

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ETUDE DE LA REACTIVITE DES FLUOROSULFATES D'ARYLE VIS-A-VIS DES AMINES ALIPHATIQUES SECONDAIRES

Mir Hedayatullah^a; Alain Guy^a

^a Laboratoire de Chimie Organique, Paris Cedex 03

To cite this Article Hedayatullah, Mir and Guy, Alain(1978) 'ETUDE DE LA REACTIVITE DES FLUOROSULFATES D'ARYLE VIS-A-VIS DES AMINES ALIPHATIQUES SECONDAIRES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 7: 1, 95 – 100

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647808069928

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808069928>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ETUDE DE LA REACTIVITE DES FLUOROSULFATES D'ARYLE VIS-A-VIS DES AMINES ALIPHATIQUES SECONDAIRES

MIR HEDAYATULLAH et ALAIN GUY

Laboratoire de Chimie Organique, CNAM, 292, Rue Saint Martin 75141 Paris Cedex 03

(Received October 23, 1978)

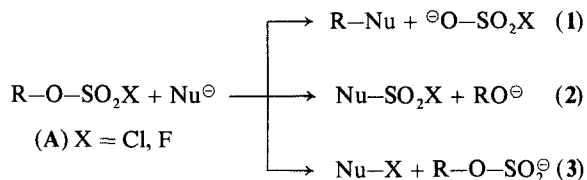
L'action des amines aliphatiques secondaires sur les fluorosulfates d'aryle constitue une nouvelle voie de synthèse des sulfamates d'aryle. A l'aide du concept HSAB (Hard and Soft Acids and Bases), nous avons montré qu'il est possible de rationaliser la différence de réactivité entre fluorosulfates et chlorosulfates d'aryle.

A new method to obtain aryl sulfamates has been developed from the reaction between aryl fluorosulfates and secondary aliphatic amines. The use of HSAB concept (Hard and Soft Acids and Bases) permits us to explain the difference of the reactivity between aryl fluorosulfates and aryl chlorosulfates.

INTRODUCTION

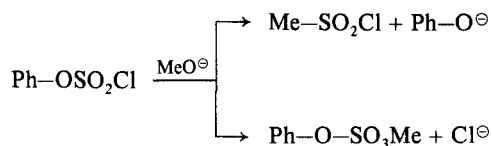
L'étude de la réactivité des esters halosulfuriques (A) connus depuis une centaine d'années,¹ n'a été entreprise que récemment.² La présence au sein de ces molécules de trois centres électrophiles (carbone, soufre, halogène) confère un intérêt certain à ces composés puis que les nucléophiles peuvent réagir, selon leur nature, sur un ou plusieurs de ces sites.

Buncel et ses collaborateurs,² en étudiant les chlorosulfates de la série aliphatique, ont montré que les nucléophiles attaquent ces substrats plus particulièrement au niveau du centre carboné (1) et dans une moindre mesure au niveau de l'atome de soufre (2). Quant au départ électrofuge du chlore (3), il n'a été que rarement mis en évidence.



Buncel³ a aussi montré que, dans l'action de l'ion méthoxylate sur le chlorosulfate de phényle dans le méthanol, il y a attaque concomitante des liaisons O-S et S-Cl, ceci étant dû à la similitude des

tendances nucléofuges des anions chlorure et phénate.



RESULTATS

Si la réactivité des fluorosulfates d'alkyle a fait l'objet de plusieurs travaux,^{4,5} à notre connaissance, celle des fluorosulfates d'aryle n'a donné lieu à aucune étude. C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude de leur réactivité vis à vis de nucléophiles variés. Nous rapportons ici les résultats relatifs à leur action sur les amines aliphatiques secondaires.

Nous avons tout d'abord observé que les fluorosulfates d'aryle (1a) et (1b) réagissent avec les amines aliphatiques secondaires, vers 100° dans le diglyme et plus lentement dans l'éther éthylique en conduisant aux sulfamates (aminosulfates) (3-10) correspondants que nous avons consignés dans le Tableau I.

