Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 18 (1965)
Heft: 2

Artikel: Sur le comportement des acides aminoalcoyl (ammoniumalcoyl)-sulfuriques en milieu alcalin
Autor: Cherbuliez, Emile / Colak-Antic, Slavko / Rabinowitz, Joseph
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739192

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 08.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

SUR LE COMPORTEMENT DES ACIDES AMINOALCOYL(AMMONIUMALCOYL)-SULFURIQUES EN MILIEU ALCALIN

PAR

Emile CHERBULIEZ, Slavko COLAK-ANTIC et Joseph RABINOWITZ

Un des meilleurs procédés de préparation de l'éthylène-imine $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH \end{matrix}$ consiste à chauffer en milieu aqueux alcalin de l'acide colamine-sulfurique (acide amino-2-éthyl-sulfurique). Comme on l'a montré récemment [1], on obtient très facilement cet acide colamine-sulfurique — et d'une façon générale les monoesters d'aminoalcools — en chauffant sous vide les hydrogénosulfates des aminoalcools (soit le plus simplement un mélange équimoléculaire d'aminoalcool et d'acide sulfurique). Les acides aminoalcoyl-sulfuriques, qui constituent des sels internes: $^{+}NH_3-R-O-SO_3^{-}$, cristallisent très bien et sont faciles à purifier. L'aisance avec laquelle on peut obtenir ces corps nous a poussés à examiner la cinétique de leur transformation en milieu aqueux à divers pH et notamment en milieu alcalin. Voici les principaux résultats acquis jusqu'à présent dans l'étude des acides amino (ou ammonium)-alcoyl-sulfuriques énumérés dans le tableau 1.

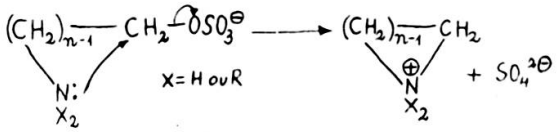
a) En solution aqueuse diluée et à pH constant, la libération d'acide sulfurique à partir du monoester a l'allure d'une réaction du 1er ordre, que la fonction basique soit primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire.

b) Contrairement aux acides alcoylsulfuriques, tous très difficilement scindables en milieu alcalin, de nombreux acides aminoalcoyl-sulfuriques se sont révélés comme étant scindables assez facilement, voire très rapidement, en milieu alcalin. Cette constatation se dégage des tableaux 2 et 3 qui groupent les vitesses de libération de H_2SO_4 en milieu aqueux, en solution 0,1M en monoester sulfurique, à divers pH et températures (généralement 100°), vitesses exprimées par la période ou le temps de demi-décomposition en h ($t\frac{1}{2}$). A titre de comparaison, les $t\frac{1}{2}$ de l'acide éthylsulfurique à 100° sont indiqués dans le tableau 2 pour divers pH.

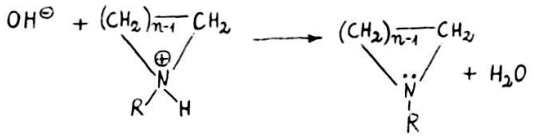
La facilité de libération de H_2SO_4 dépend d'une part de la position du groupe basique par rapport à la fonction ester, et de l'autre du degré de substitution de l'azote

basique. Dans le cas d'une fonction amino primaire, sont facilement scindés en milieu alcalin les dérivés $H_2N-(CH_2)_n-O-SO_3H$ avec $n = 2$, 4 et 5; les dérivés à $n = 3$ et 6 par contre sont aussi stables qu'un monoester alcoylsulfurique. Or, on sait qu'avec $n = 2$, on obtient facilement l'éthylène-imine; et dans le cas des dérivés avec $n = 4$ et 5, nous avons constaté la formation de pyrrolidine et de pipéridine respectivement (amines cycliques à cycle resp. pentagonal et hexagonal). Les acides aminoalcoylsulfuriques avec $n = 3$ ou 6 auraient dû conduire par analogie à des bases à azote hétérocyclique dans un cycle resp. tétragonal et heptagonal, cycles qui d'une manière générale se forment relativement difficilement. La facilité de scission en milieu alcalin pourrait donc être interprétée comme étant liée à la facilité de formation d'un système cyclique englobant l'atome d'azote de la fonction amino et les atomes de carbone du reste hydrocarbure de l'acide aminoalcoylsulfurique en question.

c) Parmi les aminoalcoyl-(ammoniumalcoyl)-sulfates facilement scindables en milieu alcalin, on distingue nettement deux groupes. Le premier est représenté par l'acide cholinesulfurique — seul exemple de dérivé à fonction ammonium quaternaire que nous ayons étudié jusqu'à présent. La vitesse de sa scission augmente considérablement avec l'augmentation du pH. Le second groupe est formé par les acides aminoalcoyl-sulfuriques à fonction amino primaire, secondaire ou tertiaire. Ils sont caractérisés par le fait que leurs temps de demi-scission varient remarquablement peu au-dessus d'un pH de l'ordre de 8. Il doit donc s'agir dans ce second groupe d'une réaction intramoléculaire de l'ion aminoalcoyl-sulfate, qui se fait probablement selon un mécanisme du type S_Ni, selon le schéma suivant:



Si X_2 est représenté par deux H ou par un H et un alcoyle, on obtiendra dans le milieu alcalin une amine cyclique secondaire ou tertiaire, selon:



Cela s'est vérifié pour $n = 2$ avec X_2 représenté par H et CH_3, où on a obtenu la N-méthyl-éthylène-imine [2].

