima absorpcji grup NH (cm⁻¹)

Związek	Drgania rozciągające		Drgania deformujące
	wolna	związana	
I	3448, 3295	3228	1613
II	3475, 3320	3190	1653
III	3475, 3320	3228	1681
IV	3475, 3320	3220	1653

Tablica 4

Maksima absorpcji grup — NO₂ (cm⁻¹)

Związek	Drgania symetryczne	
	wolna	związana
I	1361	1325
II	1351	1333
III	1361	—
IV	1361	1333
V	1351	—

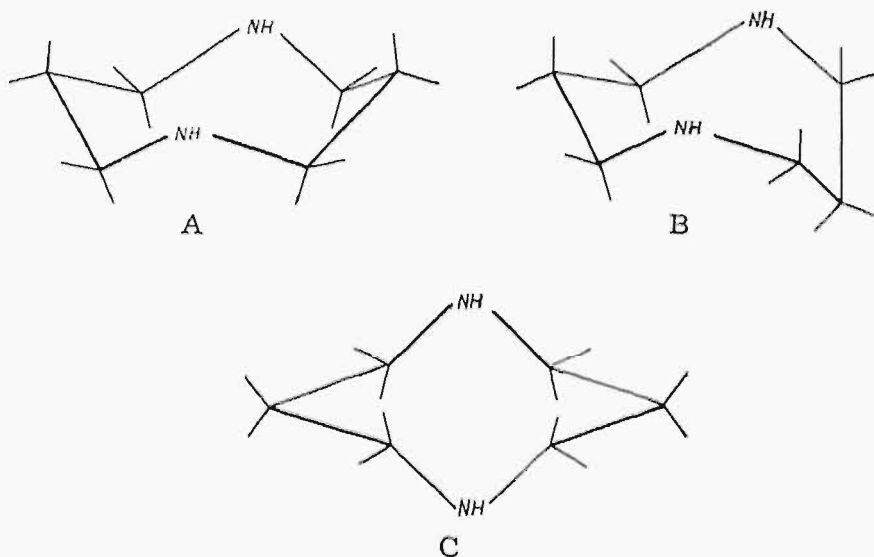
Widma absorpcji w podczerwieni związków (I) — (IV) w zakresie odpowiadającym niesymetrycznym drganiom grupy —NO₂ (6,5μ) badane były w roztworze cykloheksanu. Cienka warstwa (1 mm) wymagała większego stężenia (0,025 M/l). Stwierdzono występowanie dwóch charakterystycznych częstotliwości: 1563—1587 cm⁻¹ (wolna grupa nitrowa) i 1538

cm^{-1} (związana grupa nitrowa). Ponieważ rozcieńczenie nie wystarczało do rozerwania międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, otrzymane wyniki nie były brane pod uwagę w dalszych rozważaniach.

Związek (III) nie posiada maksimum przy częstotliwości 1333 cm^{-1} odpowiadającego związanej grupie nitrowej.

Związek (V) nie wykazuje rozszczepienia maksimów grupy nitrowej, stąd należałoby wyprowadzić wniosek, że w związku tym brak wiązania typu (2).

Dotychczasowe badania pozostawiły trzy problemy nierozstrzygnięte: rodzaj wiązania wodorowego w cząsteczce, przyczyny jednozasadowości 1,5-diazacyklooktanów i izomerię związków (II) i (III). Dla wyjaśnienia tych zagadnień rozpatrzono budowę związków na modelach z zachowaniem skali atomowej.



Rys. 1

Jako obiekt badań wybrano związki stosunkowo łatwo dostępne w drodze syntezy i łatwo rozpuszczalne w benzenie: izomery (II) i (III) oraz związek (V) genetycznie z nimi związany.

Dla 1,5-diazacyklooktanu można zbudować z modeli czaszowych 7 form pierścienia. 3,7-Dwunitro-3,7-dwuetylo-1,5-diazacyklooktany (II) i (III) mogą istnieć tylko w trzech z tych form: „koronowej” (A), „dwukrzesłowej” (B) i „skośnej” (C) — rys. 1, gdyż stosunkowo duże podstawniki (grupy nitrowe i etylowe) nie mieszczą się w przestrzeni w przypadku innych form pierścienia.