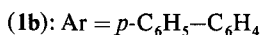
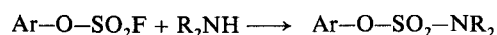










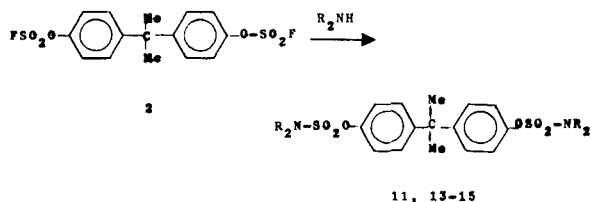
TABLEAU I
Sulfamates (ou aminosulfates) d'aryle

Composé	No.	Rdt (%)	Constantes physiques	IR ν SO ₂ cm ⁻¹	RMN δ ppm (TMS = 0)
					CCl ₄
	(3)	21	η_D^{23} 1,517	1370 1205	Aromat.: 7,25 (s) NCH ₂ : 3,33 (q) CH ₃ : 1,2 (t)
	(4)	80	F 60°	1360 1195	CCl ₄ Aromat.: 7,26 (s) NCH ₂ : 3,33 (t) CH ₂ : 1,6 (m)
	(5)	30	$\eta_D^{22,5}$ 1,528	1370 1215	CCl ₄ Aromat.: 7,27 (s) NCH ₂ : 3,4 (t) CH ₂ : 1,92 (5)
	(6)	70	F 61°	1365 1195	CCl ₄ Aromat.: 7,26 (s) NCH ₂ : 3,33 (t) OCH ₂ : 3,66 (t)
	(7)	15	F 62°	1360 1205	Acétone NCH ₂ : 3,4 (q) CH ₃ : 1,2 (t) Aromat.: 7,5 (m)
	(8)	71	F 120°	1360 1210	Acétone NCH ₂ : 3,38 (t) CH ₂ : 1,6 (m) Aromat.: 7,6 (m)
	(9)	97	F 90°	1360 1210	Acétone NCH ₂ : 3,4 (t) CH ₂ : 1,93 (t) Aromat.: 7,5 (m)
	(10)	100	F 145°	1365 1210	Acétone OCH ₂ : 3,72 (t) NCH ₂ : 3,45 (t) Aromat.: 7,58 (m)

s: singulet; t: triplet; q: quadruplet; m: massif.

Cette méthode constitue un moyen d'accès très commode aux sulfamates d'aryle *N*-substitués dont peu de représentants sont décrits sans la littérature⁶ mais qui semblent présenter des propriétés pharmacodynamiques et insecticides intéressantes.⁷

Nous avons ensuite observé qu'un difluorosulfate (2) dérivé du bisphénol A réagit avec ces mêmes



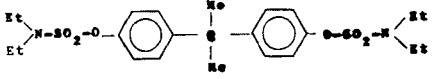
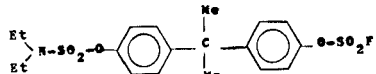
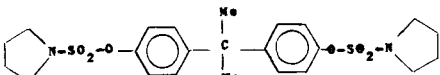
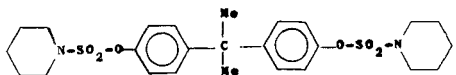
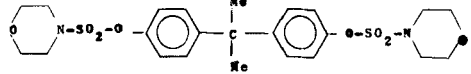
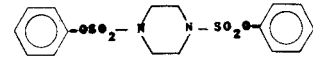
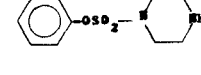
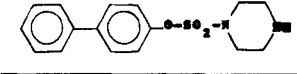
SCHEMA 1

amines en conduisant aux disulfamates correspondants (11), (13-15) (Tableau II).

Quant à l'action des monofluorosulfates (1a), (1b) sur une diamine comme la pipérazine, dans les mêmes conditions opératoires, elle donne naissance à un mélange de dérivés mono et disubstitués dans le cas du fluorosulfate (1a) et au dérivé monosubstitué seulement dans le cas du fluorosulfate (1b) (Tableau II).

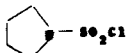
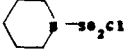
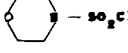
A titre comparatif, nous avons étudié aussi l'action du fluorure de chlorosulfonyle (b) sur les mêmes amines secondaires et observé qu'à -70°, elle aboutit d'une manière analogue aux composés *N*-chlorosulfonylés (19-22) après expulsion de l'ion fluorure (Tableau III). La même réaction effectuée à 20°, fournit les disulfonamides symétriques.

