

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>

### LES SYSTÈMES BIPHASIQUES. 7 SYNTHÈSE DE SULFAMATES SIMPLES ET N-SUBSTITUÉS DANS LES CONDITIONS DE TRANSFERT DE PHASE LIQUIDE-LIQUIDE

Mir Hedayatullah<sup>a</sup>; Jean Claude Hugueny<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes, Laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université Paris VII, associé au C.N.R.S., Paris

**To cite this Article** Hedayatullah, Mir and Hugueny, Jean Claude(1984) 'LES SYSTÈMES BIPHASIQUES. 7 SYNTHÈSE DE SULFAMATES SIMPLES ET N-SUBSTITUÉS DANS LES CONDITIONS DE TRANSFERT DE PHASE LIQUIDE-LIQUIDE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 20: 3, 371 — 375

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648408077646

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648408077646>

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.

## LES SYSTÈMES BIPHASIQUES. 7<sup>†</sup> SYNTHÈSE DE SULFAMATES SIMPLES ET N-SUBSTITUÉS DANS LES CONDITIONS DE TRANSFERT DE PHASE LIQUIDE-LIQUIDE

MIR HEDAYATULLAH\* et JEAN CLAUDE HUGUENY

*Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes, Laboratoire de Chimie  
Organique Physique de l'Université Paris VII, associé au C.N.R.S., 1, Rue  
Guy de la Brosse, 75005 Paris*

(Received March 6, 1984)

We report the very facile and convenient syntheses of sulfamate esters of the general structures  $R-O-SO_2-NH_2$  and  $R-O-SO_2-NR^1R^2$  respectively by reduction of aryloxysulfonyl azides and by reaction of amines *N*-sulfonyl chlorides with phenols under phase transfer catalysis. These procedures, owing to their high yields and mild conditions, constitute a considerable improvement upon the classical techniques.

Des esters sulfamiques de structures  $R-O-SO_2-NH_2$  et  $R-O-SO_2-NR^1R^2$  sont synthétisés en catalyse par transfert de phase respectivement par réduction des azidosulfates et par action de *N*-sulfochlorures d'amines sur les phénols. Dans les deux cas on observe une simplification considérable des conditions de réaction et une amélioration des rendements par rapport aux méthodes classiques.

Durant ces dernières années, la synthèse des esters sulfamiques doués d'intéressantes propriétés biologiques a attiré l'attention de nombreux chercheurs.<sup>1-4</sup>

Dans le cadre de nos travaux sur les systèmes biphasiques et les synthèses sélectives,<sup>11</sup> nous décrivons dans le présent article, deux méthodes de synthèse des sulfamates en catalyse par transfert de phase (CTP) liquide-liquide dont nous comparons les résultats à ceux des techniques conventionnelles. La première de ces méthodes conduisant aux sulfamates non substitués sur l'azote consiste à réduire sélectivement les azidosulfates,  $R-O-SO_2-N_3$ , renfermant déjà l'enchaînement  $O-SO_2-N$  et ce, sans départ nucléofuge du groupe  $OSO_2N$  (azidosulfates aromatiques) ni de scission significative de la liaison  $-O-SO_2$ . Quant à la deuxième méthode déjà utilisée,<sup>3,8</sup> elle permet la synthèse de sulfamates *N*-substitués par création de la liaison  $S-O$  en faisant réagir les *N*-sulfochlorures d'amines sur les phénols.

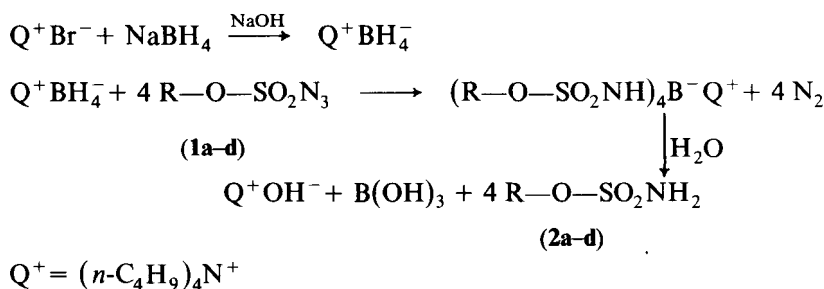
1. *Sulfamates non substitués sur l'azote.* Ces esters sulfamiques de structure  $R-O-SO_2-NH_2$  ont été préparés par diverses méthodes au départ d'hétérocumulènes,<sup>5,6</sup> de chlorure de sulfamoyle<sup>7,8</sup> ou d'esters azidosulfuriques.<sup>9,10</sup> Dans ce dernier cas, il s'agit de réactions classiques de réduction au moyen de méthanol en présence de cuivre ou de borohydrure de sodium dans le tétrahydrofuranne.

<sup>†</sup>Partie 6: référence 11.

\*A qui toute correspondance doit être adressée.

Nous avons observé que la réduction des azidosulfates (1-4) conduites dans les conditions douces de transfert de phase liquide-liquide, au moyen de borohydrure de sodium, en présence de bromure de tétrabutylammonium, en milieu de dichlorométhane-hydroxyde de sodium aqueux, fournit les sulfamates simples attendus (2a-d) avec de bons rendements pour des temps de réaction de quelques minutes au lieu de 15 heures pour la technique classique.

