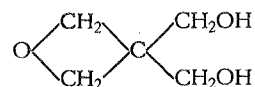


Chemistry. — *Les dérivés aminés de la pentaérythrite.* V¹⁾. *L'aminotrioxytétraméthylméthane.* Par F. GOVAERT et M. BEYAERT. (Communicated by Prof. J. BÖESEKEN.)

(Communicated at the meeting of September 30, 1939.)

Dans notre publication précédente nous avons décrit la triamine de la pentaérythrite, obtenue avec d'excellents rendements au dépens du 3.3. dibromométhyle-oxacyclobutane. La diamine correspondante fut également préparée en partant d'un dérivé oxacyclique, à savoir le dioxaspiroheptane²⁾. Aussi, pour l'obtention de la monoamine de la pentaérythrite nous avons choisi une voie analogue.

Le produit de départ fut la monobromepentaérythrite³⁾. Sous l'action de la potasse alcoolique il se produit un enlèvement d'une molécule d'acide bromhydrique et on obtient le 3.3. dioxyméthyle-oxacyclobutane



avec un rendement de 81 %. Ce produit diffère singulièrement aussi bien de la pentaérythrite que du dioxaspiroheptane. Il se présente sous forme d'une masse dure vitreuse, qui après longtemps se remplit de crevasses et semble cristalliser lentement. Ce dérivé est déliquescent à l'air, alors que les deux produits apparentés ne sont pas du tout hygroscopiques. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'acétone mais insoluble dans tous les autres dissolvants organiques.

La constitution de ce produit fut tout d'abord déterminée chimiquement. Sous l'action des différents acides halogénés, excepté l'acide fluorhydrique, l'anneau oxacyclobutane s'ouvre avec fixation d'une molécule d'acide et on obtient le dérivé monohalogéné de la pentaérythrite (avec de l'acide fluorhydrique on n'obtient que de la pentaérythrite).

De cette façon nous avons obtenu, à côté de la monoiodo- et la monobromepentaérythrite, produits déjà préparés par nous³⁾, la mono-

¹⁾ Les dérivés aminés de la pentaérythrite IV: Proc. Kon. Ned. Akad. v. Wetensch., Amsterdam, 42, 776 (1939).

²⁾ F. GOVAERT et M. BEYAERT, Proc. Kon. Ned. Akad. v. Wetensch., Amsterdam, 42, 641 (1939).

³⁾ F. GOVAERT et M. BEYAERT, Natuurwet. Tijdschr., 21, 29 (1939).

chlorhydrine, mentionnée pour la première fois par FECHT¹⁾ en 1907 et obtenue en chauffant la pentaérythrite avec de l'acide chlorhydrique concentré à 120°.

Dans un travail récent de DUNANT²⁾, cet auteur qui a observé strictement les indications de FECHT n'obtient que le dérivé dichloré. En modifiant les conditions d'expérience il a ou bien obtenu la dichlorhydrine ou bien retrouvé de la pentaérythrite qui n'avait pas réagi. Et il conclut: „Nous considérons donc les monohalohydrines de la pentaérythrite comme inconnues”.

Or, la monochlorhydrine obtenue par nous sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur le dérivé époxy, que nous venons de décrire, fond exactement à la même température que celle indiquée par FECHT, notamment 141°. Il n'est donc pas douteux que cet auteur a eu en main la monochlorhydrine de la pentaérythrite.

Le dioxyméthyle-oxacyclobutane est transformé quantitativement en pentaérythrite sous l'action de l'eau à 150°, tandis qu'avec une solution aqueuse d'ammoniaque, saturée à 0°, dans les mêmes conditions de température, on retrouve, à côté d'une petite quantité de monoamine, presque la totalité du produit initial mis en oeuvre. Pour obtenir une réaction complète il est nécessaire de chauffer à 200°.

La même différence dans le comportement de l'anneau oxacyclobutane vis à vis de l'eau ou d'une solution d'ammoniaque a d'ailleurs été constatée lors de la préparation du dioxydiaminotétraméthylméthane au dépens du dioxaspiroheptane.

La monoamine de la pentaérythrite à l'état libre a été obtenue d'une part par distillation du produit de la réaction faite à 200°, comme nous venons d'indiquer, et d'autre part par décomposition thermique, suivie d'une distillation dans le vide, du carbamate de la base. Le passage par le carbamate permet d'ailleurs, de déterminer exactement la quantité d'amine formée. Le rendement est de 60 %.

Le produit se différencie d'une manière très nette des trois autres amines (di-, tri- et tétra-) de la pentaérythrite, par le fait qu'il n'est pas déliquescent à l'air.

Contrairement à la di- et à la tétramine, qui se présentent sous forme du monohydrate, celle-ci distille à l'état libre, comme la triamine.

