

- [4] W. E. TRUCE, L. N. OWEN & M. U. S. SULTANBAWA, J. Amer. chem. Soc. *83*, 4636 (1961), und frühere Arbeiten; F. MONTANARI & A. NEGRINI, Chem. Zbl. *1959*, 2797, und frühere Arbeiten; F. BOHLMANN & E. BRESINSKY, Chem. Ber. *96*, 584 (1964); *97*, 2109 (1965); A. A. OSWALD *et al.*, J. Amer. chem. Soc. *86*, 2876 (1964).
- [5] E. WINTERFELD & H. PREUSS, Chem. Ber. *98*, 3537 (1965); *99*, 450 (1966).
- [6] M. WIDMER, Diss. ETH, Zürich 1962, S. 40 (Prom. Nr. 3290).
- [7] D. S. TARBELL & W. E. LOVETT, J. Amer. chem. Soc. *78*, 2259 (1956).
- [8] C. PASCUAL, J. MEIER & W. SIMON, Helv. *49*, 164 (1966).

233. Note sur la préparation du monoester (triméthylammonio-4-butyl)-sulfurique¹⁾

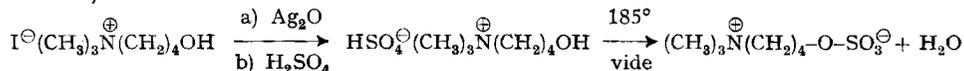
par Emile Cherbuliez, S. Jaccard, R. Mouzenidou et J. Rabinowitz

(15 VII 66)

Les monoesters triméthylammonio-2(ou 3)-alcoyl-sulfuriques se comportent d'une manière particulière à l'hydrolyse alcaline; en effet, aux pH élevés, cette vitesse est proportionnelle à la concentration en ions hydroxyle, contrairement à ce qui se passe pour les dérivés à fonction amino non quaternaires [2]. Cette constatation nous a incités à étudier également le monoester (triméthylammonio-4-butyl)-sulfurique, non décrit dans la littérature. A cet effet, nous avons synthétisé le diméthylamino-4-butanol selon KALUSZINER *et al.* [3], alcool que nous avons quaternisé par l'iodure de méthyle.

Iodure de triméthylammonio-4-butanol. Dans un ballon contenant 6 g (0,056 mole) de diméthylamino-4-butanol, on introduit petit à petit, tout en refroidissant dans un bain de glace, une solution de 9,0 g (0,063 mole) d'iodure de méthyle dans 10 ml de méthanol anhydre. L'addition terminée, on laisse revenir la solution à température ambiante, puis on chauffe encore 15 min. à reflux. Après refroidissement, on précipite par addition d'éther anhydre, l'iodure de triméthylammonio-4-butanol, que l'on filtre, lave à l'éther et sèche sur P₂O₅ sous vide: 9,3 g (70%) de produit, F. 131°. C₇H₁₈ONI (259) Calc. I 49,2% Tr. I 50,0%

L'iodure de triméthylammonio-butanol est ensuite transformé en hydrogénosulfate qui, chauffé sous vide à 185°, fournit le monoester sulfurique voulu (voir schéma).



Monoester (triméthylammonio-4-butyl)-sulfurique. On dissout 5 g d'iodure de triméthylammonio-4-butanol dans 40 ml d'eau, ajoute 10 g (excès) d'oxyde d'argent fraîchement préparé, agite le tout 1 à 2 h et filtre. Au besoin, cette opération est répétée jusqu'à ce que le filtrat soit exempt d'ions iodure. On détermine dans ce filtrat la teneur en hydroxyde de triméthylammonio-4-butanol par titrage d'une prise aliquote par HCl 0,1N à l'orangé de méthyle. On ajoute ensuite à la solution une quantité équimoléculaire d'acide sulfurique dilué, soit 18,0 ml de H₂SO₄ 2N dans le cas particulier. On évapore la solution d'hydrogénosulfate de triméthylammonio-4-butanol à sec sous vide. On porte ensuite le contenu du ballon à 185° en faisant simultanément le vide (trompe à eau). On maintient à cette température et sous ce vide pendant 5 h. Après refroidissement, la masse solide et brunâtre est dissoute dans un minimum d'eau bouillante et décolorée au charbon