Si X_2 est représenté par R_2, il doit se former un ion ammonium quaternaire dont la dégradation éventuelle en amine tertiaire pourra compliquer le tableau; c'est là un point qui est actuellement à l'étude. Le mécanisme de la scission de l'acide cholinesulfurique, à fonction ammonium quaternaire, n'a pas encore été étudié.

Il nous semble intéressant de comparer le comportement des monoesters sulfuriques à celui des monoesters phosphoriques correspondants.

Les acides resp. monoalcoyl-sulfuriques et monoalcoyl-phosphoriques ont en commun leur très grande résistance à l'hydrolyse alcaline; en milieu acide, en dessous de pH d'environ 7 pour les monoesters sulfuriques et d'environ 1 pour les monoesters phosphoriques, la vitesse de scission augmente avec la diminution du pH. Mais avec les monoesters d'amino-alcools, le tableau change considérablement en ce qui concerne le comportement en milieu alcalin: les dérivés de l'acide phosphorique (bien que l'on note dans certains cas une activation de la scission alcaline de la fonction monoester phosphorique par la présence d'un groupement amino dans le reste alcoyle) sont tous très difficilement scindés, tandis que ceux de l'acide sulfurique le sont facilement lorsque, par une alcoylation intramoléculaire, le reste amino-

TABLEAU 1

Monoesters sulfuriques $R-OSO_3H$ *étudiés*

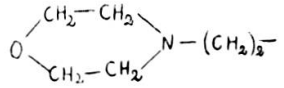
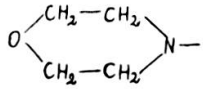
Acide éthylsulfurique	$C_2H_5^-$
» amino-2-éthylsulfurique (colamine-sulfurique)	$H_2N-(CH_2)_2^-$
» méthylamino-2-éthyl-sulfurique	$(CH_3)NH-(CH_2)_2^-$
» diméthylamino-2-éthyl-sulfurique	$(CH_3)_2N-(CH_2)_2^-$
» triméthylammonium-2-éthyl-sulfurique (ac. choline-sulfurique)	$(CH_3)_3\overset{+}{N}-(CH_2)_2^-$
» diéthylamino-2-éthyl-sulfurique	$(C_2H_5)_2N-(CH_2)_2^-$
» di-(hydroxy-2-éthyl)-amino-2-éthyl-sulfurique	$(HOCH_2CH_2)_2N-(CH_2)_2^-$
» morpholino-2-éthylsulfurique	
» amino-3-propyl-sulfurique	$H_2N-(CH_2)_3^-$
» amino-4-butyl-sulfurique	$H_2N-(CH_2)_4^-$
» amino-5-pentyl-sulfurique	$H_2N-(CH_2)_5^-$
» amino-6-hexyl-sulfurique	$H_2N-(CH_2)_6^-$

TABLEAU 2

Temps de demi-scission $t_{\frac{1}{2}}$ *(en h) d'esters* $X-CH_2CH_2-O-SO_3H$ *en solution aqueuse* 0,1 M, *à* 100°, *à divers* pH

Type de la fonction basique X	X =	pH (milieu utilisé)							
		—0,3 (HCl 2N)	0 (HCl 1N)	1 (HCl 0,1N)	4 (eau)	12 (NaOH 0,01N)	13 (NaOH 0,1N)	14 (NaOH 1N)	14,3 (NaOH 2N)
Amino primaire	H_2N-	0,18	0,52	5,2	> 150	2,3	3,5	2,7	2,1
Amino secondaire	$(CH_3)NH-$	0,23	0,54	5,6	~ 135	0,67	0,68	0,52	0,46
Amino tertiaire	$(CH_3)_2N-$	0,20	0,52	4,9	~ 95	0,17	0,15	0,17	0,15
» »	$(C_2H_5)_2N-$	0,22	0,51	5,8	~ 105	0,04	0,04	0,04	0,04
» »	$(HOCH_2CH_2)_2N-$	0,26	0,75	12	~ 140	0,14	0,12	0,10	0,08
» »		0,20	0,56	6	~ 140	0,53	0,50	0,50	0,45
Ammonium quaternaire	$(CH_3)_3N-$	0,18	0,39	4,8	> 250	0,62	0,35	0,08	0,05
Sans	$C_2H_5O-SO_3H$	0,4	1,3	6,1	~ 140	~ 140	~ 140	~ 100	35

alcoyl peut se détacher sous forme d'une amine hétérocyclique. Ce comportement est en harmonie avec le fait bien connu que les acides alcoylsulfuriques sont de bien meilleurs agents alcoylants que les acides alcoylphosphoriques.

