

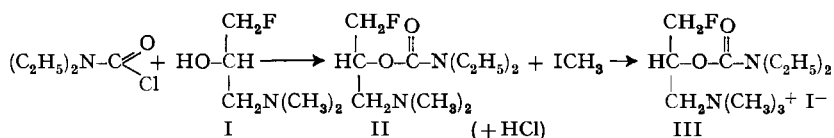
146. Recherches sur la formation et la transformation de dérivés organiques du fluor VI¹⁾

Nouveaux carbamates d'aminoalcools et de bases quaternaires hydroxylées, fluorés ou non

par Emile Cherbuliez, Br. Baehler, A. Yazgi et J. Rabinowitz

(17 IV 61)

Par action du chlorure de diéthylcarbamyle sur les aminoalcools I (fluorés ou non) à fonction amino tertiaire, on obtient facilement leurs diéthylcarbamates II, alors que les bases alcools résultant de la quaternarisation de la fonction amino (ou leurs chlorures) de I ne réagissent que mal – ou pas du tout – avec le chlorure de diéthylcarbamyle. Mais on obtient par contre facilement ces dérivés carbamylés III à fonction ammonium quaternaire, par alcoylation de la fonction amino tertiaire des diéthylcarbamates II.



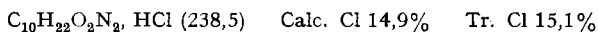
Par traitement au chlorure d'argent en milieu aqueux ou méthanolique, les iodures des bases quaternaires sont transformés en chlorures.

Nous avons préparé ainsi les diéthylcarbamates du diéthylamino-1-fluoro-3-propanol-2²⁾, du diméthylamino-1-fluoro-3-propanol-2²⁾, du chlorure de triméthylammonium-1-fluoro-3-propanol-2 ainsi que de leurs homologues non fluorés.

A) *Diéthylcarbamylation de I*. 0,1 mole d'aminoalcool et 0,11 mole de chlorure de diéthylcarbamyle sont chauffés 20 à 40 h à 80° (température du bain). Après refroidissement, on reprend le mélange par l'eau, met la base en liberté par addition de la quantité calculée de NaOH et extrait le diéthylcarbamyléoxy-2-dialcoylamino-1-propane (fluoré ou non), par 3 fois 1 vol. d'éther. Les solutions étherées réunies, séchées sur MgSO₄ anhydre, sont filtrées et distillées, à la fin sous vide. On obtient ainsi les diéthylcarbamyléoxy-2-dialcoylamino-1-propanes avec des rendements de 26 à 75% (rapportés à l'amino-alcool mis en œuvre); cet amino-alcool peut être récupéré en partie. Si l'on travaille avec des dérivés à atomes de carbone monofluorés, il faut effectuer l'extraction de l'ester aussi rapidement que possible, vu l'hydrolysabilité assez grande de ces groupements monofluorés en milieu alcalin.

Les carbamates préparés, ainsi que les rendements obtenus, figurent dans le tableau I, alors que les résultats analytiques sont consignés dans le tableau II.

Dans le cas du *diéthylcarbamyléoxy-2-diéthylamino-1-propane*, nous en avons préparé le *chlorhydrate* en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution acétonique de la base correspondante. Par addition de toluène, on obtient le chlorhydrate sous forme de cristaux très hygroscopiques, F. 115–121°.



¹⁾ V^e Communication: Helv. 43, 1155 (1960).

²⁾ Pour la préparation de ces aminoalcools fluorés voir: E. CHERBULIEZ, A. YAZGI & J. RABINOWITZ, Helv. 43, 1135 (1960).

Tableau I. *Diéthylcarbamates préparés*

Amino-alcool de départ	Durée de chauffe à 80°, en h	Produit obtenu	Eb.	Rdt	Remarques
$\text{CH}_3\text{-CHOH-N(CH}_3)_2$	18	Diéthylcarbamyloxy-2-diméthylamino-1-propane Chlorhydrate	97-101°/ 11 Torr F.115-121°	76%	
$\text{CH}_2\text{F-CHOH-N(C}_2\text{H}_5)_2$	48	Diéthylcarbamyloxy-2-diéthylamino-1-fluoro-3-propane	103,5-105° 1,5 Torr	26%	Si l'on tient compte de l'amino-alcool récupéré, le rendement est de 71%.
$\text{CH}_2\text{F-CHOH-N(CH}_3)_2$	20	Diéthylcarbamyloxy-2-diméthylamino-1-fluoro-3-propane	110-114°/ 11 Torr	73%	On récupère env. 10% de l'amino-alcool de départ, ce qui porte le rendement à 80%.

