

température ordinaire pendant 1 nuit. On filtre le chlorhydrate d'antipyrine formé et fait barboter un courant de NH_3 dans le filtrat refroidit. On filtre le mélange de dicarbamate et de NH_4Cl formés, lave le précipité avec 100 ml d'eau glacée (pour dissoudre NH_4Cl) et recristallise le dicarbamate brut dans l'eau chaude. On obtient ainsi 5,0 g (57%) de dicarbamoyloxy-2,4-diméthyl-3,3-pentane que l'on recristallise dans de l'eau; F. 188-190°.

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ (218) Calc. C 49,5 H 8,26 N 12,8% Tr. C 49,5 H 8,28 N 12,9%

Nous remercions vivement la CIBA SOCIÉTÉ ANONYME de l'appui qu'elle a bien voulu nous accorder.

SUMMARY

3,3-dimethylpentane-2,4-diol, a new diol, and its dicarbamate have been prepared. Some N,N-diethylcarbamates of diols have also been prepared from N,N-diethylcarbamoyl chloride and the corresponding diols.

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

219. Quelques nouveaux esters du diéthylamino-1-fluoro-3-propanol-2¹⁾

par Emile Cherbuliez, A. Yazgi et J. Rabinowitz

(10 III 61)

Dans cette note, nous décrivons la préparation des esters monophényl- et diphenyl-acétiques, m-méthoxy- et p-éthoxy-benzoïques, ainsi que du diester succinique, du diéthylamino-1-fluoro-3-propanol-2 préparé par nous²⁾. On les obtient facilement en faisant réagir les chlorures des acides en question avec l'aminoalcool fluoré.

Nous avons préparé avec de bons rendements les chlorures des acides monophényl- et diphenyl-acétiques, m-méthoxy- et p-éthoxy-benzoïques par action du chlorure de thionyle sur ces acides. Quant au dichlorure de succinyle, on l'obtient aisément à l'aide du pentachlorure de phosphore.

Estérification (voir tableau). A 0,1 mole de chlorure d'acide contenue dans un ballon plongé dans de l'eau glacée, on ajoute petit à petit, sous agitation constante, 0,1 mole de diéthylamino-1-fluoro-3-propanol-2. Ensuite, on chauffe 1 nuit à 100° (température du bain). Après refroidissement, on reprend le mélange par un peu d'eau et ajoute la quantité calculée de NaOH pour mettre l'ester aminé en liberté. On extrait ce dernier aussi rapidement que possible en agitant la couche aqueuse 3 à 4 fois avec le demi-volume d'éther, et sèche les extraits étherés réunis sur MgSO_4 anhydre. La rapidité de l'extraction est importante en raison de l'hydrolyse relativement aisée du fluor ou de l'ester en milieu alcalin. Après séparation du sulfate de Mg, on évapore l'éther et fractionne le résidu sous vide. On obtient les esters avec un rendement de 60 à 85% (compte non tenu de l'aminoalcool récupéré).

Quant à l'ester succinique, le mode opératoire sans solvant fournit l'ester avec un mauvais rendement (32%); en milieu benzénique (anhydre), par contre, le rendement atteint 72%.

Nous remercions vivement la CIBA SOCIÉTÉ ANONYME de l'appui qu'elle a bien voulu nous accorder.

¹⁾ Cette note constitue la VIII^e communication sur la formation et la transformation des dérivés organiques du fluor; VII: Helv. 44, 1806 (1961).

²⁾ E. CHERBULIEZ, A. YAZGI & J. RABINOWITZ, Helv. 43, 1135 (1960); esters acétique, nicotique, p-aminobenzoïque et p-fluorobenzoïque voir *ibidem*, Helv. 43, 1155 (1960).

Esters du diéthylamino-1-fluoro-3-propanol-2

Ester	Eb °C	rdt %	N calc.	N tr.	F calc.	F tr.	PM. calc.	PM. tr.
diéthylamino-1-fluoro-3-(m-méthoxy-benzoxy)-2-propane C ₁₈ H ₂₂ O ₃ NF	155-158/ 2 Torr	82 ^a)	4,95	5,2	6,7	6,5	283	281
diéthylamino-1-fluoro-3-(p-éthoxy-benzoxy)-2-propane C ₁₆ H ₂₄ O ₃ NF	182/ 4 Torr	81 ^a)	4,74	4,8	6,4	6,2	297	298
diéthylamino-1-fluoro-3-phényl-acétoxy-2-propane C ₁₅ H ₂₂ O ₂ NF	132-135/ 2 Torr	69 ^a)	5,25	5,5	7,1	7,3	267	269
diéthylamino-1-fluoro-3-diphényl-acétoxy-2-propane C ₂₁ H ₁₈ O ₂ NF	178-180/ 1 Torr	58 ^a)	4,0	4,1	5,4	5,1	353	351
butanedioate de diéthylamino-1-fluoro-3-propyl-2 C ₁₈ H ₃₄ O ₄ N ₂ F ₂	163/ 0,6 Torr	32 ^a) 58 ^b) 72 ^c)	7,4	7,4	10,0	10,2	380	390

a) préparé sans solvant
b) préparé dans du benzène anhydre
c) *id.*; rendement rapporté à l'amino-alcool non récupéré

SUMMARY

The synthesis of some new esters of 1-diethylamino-3-fluoro-propane-2-ol is described.

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

220. Note sur quelques monoesters fluorés d'acides phosphoniques¹⁾

par Emile Cherbuliez, F. Hunkeler, A. Rouèche et J. Rabinowitz

(10 III 61)

En vue de l'étude de leurs propriétés pharmacologiques, nous avons préparé quelques monoesters phosphoniques d'alcools fluorés.

Notre méthode de phosphonylation des alcools par les acides polyphosphoniques²⁾ convient parfaitement aux alcools fluorés et conduit aux monoesters fluoralcoyl-phosphoniques avec de bons rendements. Il semblerait même, comme nous le verrons plus loin, que la présence de F dans le voisinage du groupement -OH facilite l'estérification de ce dernier.

A) *Alcools fluorés de départ.* Nous avons préparé le fluoro-3-propanol-1 et le difluoro-1,3-propanol-2 par des méthodes que nous avons déjà décrites^{3) 4)}, alors que le tétrafluoro-2, 2, 3, 3-

¹⁾ Cette note constitue la IX^e communication sur la formation et la transformation de dérivés organiques du fluor; VIII: Helv. 44, 1809 (1961).

²⁾ E. CHERBULIEZ, F. HUNKELER & J. RABINOWITZ, Helv. 44, 1802 (1961).