TABLEAU 3

Temps de demi-scission $t_{\frac{1}{2}}$ (en h) d'esters ω-aminoalcoylsulfuriques $H_2N-(CH_2)_n-OSO_3H$

Nombre d'atomes de C n	Température	0 (HCl 1N)	pH (milieu) ~ 4 (H_2O)	14 (NaOH 1N)
2	100°	0,52	> 200	2,7
3	»	1,2	> 200	95
4	»	1,5	> 200	< 0,1
5	»	1,8	> 200	0,33
6	»	1,5	> 200	90

		pH					
		9	10	11	12	14	14,3
4	40°	4,2	1,7	1,5	1,3	0,95	0,92
5	80°		1,1			1,2	
	100°		0,37			0,33	

DONNÉES EXPÉRIMENTALES

1) Les *acides aminoalcoyl-(ammoniumalcoyl)-sulfuriques* ont été préparés selon Cherbuliez et coll. [1].

2) *Mesure de la vitesse de libération de* H_2SO_4.

Des solutions 0,1 M du monoester en question ont été préparées aux pH voulus par dissolution dans des quantités appropriées d'acide chlorhydrique ou de soude caustique titrés, et d'eau.

Dans le cas de solutions molaires (ou plus concentrées) en HCl ou NaOH, la variation du pH au cours de la scission qui libère une acidité par molécule scindée, est suffisamment faible pour pouvoir être négligée (en cas de scission totale, l'acidité libérée est 1/10^e de ce que représente HCl ou NaOH 1N). Aux pH plus rapprochés de la neutralité, l'opération a été faite à pH constant grâce à l'emploi d'un combititrateur 3D Metrohm.

Pour le dosage de H_2SO_4 libéré, des prises de 2 ml ont été prélevées périodiquement. Dans le cas de pH très élevés — NaOH 1N et 2N — les solutions ont été réparties dans des ampoules scellées (cas de scissions rapides) ou ont été chauffées dans un récipient en téflon (cas de scissions lentes). Les prises d'essais à des pH

supérieurs à 2 ont été acidulées par addition de HCl dilué. Chaque prise a été additionnée ensuite de 2,0 ml de $BaCl_2$ 0,1M, soit de la quantité nécessaire pour précipiter la totalité de l'acide sulfurique libérable, et l'excès de Ba^{2+} a été dosé par titrage au complexon III.

3) *Identification des bases hétérocycliques* (pyrrolidine et pipéridine resp.) formées lors de la scission alcaline des acides resp. amino-2-butyl- et amino-2-pentyl-sulfuriques.

a) Pyrrolidine. — Une solution de 1,69 g (0,01 mole) d'acide amino-4-butyl-sulfurique dans 55 ml NaOH 2N + 45 ml d'eau (ce qui constitue une solution 0,1M du sel sodique du monoester dans NaOH 1N) a été chauffée à reflux pendant 1 heure, puis distillée tant que le distillat avait une réaction alcaline. Le distillat a neutralisé 12,8 ml HCl 0,5N (64% de la théorie). Le résidu d'évaporation du distillat neutralisé — un chlorhydrate pâteux, cristallisé au-dessous de 10° — distillé en présence de 20 ml NaOH 50% a fourni entre 80 et 90° un liquide incolore, d'odeur caractéristique, passant à la redistillation à 84-85° (pyrrolidine: Eb. 84-85°) et fournissant un picrate F. 108-111°, n'abaissant pas le F. de picrate depyrrolidine authentique de F. 110-112°.

b) Pipéridine. — 3,61 g (0,2 mole) d'acide amino-5-pentyl-sulfurique ont été scindés d'une manière analogue par ébullition en solution 0,1M du sel sodique dans NaOH 1N. Ensuite la liqueur a été distillée, et le distillat, recueilli dans de l'acide chlorhydrique en excès puis évaporé. Le résidu cristallin (F. peu net; fusion achevée à 240°), redistillé avec 50 ml NaOH 1N, a fourni entre 90 et 95° 20 ml d'une fraction neutralisant 28,3 ml HCl 0,5N (71% de la th.). Après évaporation de la solution neutralisée, le résidu a été redistillé avec NaOH dil.; on a recueilli une fraction passant à 91-92° (Eb. de l'azéotrope pipéridine-eau: 92,8°) et fournissant un picrate F. 149-152°; essai du mélange avec du picrate de pipéridine authentique (F. 150-152°): F. 149-152°.

Nous renouvelons ici au Fonds national suisse de la Recherche scientifique nos remerciements pour son appui qui a permis la réalisation de ce travail.

Laboratoire de chimie organique et pharmaceutique
de l'Université de Genève.

RÉFÉRENCES

1. CHERBULIEZ, Emile, C. CHAPALAY, Sl. COLAK-ANTIC, J. MARSZALEK, L. VALLET et J. RABINOWITZ. *Helv. chim. Acta 47*, 2106 (1964), et travaux d'autres auteurs qui y sont cités.
2. Voir p. ex. *Organic Syntheses 30*, 38 (1950).