De la monoamine ont été préparés le dérivé acétylé, le carbamate, l'oxalate et le picrate.

Le chlorhydrate et le bromhydrate sont, tout comme les sels correspondants de la dioxydiamine, extrêmement hygroscopiques. Aussi, par l'emploi des méthodes courantes, il est impossible de les préparer à l'état cristallisé.

¹⁾ H. FECHT, Ber. 40, 3888.

²⁾ Y. DUNANT, Thèse de doctorat, Université de Paris, Edit. Jouve et Cie. Paris (1938).

La monobromepentaérythrite :

La monobromhydrine de la pentaérythrite, nécessaire à la préparation de la monoamine fut obtenue au dépens des eaux-mères de la dibromhydrine, préparée en quantités assez grandes, suivant la méthode de ZELINSKY ¹⁾, en vue de la synthèse de la diamine. Dans cette réaction en effet il se forme toujours, a côté du dibromé, une certaine quantité du dérivé monobromé qui, vu sa très grande solubilité, se trouve dans l'eau provenant de la séparation de la dibromhydrine.

Après évaporation des eaux-mères on obtient un produit qui se présente sous une forme gélatineuse et qui cristallise très difficilement. On peut le purifier par distillation sous un vide de 0.001 mm, mais le point d'ébullition élevé occasionne toujours une certaine décomposition.

Une méthode de purification plus élégante consiste à le traiter par de l'éther.

A 10 gr. par exemple de monobromhydrine impure, à l'état visqueux, on ajoute environ 50 cc d'éther et on laisse bouillir pendant quelques minutes, sans dissoudre nécessairement la totalité du produit.

Après un repos d'une heure ou deux à la glacière on décante l'éther. Celui-ci ne renferme pratiquement plus de monobromhydrine. A 20° la solubilité de ce produit dans l'éther absolu est de 1.8 gr. par 100 cc de dissolvant.

Le produit solide restant, qui peut encore contenir des impuretés insolubles dans l'éther, est alors soumis à une extraction au moyen du même dissolvant.

De cette manière on obtient le produit cristallisé à l'état tout à fait pur sous forme de longs cristaux transparents. Point de fusion: 76°.

Préparation du 3.3. dioxyméthyle-oxacyclobutane:

A 25 gr. de monobromepentaérythrite, dissouts dans 100 cc d'alcool absolu, on ajoute, en agitant continuellement, une solution alcoolique concentrée, renfermant 7 gr. de potasse caustique (la quantité théorique nécessaire à l'enlèvement d'une molécule d'acide bromhydrique).

Déjà pendant l'addition il se forme un léger trouble et rien qu'en chauffant faiblement on obtient un dépôt cristallin de bromure de potassium. Vers 40—45° le bromure se sépare abondamment. Pour terminer la réaction on chauffe à l'ébullition pendant quinze minutes. Le bromure est essoré et la solution est distillée.

Lorsque tout l'alcool a passé, on distille le reste dans le vide. Vers 93—95° sous 0.4 mm il distille environ 2 cc d'une substance huileuse secondaire, après quoi la totalité du produit passe à 128°. Ce distillat se solidifie directement en donnant une masse transparente, fondant à 84°.

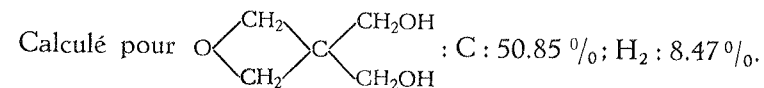
¹⁾ ZELINSKY, Berichte 46, 163 (1913).

Quantité de produit obtenu: 11.9 gr., ce qui correspond à 81 % du rendement théorique.

Analyse:

- 1) 0.04225 gr. de substance donnent 0.0791 gr. de CO₂ et 0.0322 gr. d'H₂O.
2) 0.01805 gr. de substance donnent 0.03355 gr. de CO₂ et 0.01372 gr. d'H₂O.

Trouvé: 1) C: 51.06 %; 2) C: 50.67 %. 1) H₂: 8.53 %; 2) H₂: 8.50 %.



Sous l'action des acides iodhydrique, bromhydrique et chlorhydrique on obtient respectivement:

la monobromepentaérythrite ¹⁾: point de fusion 76°, point de fusion du mélange: 76°;

la monoiodepentaérythrite ¹⁾: point de fusion 106°, point de fusion du mélange: 106°;

et la monochloreptaérythrite: point de fusion: 141° (indiqué également par FECHT ²⁾).

Analyse: (Méthode: ZACHERL-KRAINICK)

- 1) substance: 4.965 mgr.; volume d'NaOH $\frac{N}{100}$: 3.19 cc.
2) substance: 4.216 mgr.; volume d'NaOH $\frac{N}{100}$: 2.72 cc.