Dla każdej z form pierścienia możemy mieć różne ułożenia grup nitrowych i etylowych (izomeria *cis* — *trans*) i różne położenia wodorów drugorzędowych grup aminowych.

Rozpatrzmy szczegółowo te możliwości izomerii związków (II) i (III) na przykładzie koronowej (A) formy pierścienia.

8 atomów wchodzących w skład pierścienia położonych jest po 4 w dwu płaszczyznach. Forma (A) pierścienia jest najbardziej symetryczna ze wszystkich i można sądzić, że jest najbardziej trwała.

Wartościowości nie biorące udziału w tworzeniu pierścienia można podzielić na dwie grupy: skierowane prawie pionowo, z lekkim pochyleniem do środka pierścienia, które podobne są do wartościowości aksjalnych pierścienia cykloheksanowego i przez analogię do tych ostatnich proponujemy zachować dla nich nazwę wartościowości aksjalnych, oznaczanych symbolem *a*.

Do drugiej grupy należą wartościowości skierowane na zewnątrz pierścienia. Również przez analogię do pochodnych cykloheksanu nazwalimy je ekwatorialnymi, czyli *e*.

Pod wpływem konwersji pierścienia zachodziłaby zmiana wartościowości ekwatorialnych (*e*) w aksjalne (*a*) analogicznie jak w przypadku konwersji pierścienia cykloheksanowego.

Grupy nitrowe i alkile związane z węglami 3 i 7 stoją w stosunku do siebie w. położeniach 1,5, mogą więc istnieć izomery *cis* o konformacjach *aa* i *ee* oraz izomer *trans* o konformacji *ae*.

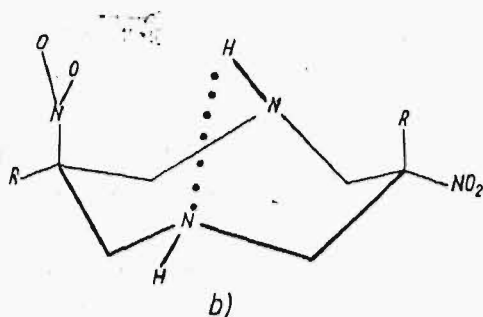
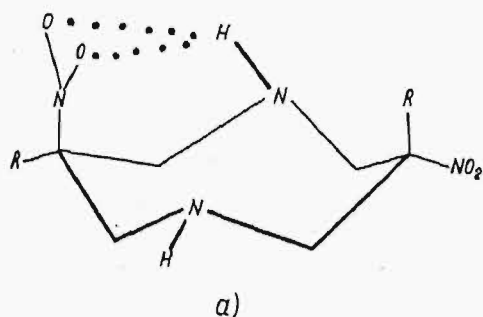
Wodory drugorzędowych grup aminowych mogą również zajmować różne położenia. Ponieważ atom azotu ma wartościowości skierowane ku wierzchołkom piramidy trójkątnej, atomy wodoru mogą być skierowane do środka lub na zewnątrz pierścienia. Teoretycznie więc możliwe są trzy kombinacje wzajemnych położen wodorów:

- 1° oba wodory skierowane są do wewnątrz pierścienia,
- 2° jeden atom wodoru skierowany jest do wewnątrz, drugi — na zewnątrz pierścienia,
- 3° oba atomy wodoru skierowane są na zewnątrz pierścienia.

Dawałoby to 9 konformacji dla koronowej formy pierścienia związków (II) i (III). Konformacje spowodowane różnymi położeniami wodorów związanych z azotem będą w rzeczywistości nie do rozróżnienia, gdyż jak wiadomo konfiguracja atomów azotu jest bardzo nietrwała. Praktycznie więc dla koronowej formy pierścienia pozostanie izomeria *cis* i *trans* grup nitrowych i alkilów z trzema konformacjami *ae* (rys. 2) *ee* (rys. 3) i *aa* (rys. 4).

Na rys. 2 i 4 zaznaczyliśmy możliwość występowania obydwu rodzajów wiązań wodorowych: (1) — schematy 2a i 4a, oraz (2) — schematy 2b i 4b.

Tę samą liczbę izomerów można wyprowadzić dla formy B pierścienia.