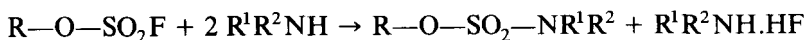
L'emploi de l'aliqat 336 ou de chlorure de benzyltriéthylammonium à la place du bromure de tétrabutylammonium ne modifie pas de façon significative le déroulement ou les rendements de ces réductions. En revanche, c'est en utilisant une quantité stoechiométrique de catalyseur que l'on atteint le maximum de rendements.



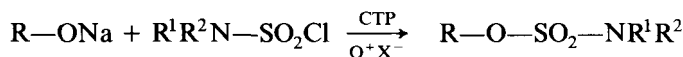
Dans le tableau, nous avons réuni les résultats de la réduction de quatre azidosulfates (1a-d), respectivement ceux de phényle, de 4-méthylphényle, de 4-chlorophényle et de 4-phénylphényle.

2. *Sulfamates N-substitués.* En ce qui concerne les sulfamates *N*-substitués de type  $R-O-SO_2-NR^1R^2$ , il existe deux méthodes principales pour y accéder:

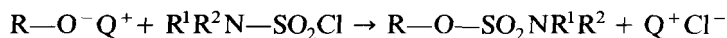
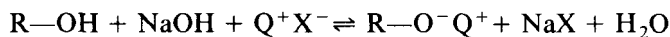
(A) Action d'une amine secondaire sur un fluorosulfate:<sup>13</sup>



(B) Action d'un sulfochlorure d'amine sur un dérivé hydroxylé:<sup>7,8</sup>



Nous avons développé précédemment la méthode (A) qui constituait la première synthèse des sulfamates au départ d'halogénosulfates d'aryle.<sup>13</sup> C'est par la méthode (B) et, en vue d'une étude comparative que nous avons préparé de nombreux sulfamates dérivés de sulfochlorures d'amines hétérocycliques (3-5) et observé que dans les conditions de transfert de phase, en présence de chlorure de benzyltriéthylammonium ou de bromure de tétrabutylammonium comme catalyseur, ils se forment de façon beaucoup plus douce et avec des rendements très nettement supérieurs (90 à 97%). Cette méthode améliore donc de façon considérable les techniques classiques de synthèse des sulfamates de la série aromatique.



(3-5) (6-15)

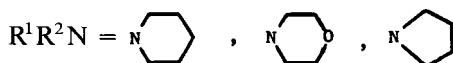
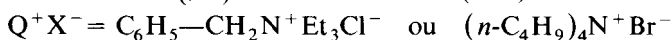
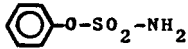
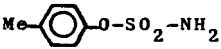
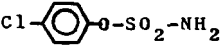
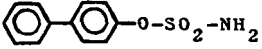
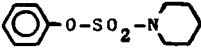
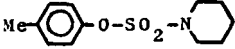
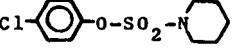
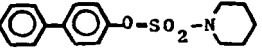
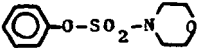
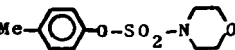
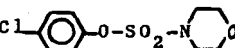
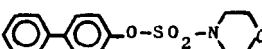
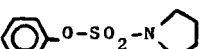
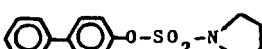


TABLEAU I

No.	Sulfamates simples	Rdt %
2a		80
2b		72
2c		75
2d		72
Sulfamates N-substitués		
6		95
7		93
8		93
9		97
10		94
11		94
12		90
13		97
14		90
15		97

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés sur banc Kofler. Les spectres IR ont été enregistrés au moyen d'un appareil Perkin-Elmer 225.

*Synthèse de sulfamates simples par réduction des azidosulfates en catalyse par transfert de phase.* On dissout 10 mmol d'azidosulfates (**1a-d**) préparés selon<sup>9,12</sup> dans 100 ml de dichlorométhane. A cette solution fortement agitée et refroidie à 0°, on ajoute lentement 10 mmol bromure de tétrabutylammonium (3.2 g), 10 mmol de borohydrure de sodium (0.38 g) et 10 mmol d'hydroxyde de sodium (0.4 g) en solution dans 50 ml d'eau. Dès le début de la réaction, on observe un dégagement d'azote. Après avoir laissé revenir à la température ambiante, une chromatographie sur couche mince de silice pratiquée au bout de 20 minutes (éluant: pentane/éther éthylique: 80/20) révèle la disparition de l'azidosulfate de départ. On décante la phase organique que l'on sèche sur sulfate de sodium. On évacue le solvant sous vide et recristallise les sulfamates (**2a-d**) dans le tétrachlorure de carbone.

**Sulfamate de phényle (2a).**  $F = 86^\circ$  (litt.<sup>5</sup>  $86^\circ$ ), rendement 80%. Calculé % pour  $C_6H_7NO_3S$ : C, 41.61; H, 4.07; N, 8.09. Trouvé %: C, 41.52; H, 4.15; N, 8.17. IR (KBr)  $\nu$   $cm^{-1}$ : 1170 et 1360 ( $SO_2$ ); 3215 et 3290 ( $NH_2$ ).