Trouvé: % de Cl₂: 1) 22.78; 2) 22.88.

Calculé pour (CH₂OH)₃ ≡ C — CH₂Cl: 22.98 %.

La solubilité de ce produit dans les différents dissolvants est tout à fait comparable à celle de la monobrome- et monoiodepentaérythrite.

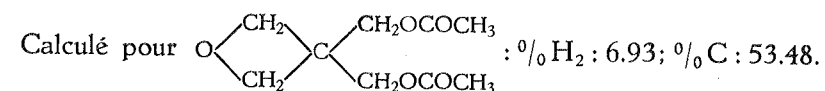
Dérivé acétylé du 3.3. dioxyméthyle-oxacyclobutane:

En chauffant le dérivé époxy avec un excès d'anhydride acétique durant une demie heure on obtient le dérivé acétylé, un liquide visqueux, qui distille à la température constante de 146° sous 12 mm.

Analyse:

- 1) substance: 0.0113 gr.; H₂O: 7.24 mgr.; CO₂: 22.07 mgr.
2) substance: 0.0251 gr.; H₂O: 0.0162 gr.; CO₂: 0.04889 gr.

Trouvé: 1) H₂: 7.15 %; C: 53.25 %; 2) % H₂: 7.21; % C: 53.11.



¹⁾ F. GOVAERT et M. BEYAERT, loc. cit.

²⁾ H. FECHT, loc. cit.

Action de l'eau sur le 3.3. dioxyméthyle-oxacyclobutane:

1 gr. du dialcool époxy dissout dans 10 cc d'eau est chauffé en tube scellé à 150° durant 20 heures. Dans ces conditions la transformation en pentaérythrite est quantitative.

Action de l'ammoniaque : Préparation du monoaminotrioxytétraméthylméthane.

5 gr. de 3.3. dioxyméthyle-oxacyclobutane dans 250 cc d'une solution d'ammoniaque saturée à 0°, sont chauffés à l'autoclave durant 24 heures à la température de 200°. Le produit de la réaction est complètement incolore.

Lorsque l'ammoniaque et l'eau sont séparés aussi loin que possible sous pression réduite, on distille le produit restant dans le vide prononcé. En chauffant jusqu'à 200° sous un vide de 0.001 mm la monoamine formée vient se déposer dans le col du ballon, juste à la sortie du bain métallique, sous forme d'un produit vitreux, qui par refroidissement devient blanc cristallin.

Obtenue de cette manière directe la monoamine de la pentaérythrite est toujours souillée d'une petite quantité de produits huileux.

Pour l'obtenir à l'état tout à fait pur il est préférable de distiller le produit obtenu par décomposition thermique du carbamate.

Ce sel s'obtient facilement en saturant d'anhydride carbonique une solution alcoolique du produit de la réaction, évaporé aussi loin que possible. La cristallisation du carbamate ne commence qu'après quelques minutes, mais après un repos le produit se sépare d'une manière pratiquement totale. Après essorage et lavage à l'alcool le sel est séché. On obtient ainsi en partant de 5 gr. de dioxyméthyle-oxacyclobutane, 4.0 gr. de carbamate sous forme d'une poudre très fine et très légère.

Ce produit est alors chauffé à 150—180°, température à laquelle la décomposition est totale. L'amine est reprise par de l'alcool et après distillation du dissolvant celle-ci est sublimée. Il n'y a pratiquement pas de résidu.

La monoamine de la pentaérythrite à l'état libre est un produit blanc cristallin et dur, non déliquescent. Elle se carbonate très vite à l'air. Le produit ne donne pas de précipité avec le réactif de NESSLER. Le point de fusion est de 207°.

Analyses:**I. Sémimicrokjeldahl:**

1) substance: 36.45 mgr.; volume d'HCl $\frac{N}{100}$: 27.16 cc.

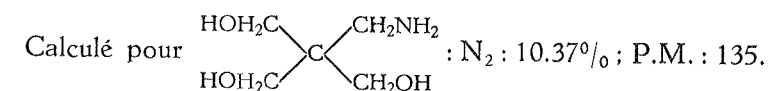
2) substance: 29.70 mgr.; volume d'HCl $\frac{N}{100}$: 22.26 cc.

% d'azote trouvé: 1) 10.46; 2) 10.49.

II. Poids moléculaire:

44.35 mgr. neutralisent 32.4 cc d'HCl $\frac{N}{100}$.

Poids moléculaire trouvé: 136.

**Dérivé acétylé de la monoamine :**

L'amine libre est chauffée durant quatre heures en présence d'un excès d'anhydride acétique. Le produit de la réaction c.à.d. le dérivé tétra-acétylé passe intégralement à 173° sous 0.4 mm. C'est un liquide incolore, extrêmement visqueux.