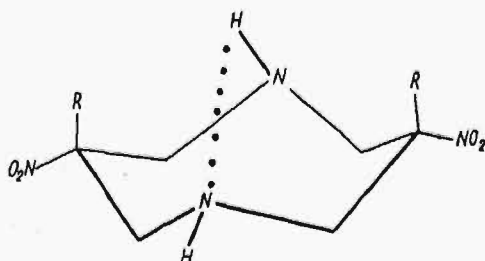
Rys. 2ab

Atomy pierścienia diazacyklooktanowego w formie C położone są w trzech płaszczyznach. Atomy 2,3,4,6,7,8 leżą w jednej płaszczyźnie, atom 1 nad, a atom 5 pod nią. Wobec tego wartościowości węgla 3 i 7 są równocenne tak jak np. w cyklopentanie, co powoduje niewystępowanie dwu konformacji dla izomeru cis.

Z rozważań tych wynika, że dla form pierścienia A i B istnieją po trzy konformacje grup nitrowych i alkilów, a dla formy C tylko dwie.

W celu ustalenia konformacji związków (II) i (III) zmierzono momenty dipolowe tych substancji i obliczono momenty dipolowe omawianych wyżej form. Do wykonania obliczeń momentów dipolowych należało przyjąć określone położenie wodorów II-rzędowych grup amino-

wych. Konfiguracje z dwoma atomami wodoru skierowanymi do wewnątrz pierścienia odrzucono na podstawie zbadania modeli atomowych, które wykazały, że oba atomy wodoru nie mieszczą się razem wewnątrz pierścienia.



Rys. 3

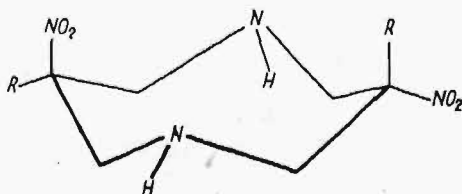
Dla formy C taka konfiguracja jest możliwa, gdyż atomy azotu położone są w różnych płaszczyznach. Konfiguracje z dwoma atomami wodoru znajdującymi się na zewnątrz pierścienia dla form A (rys. 5), B i C odrzu-

cono, gdyż modele wykazały, że odległości grup NH i NH oraz NH i NO₂ są w każdym przypadku zbyt duże, aby mogły istnieć wiązania wodorowe wewnątrzcząsteczkowe stwierdzone w związkach (II) i (III) na podstawie badań widm absorpcji w podczerwieni. Tak więc obliczeń momentów dipolowych dokonano dla położenia wodorów: dla form A, B i C skierowanych jeden do wewnątrz, drugi na zewnątrz pierścienia i oprócz tego dla formy C dla obu wodorów skierowanych do wewnątrz pierścienia.

Wyniki obliczeń zestawiono w tabelicy 5.

Zmierzone wartości momentów dipolowych wynosiły: dla związku (II) — 5,4 D, dla związku (III) — 4,6 D. Porównanie z obliczonymi momentami dipolowymi prowadzi do wniosku, że oba związki istnieją w formie pierścienia A. Związkowi (II) należy przypisać konformację ae grup nitrowych i uznać go za izomer *trans* (rys. 4). Związkowi (III) należy przypisać konformację ee grup nitrowych i uznać go za izomer *cis* (rys. 3).

W obydwu tych związkach możliwe są wiązania wodorowe typu (I) (transanularne) a odległość atomów H...N wynosi ok. 2,5 Å. Dla związku (II) możliwe jest również wiązanie wodorowe typu (2), w którym bierze udział grupa nitrowa znajdująca się w położeniu a. Odległość atomów wodoru i tlenu H...O — N wynosi ok. 2 Å.



Rys. 5

Dla związku (III) wiązanie wodorowe typu (2) jest niemożliwe, gdyż grupy nitrowe zajmują położenia e i odległość H...O — N jest większa niż 3 Å.

Zbadanie widm absorpcji w podczerwieni wykazało, że dla związku (II) istnieją oba typy wiązań wodorowych, gdyż występują przesunięcia maksimów częstości grup NH i NO₂.