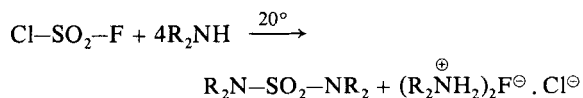
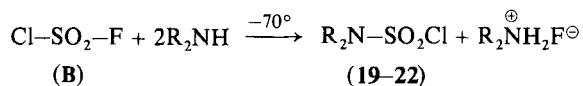
TABLEAU II

Composé	No.	Rdt (%)	Constantes physiques	IR ν SO ₂ cm ⁻¹	RMN
	(11)	20	(a)	1375 1205	CCl ₄ Aromat.: 7,24 (s) CH ₃ : 1,81 (s) CH ₃ : 1,33 (t) CH ₂ : 3,47 (q)
	(12)	35	(a)	1370-1205 1445-1230	CCl ₄ Aromat.: 7,24-7,35 (s) CH ₃ : 1,81 (s) CH ₃ : 1,33 (t) CH ₂ : 3,47 (q)
	(13)	87	F 164° (AcOH)	1375 1200	CDCl ₃ Aromat.: 7,18 (s) CH ₂ : 3,44 (m) CH ₂ : 1,92 (m) CH ₃ : 1,65 (s)
	(14)	84	F 112°C (AcOH)	1365 1195	CDCl ₃ Aromat.: 7,19 (s) CH ₂ : 1,65 (s) CH ₂ : 3,37 (m) CH ₃ : 1,62 (m)
	(15)	98	F 153°C (AcOH)	1370 1200	CDCl ₃ Aromat.: 7,2 (s) CH ₃ : 1,67 (s) CH ₂ : 3,29 (m) CH ₂ : 3,76 (m)
	(16)	5	F 169°C (ethanol)	1365 1190	CDCl ₃ Aromat.: 7,33 (s) CH ₂ : 3,50 (s)
	(17)	25	F 40°C (ethanol)	1370 1190	CDCl ₃ Aromat.: 7,3 (s) NH: 2,07 (s) CH ₂ : 2,95 (m) CH ₂ : 3,37 (m)
	(18)	57	F 161°C (éthanol)	1380 1190	CDCl ₃ NH + Aromat.: 7,5 (m) CH ₂ : 3,33 (m) CH ₂ : 2,9 (m)

(a) Liquide analytiquement pur.

TABLEAU III

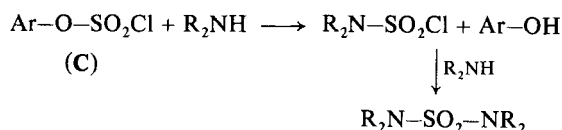
Composé	No.	Rdt (%)	Constantes physiques	Litt. ⁸	IR (film) ν SO ₂ cm ⁻¹	RMN (CDCl ₃) δ ppm
(C ₂ H ₅) ₂ N-SO ₂ Cl	(19)	42	E ₁₈ : 94°	E _{0,1} : 42°	1165 1380	N-CH ₂ : 3,42 (q) CH ₃ : 1,3 (t)
	(20)	35	E ₁₈ : 115°	E _{0,4} : 67°	1170 1385	N-CH ₂ : 3,47 (t) CH ₂ : 2 (d)
	(21)	22	E ₁₈ : 120°	E ₁₃ : 118°	1180 1385	N-CH ₂ : 3,3 (t) CH ₂ : 1,67 (m)
	(22)	26	E ₁₈ : 110°	E _{0,6} : 81°	1185 1390	O-CH ₂ : 3,8 (m) N-CH ₂ : 3,3 (m)



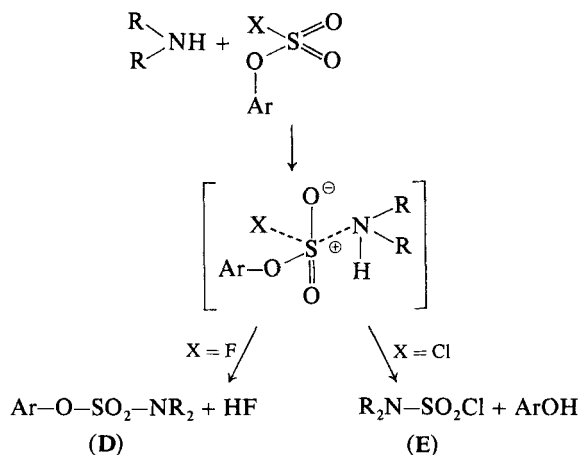
DISCUSSION

Il est intéressant de noter que la réactivité des fluoro-sulfates d'aryle vis à vis des amines secondaires diffère totalement de celle des chlorosulfates d'aryle (C). La première étude réalisée sur ces derniers est due à L. Denivelle³ qui a montré que les chlorosulfates d'aryle régissent avec les amines secondaires aliphatiques pour fournir les *N,N'*-disulfonamides correspondants.