¹⁾ Cette note constitue la LXVI^e Communication de la série: Recherches sur la formation et la transformation des esters. LXV^e Communication v. [1].

actif. On filtre et neutralise le filtrat au besoin à pH 4–5 par de l'acétate de sodium (afin d'éviter l'hydrolyse du monoester). On ajoute 1 vol. d'acétone; il se sépare un produit huileux. On décante la phase aquo-acétonique qu'on évapore à sec sous vide. Le résidu est repris par du méthanol bouillant anhydre, et l'extrait, filtré. Le premier produit huileux est dissout dans le filtrat méthanologique, puis on évapore le tout à sec sous vide. Le résidu est repris par du méthanol anhydre, on ajoute de l'acétone; il se forme un produit pâteux; on décante la solution organique, traite le résidu 2 à 3 fois avec de l'acétone en décantant chaque fois, puis on le dissout à nouveau dans le méthanol. On évapore la solution à sec sous vide (pour entraîner l'eau encore présente), reprend le résidu par du méthanol et ajoute de l'acétone. Le produit toujours pâteux est traité encore 3 fois de la même manière. Finalement, on reprend à l'acétone le résidu de l'évaporation de la dernière solution méthanologique, ce qui laisse déposer un précipité de 1,0 g (25%) de monoester (triméthylammonio-4-butyl)-sulfurique pur (exempt d'ions sulfate), F. 282–283°.

$C_7H_{17}O_4NS$	Calc.	C 39,97	H 8,21	N 6,63	S 15,1%
(211)	Tr.	,, 39,97	,, 8,21	,, 6,71	,, 14,0%

Des prises de ce produit, chauffées à 100°, libèrent resp. 6% env. d'ions sulfate au bout de 3 min. en milieu NaOH 0,2N, 12% env. au bout de 2 min en milieu NaOH 1N, et la presque totalité au bout de 5 min en milieu NaOH 2N. Ces chiffres montrent que la vitesse de scission du groupement ester sulfurique augmente rapidement avec l'augmentation de la concentration en ions OH⁻; cette relation est donc toujours du même type chez tous les monoesters sulfuriques à fonction ammonium quaternaire étudiés jusqu'à présent.

SUMMARY

4-Trimethylammonio-butyl hydrogen sulfate, heated at 185°C under reduced pressure, yields 4-trimethylammonio-butylsulfuric monoester. The rate of scission of this ester in alkaline medium grows with the concentration of the OH⁻ ions.

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

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. CHERBULIEZ, O. ESPEJO, S. JACCARD & J. RABINOWITZ, *Helv.* **49**, 1741 (1966).
 [2] J. RABINOWITZ, S. JACCARD, C. MOGHISSI & M. VERDAN, *Chimia* **20**, 20 (1966).
 [3] A. KALUSZINER & A. B. GALUN, *J. org. Chemistry* **26**, 3536 (1961).

234. Recherches sur la formation et la transformation des esters LXVII¹⁾ Note sur la scission des acides ω -(N-phénylthiocarbamylamino)- alcoyl-sulfuriques à divers pH

par Emile Cherbuliez, H. Jindra et J. Rabinowitz

(15 VII 66)

On peut préparer les N-phénylthiocarbamylamino-alcoylsulfates sodiques $C_6H_5NH-CS-NH-R-OSO_3Na$ en traitant les acides aminoalcoyl-sulfuriques correspondants par des quantités équimoléculaires d'isothiocyanate de phényle et de NaOH, sauf dans le cas de l'acide colaminesulfurique où le dérivé N-phénylthiocarbamylé se cyclise, dans le milieu réactionnel déjà, en une thiazoline [2]:

¹⁾ LXVI^e communication, v. [1].