Tablica 5
Obliczone momenty dipolowe (D)

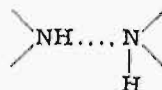
Forma pierścienia	Położenie grup nitrowych		
	cis		trans
	aa	ee	ae
A ^{a)}	6,0	4,3	5,4
B ^{a)}	3,2	3,6	3,5
C ^{a)}	3,0		1,9
C ^{b)}	3,5		0,0

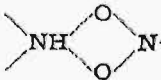
a) Jeden wodór skierowany na zewnątrz, jeden do wewnątrz pierścienia.

b) Oba wodory skierowane do wewnątrz pierścienia.

Dla związku (III) występują przesunięcia maksimum tylko dla częstości grupy NH, co świadczy o istnieniu wiązania wodorowego typu (1). Występowanie tylko jednego maksimum dla grupy nitrowej (tablica 4) świadczy o braku wiązania wodorowego z grupą nitrową, co potwierdza proponowaną konformację związku (III).

Można przypuszczać, że istnienie wiązań wodorowych



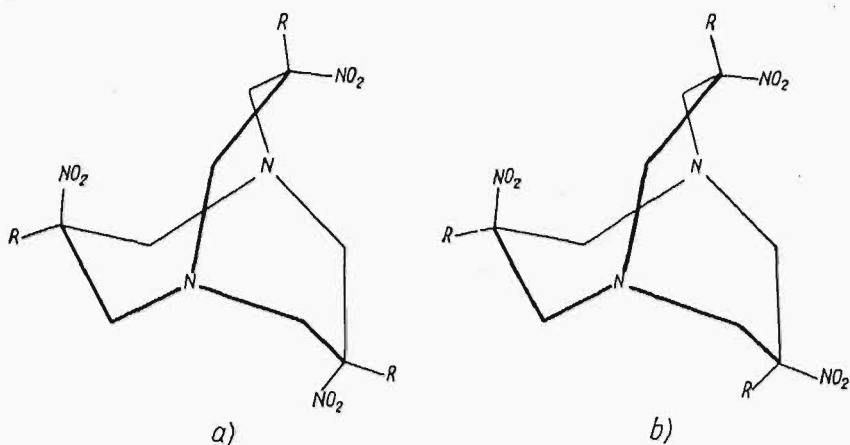
i  utrwała w pewnym stopniu konfigurację atomów azotu.

Ponieważ w wiązaniach wodorowych bierze udział tylko jeden atom wodoru z dwóch grup aminowych drugorzędowych, może to powodować nierównocенność grup NH, która wyraża się w dawaniu monochlorowodorków i mono-N-nitrozopochodnych. Pewne znaczenie może mieć osłonięcie wodoru grupy iminowej biorącego udział w transanularnym wiązaniu wodorowym (1) podstawnikami w położeniach 3 i 7. Zagadnienie to jest przedmiotem dalszych badań.

Dalsze potwierdzenie struktury związków (II) i (III) uzyskano przez zbadanie ich substancji macierzystej (V). Ustalono za pomocą modeli atomów, że 3,7,10-trójetylo-3,7,10-trójnitro-1,5-diazabicyklo(3,3,3)undekan może istnieć tylko w dwóch formach A i B (rys. 6). Obydwie posiadają formę pierścienia B, przy czym grupy nitrowe i etylowe leżą w jednej płaszczyźnie. Formy te różnią się symetrycznym lub niesymetrycznym rozmieszczeniem grup nitrowych.

W przypadku symetrycznego rozmieszczenia grup nitrowych moment dipolowy cząsteczki wynosiłby 0,0 D, a w wyniku hydrolizy powinien powstawać tylko jeden związek o pierścieniu 1,5-diazacyklooktany.

Niesymetrycznemu rozmieszczeniu grup nitrowych powinien odpowiadać moment dipolowy 5,5 D, a w wyniku hydrolizy powinny powstawać dwa izomeryczne *cis* i *trans* 3,7-dwuetylo-3,7-dwunitro-1,5-diazacyklooktany.



Rys. 6

Zmierzony moment dipolowy związku (V) wynosi 5,7 D, a produktami jego hydrolizy są związki (II) i (III), dla których na podstawie poprzednich rozważań zaproponowane zostały konfiguracje *cis* i *trans*.