Dans un premier temps, il se forme le dérivé *N*-chlorosulfonylé, isolable, qui, dans un second temps, subit une autre condensation pour aboutir au *N,N'*-disulfonamide.

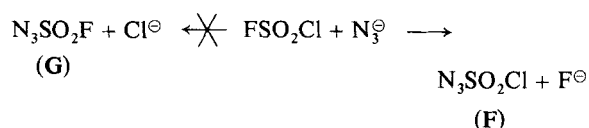


Une telle différence de réactivité entre fluoro-sulfate et chlorosulfate d'aryle peut être expliquée à l'aide du concept HSAB en utilisant la règle de symbiose de Jorgensen.¹⁰ On note en effet que selon la nature de l'halogène lié au groupe sulfonyle (fluor ou chlore), on n'obtient seulement que l'un ou l'autre des composés (D) ou (E). Tout se passe comme si l'azote de l'amine qui est l'élément le plus mou se coordonne au groupe sulfonyle de manière à expulser l'élément le plus dur,¹¹ à partir d'un état de transition de type trigonal bipyramidal.

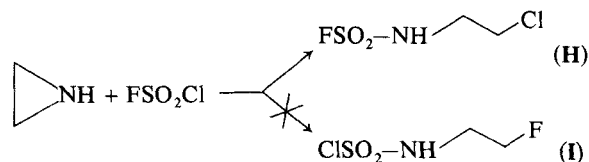


Il en est de même dans la réaction entre le fluorure de chlorosulfonyle et les amines secondaires où on note aussi que conformément à la règle précédente, l'amine a expulsé l'élément le plus dur de la molécule, en l'occurrence le fluor.

Ce dernier aspect de la réactivité du fluorure de chlorosulfonyle est en accord avec les travaux de Shozda¹² qui montre que l'anion, N_3^- de dureté analogue à celle de Cl^- suivant la classification de Pearson,¹³ réagit avec le fluorure de chlorosulfonyle en conduisant à l'azidochlorure de sulfuryle (F) par expulsion de l'ion le plus dur, F^- , et non pas à l'azidofluorure de sulfuryle (G) par expulsion de Cl^- .



Enfin, l'ouverture de l'éthylène-imine par le fluoro-chlorure de sulfonyle, qui pourrait, à priori, conduire aux deux isomères (H) et (I), ne fournit que le premier¹⁴



Comme dans l'action des amines secondaires, là aussi, on n'isole que le composé *N*-fluorosulfonylé (H) résultant de l'interaction dur/dur et mou/mou conformément à la règle de Saville.¹³

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN sont réalisés au moyen d'un appareil Varian A 60 à 60 MHz. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au TMS pris comme référence interne. Les spectres IR (sous forme de film ou dans KBr) sont enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer modèle 457. Les points de fusion sont pris au banc chauffant Kofler.

Les constantes physiques, les rendements et les caractéristiques spectrales des composés (3-22) sont consignés dans les Tableaux I, II et III.

Les fluorosulfates (1a), (1b) et (2) ont été préparés suivant.¹⁵

N-diéthylaminosulfate de phényle (3)

622 mg (3,5 mmoles) de fluorosulfate de phényle en solution dans 10 ml de diglyme anhydre sont chauffés avec 700 mg de diéthylamine (10 mmoles) à 60° pendant 48 heures. On verse ensuite dans l'eau, puis on extrait par de l'éther. Le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: éther de pétrole/chloroforme 1/1).

Calculé % pour $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$: C 52,38; H 6,50; N 6,11
Trouvée %: C 52,30; H 6,70; N 6,20

Pipéridinosulfate de phényle (4)

Réaction pendant 12 heures à 100° dans les conditions opératoires précédentes.