Tableau II. *Analyse des diéthylcarbamates du tableau I*

Carbamate	N %		F %		P. M. (acidimétrie)	
	calc.	tr.	calc.	tr.	calc.	tr.
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N-C-O-CH-CH}_2\text{-N(CH}_3)_2 \\ (\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2) \end{array}$	13,9	13,9			202	208
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_2\text{F} \\ \parallel \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N-C-O-CH-CH}_2\text{-N(C}_2\text{H}_5)_2 \\ (\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_2\text{F}) \end{array}$	11,3	11,3	7,7	7,8	248	245
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_2\text{F} \\ \parallel \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-C-O-CH-CH}_2\text{N(CH}_3)_2 \\ (\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\text{F}) \end{array}$	12,7	13,1	8,6	8,6	220	222

B) *Quaternarisation des diéthylcarbamates obtenus.* - a) *Chlorure de diéthylcarbamyloxy-2-triméthylammonium-1-propane.* A la solution de 9,1 g (0,038 mole) de diéthylcarbamyloxy-2-diméthylamino-1-propane dans 20 ml de méthanol sec, on ajoute petit à petit une solution méthanolique de 10 g d'iodure de méthyle. On chauffe 30 min à reflux. Après refroidissement, on ajoute de l'éther anhydre pour précipiter l'iodure de diéthylcarbamyloxy-2-triméthylammonium-1-propane. On obtient 13,7 g (95%) de produit, F. 156°.

On agite l'iodure dans du méthanol 2 h avec un excès de AgCl fraîchement préparé. On filtre et recommence cette opération avec AgCl frais. On filtre, concentre sous vide à faible volume et précipite le chlorure de diéthylcarbamyloxy-2-triméthylammonium-1-propane par adjonction de 3 à 4 vol. d'éther sec. S'il se forme une huile, on la laisse cristalliser dans un bain froid (-20°). On obtient 8,0 g (88%) de chlorure F. 120-122°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ Calc. N 11,1 Cl 14,1% P.M. 252,5 Tr. N 11,4 Cl 14,4% P.M. 257³⁾

³⁾ Déterminé par dosage de la diéthylamine obtenue par hydrolyse alcaline du carbamate, selon BR. BAEHLER & J. RABINOWITZ, Pharm. Acta Helv. 35, 22 (1960).

b) *Chlorure de diéthylcarbamyloxy-2-triméthylammonium-1-fluoro-3-propane*. En traitant le diéthylcarbamyloxy-2-diméthylamino-1-fluoro-3-propane successivement par ICH_3 et AgCl de la façon décrite sous a), on obtient le chlorure de N, N-diéthylcarbamyloxy-2-triméthylammonium-1-fluoro-3-propane, F. 142–144°. Rdt 90%.

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2\text{FCl}$	Calc.	C 48,8	H 8,87	N 10,3	F 7,0	Cl 13,1%
(270,5)	Tr.	„ 48,9	„ 8,83	„ 10,2	„ 7,2	„ 13,5%

SUMMARY

Some new diethylcarbamates of dialkylamino-alcohols of type I (fluorinated or not) have been prepared from diethylcarbamyloxychloride and the corresponding aminoalcohols.

The tertiary amino group of these diethylcarbamates can be quaternized by treatment with an alkylhalide.

Laboratoires de chimie organique et pharmaceutique
de l'Université de Genève

147. Über die Einwirkung von Ozon auf Pyrazol sowie einige Homologe und Derivate¹⁾

Die Reaktion von Ozon mit der Atomgruppe $\begin{array}{c} > \text{C} = \text{N} - \text{N} - \text{C} < \\ | \quad | \end{array}$

Tautomerie von 3(5)-Methylpyrazol und 3(5),4-Dimethylpyrazol²⁾

von J. P. Wibaut und J. W. P. Boon

(20. IV. 61)

1. Einführung und Problemstellung

Die in dieser Abhandlung beschriebene Untersuchung über die Einwirkung von Ozon auf Pyrazol und einige Pyrazolhomologe und -derivate erfolgte im Rahmen der von WIBAUT³⁾ und Mitarbeitern ausgeführten Untersuchung der Ozonisierung und Ozonolyse aromatischer Kohlenwasserstoffe und heterocyclischer Verbindungen mit aromatischem Gepräge.

Bei substituierten Pyrazolen, bei denen das Kohlenstoffatom 3 einen Substituenten trägt, besteht die Möglichkeit einer Tautomerie. Schon vor längerer Zeit hat KNORR⁴⁾, der Entdecker der monocyclischen Pyrazolderivate, gefunden, dass sich aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol (I) und aus 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol (II) durch oxydative Beseitigung der an Stickstoff gebundenen Phenylgruppe dasselbe Methylpyrazol bildet.

¹⁾ Veröffentlicht laut besonderem Beschluss des Redaktionskomitees.

²⁾ Dissertation von J. W. P. BOON, Amsterdam 1952; im Verlag bei EXELSIORS FOTO-OFFSET, Haag. Infolge besonderer Umstände wird die in dieser Dissertation beschriebene Untersuchung erst jetzt in einer Zeitschrift veröffentlicht.

³⁾ Allgemeine Übersicht: J. P. WIBAUT «Über Ozonisierung und Ozonolyse von Aromaten und Heterocyclen in Hinblick auf die Reaktionsfähigkeit des Ringsystems». Festschrift Prof. Dr. Arthur Stoll 1957; *Chimia* 11, 298, 321 (1957).

⁴⁾ L. KNORR, *Lieb. Ann. Chem.* 279, 188 (1894).