Należy zwrócić uwagę na to, że sparteina zawiera pierścień 1,5-diazacyklooktanu podstawiony w pozycji 3,7⁵⁾. Sądzymy, że opisana przez nas praca może przyczynić się do lepszego poznania stereochemii tego interesującego alkaloidu oraz innych alkaloidów łubinu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Otrzymywanie 3,7-dwumetylo-, *trans*-3,7-dwuetylo- i 3,7-dwu(*n*-propylo)-3,7-dwunitro-1,5-diazacyklooktanu opisano w pracach poprzednich¹⁻³⁾.

Otrzymywanie 3,7,10-trójetyle-3,7,10-trójnitro-1,5-diazacyklo(3,3,3)undekanu opisano w pracy poprzedniej³⁾.

Otrzymywanie chlorowodoru *cis*-3,7-dwuetylo-3,7-dwunitro-1,5-diazacyklooktanu (III)

a) 15 g 2-nitro-2-etylopropanodiolu-1,3 (0,1 m) rozpuszczono w 34 ml 25%-owego wodnego roztworu amoniaku (0,5 m) i ogrzewano przez godzinę na łaźni wodnej. Żywicowaty produkt reakcji rozpuszczono w alkoholowym roztworze chlorowodoru

i pozostawiono w lodówce na jeden do trzech dni. Wykryształizowała mieszanina chlorowodoroków (II) i (III), którą poddano krystalizacji z etanolu.

Mniej rozpuszczalnym związkiem był chlorowodorek *trans*-3,7-dwuetylo-3,7-dwunitro-1,5-diazacyklooktanu, opisany w pracy poprzedniej³⁾. (Wydajność 1,0 g (6,7%). Związkiem lepiej rozpuszczającym się w etanolu był chlorowodorek *cis*-3,7-dwuetylo-3,7-dwunitro-1,5-diazacyklooktanu, którego otrzymano 0,07 g, co odpowiada 0,5% wydajności teoretycznej. T. t. 169—171°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{10}H_{20}O_4N_4HCl$ — Obliczono: 40,4% C, 7,1% H, 18,8% N;
otrzymano: 40,5% C, 7,2% H, 19,1% N.

Skład substancji był więc identyczny ze składem chlorowodoru (II) opisanym poprzednio³⁾.

b) 2 g aminy (V) ogrzewano (jak w³⁾) z 15 ml alkoholowego roztworu chlorowodoru na łaźni wodnej. Roztwór pozostawiono na noc w lodówce. Wykryształizowała mieszanina chlorowodoroków (II) i (III) (1,3 g). Osad krystalizowano z etanolu. Otrzymano 0,15 g chlorowodoru (III), co odpowiada 11% wydajności teoretycznej. T. t. 169—171° nie uległa zmianie pod wpływem zmieszania z produktem otrzymanym metodą (a).

cis-3,7-Dwuetylo-3,7-dwunitro-1,5-diazacyklooktan (III)

Wolną aminę (III) otrzymano podobnie jak w³⁾ przez zobojętnienie wodnego roztworu chlorowodoru (III) wodorotlenkiem sodu i ekstrakcję produktu eterem. Roztwór eterowy osuszono i odpędzono rozpuszczalnik. Stałą pozostałość krystalizowano kilkakrotnie z eteru a następnie z alkoholu. Po krystalizacji związek (III) topił się w temp. 94—95°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{10}H_{20}O_4N_4$ — Obliczono: 46,1% C, 7,7% H, 21,6% N;
otrzymano: 46,2% C, 7,7% H, 21,8% N.

Skład substancji był więc identyczny ze składem opisanej dawniej³⁾ zasady (II).

N-Nitrozopochodna zasady (III)

Podobnie jak w³⁾ 0,2 g chlorowodoru (III) rozpuszczono w niewielkiej ilości wody. Roztwór zakwaszono niewielką ilością 10%-owego HCl i dodano 20%-owy roztwór azotynu sodu. Stałą pochodną N-nitrozową ekstrahowano eterem. Po odpędzeniu eteru związek krystalizowano z etanolu. Otrzymano 0,1 g produktu o t. t. 139—140°.