Calculé % pour

$C_{11}H_{15}Br_3S$: C 54,75; H 6,27; N 5,8

Trouvé %: C 54,82; H 6,43; N 5,7

Pyrrolidinosulfate de phényle (5)

Réaction pendant 40 heures à 60° dans les conditions opératoires précédentes.

Calculé % pour

$C_{10}H_{13}NO_3S$: C 52,84; H 5,77; N 6,16

Trouvé %: C 52,82; H 5,90; N 6,26

Morpholinosulfate de phényle (6)

Réaction pendant 12 heures à 100° dans les mêmes conditions opératoires.

Calculé % pour

$C_{10}H_{13}NO_4S$: C 49,37; H 5,39; N 5,76

Trouvé %: C 49,61; H 5,18; N 5,82

N-diéthylaminosulfate de phényl-4 phényle (7)

Réaction pendant 30 heures à 60° dans les mêmes conditions.

Calculé % pour

$C_{16}H_{19}NO_3S$: C 62,92; H 6,27; N 4,58

Trouvé %: C 63,05; H 6,30; N 4,37

Pipéridinosulfate de phényl-4 phényle (8)

Réaction pendant 20 heures à 100° dans les mêmes conditions.

Calculé % pour

$C_{17}H_{19}NO_3S$: C 64,33; H 6,03; N 4,41

Trouvé %: C 64,27; H 5,94; N 4,16

Pyrrolidinosulfate de phényl-4 phényle (9)

Réaction pendant 30 heures à 60° dans les mêmes conditions.

Calculé % pour

$C_{16}H_{17}NO_3S$: C 63,34; H 5,65; N 5,61

Trouvé %: C 63,40; H 5,48; N 4,40

Morpholinosulfate de phényl-4 phényle (10)

Réaction pendant 15 heures à 100° dans les mêmes conditions.

Calculé % pour

$C_{16}H_{17}NO_4S$: C 60,16; H 5,37; N 4,39

Trouvé %: C 60,21; H 5,67; N 4,48

Mode opératoire général de synthèse des sulfamates dérivés du bisphénol A (11-15)

On ajoute 10 mmoles d'amine à une solution de 2 g (5 mmoles) de difluorosulfate (2) dans 10 ml de diglyme et on chauffe à 100° de 24 à 48 heures. Après refroidissement, la solution est versée dans le l'eau glacée et le précipité est recristallisé dans l'acide acétique.

Di(diéthylsulfamoyloxy-4 phényl)-2.2 propane (11)

Réaction pendant 24 heures à 100° dans l'autoclave.

Calculé % pour

$C_{23}H_{34}N_2O_6S_2$: C 55,40; H 6,80; N 5,61

Trouvé %: C 55,70; H 6,66; N 5,87

(Diéthylsulfamoyloxy-4 phényl)-2 (fluorosulfonyloxy-4 phényl)-2 propane (12)

Obtenu comme produit secondaire dans la réaction précédente.

Calculé % pour

$C_{19}H_{24}NO_6SF$: C 51,22; H 5,43; N 3,14

Trouvé %: C 51,41; H 5,46; N 2,92

Di(pyrrolidylsulfamoyloxy-4 phényl)-2.2 propane (13)

Réaction pendant 48 heures à 100°.

Calculé % pour

$C_{23}H_{30}O_6N_2S_2$: C 55,85; H 6,11; N 5,66

Trouvé %: C 55,59; H 6,15; N 5,71

Di(pipéridylsulfamoyloxy-4 phényl)-2.2 propane (14)

Conditions opératoires identiques à celles de (13)

Calculé % pour

$C_{25}H_{34}O_6N_2S_2$: C 57,45; H 6,56; N 5,36

Trouvé %: C 57,32; H 6,8; N 5,39

Di(morpholylsulfamoyloxy-4 phényl)-2.2 propane (15)

Réaction pendant 24 heures à 100°.

Calculé % pour

$C_{23}H_{30}O_8N_2S_2$: C 52,46; H 5,75; N 5,32

Trouvé %: C 52,38; H 5,83; N 5,40

N,N'-di(phénoxysulfonyl) pipérazine (16)

2,64 g de fluorosulfate de phényle (1a) (15 mmoles) sont chauffés à 100° sous azote, avec une solution de 650 mg de pipérazine (7,5 mmoles) dans 20 ml de diglyme. Après 24 heures de réaction, on évacue le solvant sous vide puis, par cristallisation fractionnée, on isole les dérivés monosubstitué (16) et disubstitué (17).