Analyse:**Sémimicrokjeldahl:**

1) substance: 0.0553 gr.; volume d'HCl $\frac{N}{100}$: 17.9 cc.

2) substance: 0.0580 gr.; volume d'HCl $\frac{N}{100}$: 18.89 cc.

% d'azote trouvé: 1) 4.53; 2) 4.56.

Calculé pour (H₃COCOCH₂C)≡C—CH₂NHCOCH₃ : 4.62 %.

Quelques sels de la monoamine :**I. Le carbamate :**

Comme nous avons vu plus haut, le carbamate précipite sous forme d'une poudre très fine, en faisant passer un courant d'anhydride carbonique dans une solution alcoolique de l'amine.

Le produit est purifié en le dissolvant dans très peu d'eau et en ajoutant à cette solution un excès d'alcool; Le sel cristallise alors très lentement. Température de décomposition: 149°.

Analyses:**Sémimicrokjeldahl:**

substance: 0.0340 gr. ; volume HCl $\frac{N}{100}$: 21.71 cc.

Microdumas:

1) substance: 4.107 mgr.; volume N₂ : 0.315 cc à 22° et 761 mm.

2) substance: 4.396 mgr.; volume N₂ : 0.333 cc à 20° et 758 mm.

Poids équivalent:

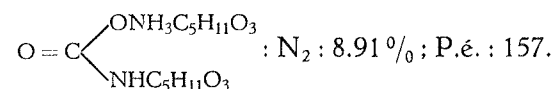
1) 17.10 mgr. de substance neutralisent 10.82 cc d'HCl $\frac{N}{100}$.

2) 5.46 mgr. de substance neutralisent 3.45 cc d'HCl $\frac{N}{100}$.

Trouvé: % d'Azote: 8.93; 8.87; 8.79.

poids équivalent: 158.1; 158.2.

Calculé pour le carbamate:



Calculé pour le carbonate: $\text{N}_2 : 8.43\% ; \text{P.é.} : 166.$

II. L'oxalate :

Ce sel s'obtient à l'état bien cristallisé en ajoutant de l'alcool à une solution aqueuse de la monoamine renfermant un excès d'acide oxalique. Point de fusion: 206° .

Analyse:

- 1) substance: 3.672 mgr.; volume d' N_2 : 0.245 cc à 22° et 759.5 mm.
 - 8) substance: 4.143 mgr.; volume d' N_2 : 0.280 cc à 21° et 759 mm.
- % d'Azote trouvé: 1) 7.71; 2) 7.83.

Calculé pour $(\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 : 7.77\%$.

III. Le picrate :

Le picrate de la monoamine est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. En effet on n'obtient pas de précipité en ajoutant une solution saturée d'acide picrique dans l'eau ou l'alcool à une solution même très concentrée de l'amine.

On peut préparer ce sel en laissant refroidir lentement une solution concentrée de quantités équimoléculaires d'amine et d'acide picrique dans l'alcool amylique. Point de fusion: 98° .

Analyse:

- 1) substance: 2.675 mgr.; volume d' N_2 : 0.353 cc à 23° et 766 mm.
 - 2) substance: 2.945 mgr.; volume d' N_2 : 0.393 cc à 23° et 759.5 mm.
- % d'Azote trouvé: 1) 15.34; 2) 15.33.

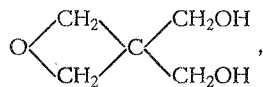
Calculé pour: $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH} : 15.38\%$.

Les analyses ont été faites par Melle Dr. Y. DÉsirANT au laboratoire de microanalyses organiques.

SUMMARY.

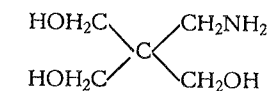
Having communicated in four previous publications the preparation and description of the di-, tri- and tetramine of pentaerythritol, we now end the first part (preparation) of our research on the aminoderivatives of pentaerythritol by describing the trioxymonoaminotetramethylmethane.

By the action of potassium hydroxide on monobromopentaerythritol, we obtained the 3.3 . dioxymethyl-oxacyclobutane



with a yield of 81 %.

This is a solid, melting at 84° and boiling at 128° and 0.4 mm. By exposure at the air it deliquesces very rapidly. By the action of aqueous ammonia at 200° the ring is opened with formation of the monoamine



The yield in this reaction is 60 %.

The pure monoamine distils in the anhydrous state. It is a crystalline solid, m.p. 207° , which does not deliquesce at the air, as the other amines of this series do, but almost binds the carbon dioxide of the atmosphere.

The derivatives of this amine we prepared up to now are: the acetyl-derivative, the carbamate, picrate and oxalate.

Juli 1939.

Rijksuniversiteit te Gent,
Laboratorium voor organische chemie.