Analiza:

Dla wzoru $C_{10}H_{19}O_5N_5$ — Obliczono: 24,2% N,
otrzymano: 24,4% N.

Skład tej pochodnej nie różnił się od składu nitrozopochodnej opisanej w poprzedniej pracy³⁾.

W wyniku ostrożnego ogrzewania nitrozozwiązku ze stężonym kwasem solnym w 60° powstaje chlorowodorek (III), w czym widać również analogię ze związkiem izomerycznym³⁾.

Momenty dipolowe mierzono metodą dudnieńową przy użyciu benzenu jako rozpuszczalnika. Wyniki ekstrapolowano metodą Le Fevre'a i Vine'a.

Widma absorpcji w podczerwieni mierzono za pomocą jednowiązkowego spektrofotometru Hilgera, typ H-668. Substancje rozpuszczane były w czterochlorku węgla. Stężenie wynosiło 0,005 M/l, a grubość warstwy 5 cm. Używano optyki z chlorku sodowego. Dla zakresu 2,5—3,5 μ stosowana była optyka z fluorku litu.

Refrakcje molowe oznaczano na podstawie pomiarów współczynników załamania roztworów substancji w benzenie, dioksanie i czterochlorku węgla. Przy użyciu różnych rozpuszczalników otrzymywano zgodne wyniki.

Autorzy składają serdeczne podziękowania doc. J. Świątosławskiej, mgr B. Kontnik i mgr T. Kraczkiewicz za pomiary widma absorpcji w podczerwieni; prof. W. Tomassiemu, doc. H. Całusowi i mgr H. Jankowskiej za pomiary momentów dipolowych, a mgr T. Traczykowi za obliczenia niektórych momentów.

Profesorowi D. Ginsburgowi z Haify autorzy dziękują serdecznie za nadesłanie modeli atomowych Catalin Products Ltd, które umożliwiły przeprowadzenie selekcji możliwych form pierścienia i niektórych konformacji.

Doc. drowi J. Boehmowi autorzy dziękują za przejrzenie maszynopisu pracy i dokonanie cennych uwag, które uwzględnili w ostatecznej redakcji.

Otrzymano 12.III.1958.

LITERATURA CYTOWANA

1. Urbański T., Lipska E., *Roczniki Chem.*, 26, 182 (1952).
2. Urbański T., Piotrowska H., *Roczniki Chem.*, 29, 379 (1955).
3. Jones J. K. N., Koliński R., Piotrowska H., Urbański T., *Bull. Acad. Pol. Sci., cl. III* 4, 521 (1956); *Roczniki Chem.*, 31, 101 (1957).
4. Urbański T., *Bull. Acad. Pol. Sci., cl. III*, 1, 239 (1953); *ibid.* 2, 393 (1954); 4, 87, 381 (1956); Urbański T., Ciecierska D., *Roczniki Chem.*, 29, 11 (1955); Urbański T., *Roczniki Chem.*, 29, 375 (1955); *ibid.*, 31, 37 (1957); 32, w druku.
5. Cleme G. R., Morgan W. Mc G., Raper R., *J. Chem. Soc.*, 1936, 1025.

REACTIONS OF ALIPHATIC NITROCOMPOUNDS. XXXVIII. ON THE STEREOCHEMISTRY OF 1,5-DIAZACYCLOOCTANE DERIVATIVES

. by R. KOLIŃSKI, H. PIOTROWSKA, and T. URBAŃSKI

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

Calculation and measurements of dipole moments of two isomeric (*cis* and *trans*) 3,7-diethyl-3,7-dinitro-1,5-diazacyclooctanes led to the conclusion that the eight-member ring of 1,5-diazacyclooctane possesses a "crown" form.

3,7-Dialkyl-3,7dinitro-1,5-diazacycloctanes can yield only monohydrochlorides and mono-N-nitroso derivatives. A hypothesis of an internal hydrogen bond has been advanced to explain this property. It has been confirmed by infra red absorption spectra.

3,7,10-Triethyl-3,7,10-trinitro-1,5-diazabicyclo-(3,3,3)-undecane is composed of two fused 1,5-diazacyclooctane rings, which have a „double chair” form. This was found on the basis of the dipole moment calculation and measurement.