Calculé % pour

$C_{16}H_{18}N_2O_6S_2$: C 48,23; H 4,55; N 7,03

Trouvé %: C 48,29; H 4,50; N 7,15

N-(phénoxysulfonyl) pipérazine (17)

Calculé % pour

$C_{10}H_{14}N_2O_3S$: C 49,57; H 5,82; N 11,56

Trouvé %: C 49,28; H 5,60; N 11,33

N-(phényl-4 phénoxysulfonyl) pipérazine (18)

Même mode opératoire que pour le composé (16).

Calculé % pour

$C_{16}H_{18}N_2O_3S$: C 60,37; H 5,79; N 8,80

Trouvé %: C 60,67; H 5,51; N 8,56

N-chlorosulfonyldiéthylamine (19)

A une solution de 11,8 g (0,1 mole) de fluorure de chloro-sulfonyle dans 100 ml de toluène anhydre, on ajoute à -60° , sous azote, une solution étherée de 10 g (0,2 mole) de diéthylamine. On maintient l'agitation pendant 2 heures à -60° , puis on filtre, évapore le filtrat et distille sous vide.

Calculé % pour

$C_4H_{10}ClNO_2S$: C 27,99; H 5,9; N 8,16

Trouvé % C 27,80; H 5,7; N 8,10

N-chlorosulfonylpyrrolidine (20)

Même mode opératoire.

Calculé % pour

$C_4H_8ClNO_2S$: C 28,32; H 4,75; N 8,26

Trouvé % C 28,06; H 4,64; N 8,10

N-chlorosulfonylpipérazine (21)

Même mode opératoire.

Calculé % pour

$C_5H_{10}ClNO_2S$: C 32,70; H 5,49; N 7,63

Trouvé % C 32,65; H 5,72; N 7,38

N-chlorosulfonylmorpholine (22)

Même mode opératoire.

Calculé % pour

$C_4H_8ClNO_3S$: C 25,88; H 4,34; N 7,65

Trouvé % C 25,75; H 4,55; N 7,70

BIBLIOGRAPHIE

1. R. Williamson, *J. Chem. Soc.* **10**, 97 (1857).
2. E. Buncel, *Chem. Rev.* **70**, 323 (1970).
3. E. Buncel, L. I. Choong et A. Raoult, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 691 (1973).
4. R. W. Alder, *Chem. Ind.* 983 (1973).
5. E. Buncel, *Mec. React. Sulf. Compds.* **5**, 71 (1970).
6. Farbwerke Hoechst, A. G. Fr. 1,554,976 (Cl. C07c), 24 Jan. (1969); *Chem. Abstr.* **72**, 55051j (1970).
7. J. E. Dunbar (Dow Chem.) U.S. 3,082,238 (Cl. 260-456), 19 Mar. (1963); *Chem. Abstr.* **59**, 3852g (1963).
8. R. Wegler et K. Bodenbenner, *Ann.* **624**, 25 (1959).
9. L. Denivelle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2143 (1936).
10. C. K. Jorgensen, *Inorg. Chem.* **3**, 1201 (1964); R. G. Pearson et J. Songstad, *J. Org. Chem.* **32**, 2899 (1967).
11. J. G. Tillett, *Int. J. Sulfur Chem.* **1**, 341 (1976).
12. R. S. Shozda et J. A. Vernon, *J. Org. Chem.* **32**, 2876 (1967).
13. Tse-Lok-Ho, "Hard and Soft Acids and Bases principle," in *Organic Chemistry* (Academic Press, New York, 1977); R. G. Pearson, "Hard and Soft Acids and Bases" (Doxden, Hutchinson and Ross, Inc. Stroudsburg, Pennsylvania, 1973).
14. G. Hamprecht (BASF), Ger. Offen. 2,301,207 (Cl. C07c, A01n), 18 Jul. (1974); *Chem. Abstr.* **81**, 120.038n.
15. M. Hedayatullah, A. Guy et L. Denivelle, *C.R. Acad. Sci.* **278**, Série C, 57 (1974).