**Sulfamate de 4-méthylphényle (2b).**  $F = 80^\circ$  (litt.<sup>5</sup>  $80^\circ$ ), rendement 72%. Calculé % pour  $C_7H_9NO_3S$ : C, 44.91; H, 4.85; N, 7.48. Trouvé %: C, 44.73; H, 5.02; N, 7.61. IR (KBr)  $\nu$   $cm^{-1}$ : 1170 et 1350 ( $SO_2$ ); 3260 et 3380 ( $NH_2$ ).

**Sulfamate de 4-chlorophényle (2c).**  $F = 105^\circ$  (litt.<sup>5</sup>  $105^\circ$ ), rendement 75%. Calculé pour  $C_6H_6ClNO_3S$ : C, 34.68; H, 2.89; N, 6.74. Trouvé %: C, 34.50; H, 2.57; N, 6.82. IR (KBr)  $\nu$   $cm^{-1}$ : 1180 et 1355 ( $SO_2$ ); 3260 et 3380 ( $NH_2$ ).

**Sulfamate de 4-phénylphényle (2d).**  $F = 165^\circ$  (litt.<sup>5</sup>  $165^\circ$ ), rendement 72%. Calculé % pour  $C_{12}H_{11}NO_3S$ : C, 57.82; H, 4.45; N, 5.62. Trouvé %: C, 57.78; H, 4.30; N, 5.73. IR (KBr)  $\nu$   $cm^{-1}$ : 1175 et 1375 ( $SO_2$ ); 3300 et 3420 ( $NH_2$ ).

*Mode opératoire général pour la synthèse de sulfamates N-substitués par action de N-sulfochlorures d'amines sur les phénols dans les conditions de transfert de phase.* A une solution de 15 mmol de N-sulfochlorure d'amine (3-5) préparé selon Wegler<sup>14</sup> dans 25 ml de benzène, on ajoute 17 mmol de phénol approprié et 1.5 mmol de chlorure de benzyltriéthylammonium. Cette solution est fortement agitée avec 15 mmol d'hydroxyde de sodium dissoutes dans 7 ml d'eau et chauffée à ébullition. Au bout d'une heure, on rajoute lentement 20 mmol d'hydroxyde de sodium en solution dans 3 ml d'eau. On poursuit le chauffage pendant 3 heures puis on laisse revenir à la température ambiante. On décante la phase organique que l'on lave à l'eau et sèche sur sulfate de sodium. Le sulfamate ainsi obtenu est purifié par recristallisation ou par chromatographie sur colonne de silice.

**N-(Phénoxysulfonyl)-pipéridine (6).**  $F = 60^\circ$  ( $CCl_4$ ), rendement 95%. Calculé % pour  $C_{11}H_{15}NO_3S$ : C, 54.73; H, 6.22; N, 5.80; S, 13.27. Trouvé %: C, 54.80; H, 6.40; N, 5.71; S, 13.40. IR (KBr)  $\nu$   $cm^{-1}$ : 1195 et 1360 ( $SO_2$ ).

**N-(4-méthylphénoxysulfonyl)-pipéridine (7).** Liquide, purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant: éther de pétrole/éther éthylique: 80/20),  $n_D^{20} = 1.5211$ , rendement 93%. Calculé % pour  $C_{12}H_{17}NO_3S$ : C, 56.45; H, 6.67; N, 5.49; S, 12.54. Trouvé %: C, 56.45; H, 6.65; N, 5.51; S, 12.60. IR ( $CCl_4$ )  $\nu$   $cm^{-1}$ : 1190 et 1360 ( $SO_2$ ).

**N-(4-Chlorophénoxysulfonyl)-pipéridine (8).** Liquide, purifié par chromatographie sur colonne de silice (même éluant que le produit précédent),  $n_D^{20} = 1.5332$ , rendement 93%. Calculé % pour  $C_{11}H_{14}ClNO_3S$ : C, 47.91; H, 5.08; N, 5.08; S, 11.61. Trouvé %: C, 47.65; H, 5.06; N, 5.27; S, 11.50. IR ( $CCl_4$ )  $\nu$   $cm^{-1}$ : 1190 et 1360 ( $SO_2$ ).

**N-(4-Phénylphénoxysulfonyl)-pipéridine (9).**  $F = 120^\circ$  (éthanol), rendement 97%. Calculé % pour  $C_{17}H_{19}NO_3S$ : C, 64.29; H, 5.99; N, 4.41; S, 10.08. Trouvé %: C, 64.03; H, 5.71; N, 4.62; S, 10.17. IR (KBr)  $\nu$   $cm^{-1}$ : 1210 et 1380 ( $SO_2$ ).

**N-(Phénoxysulfonyl)-morpholine (10).**  $F = 61^\circ$  (éthanol), rendement 94%. Calculé % pour  $C_{10}H_{13}NO_4S$ : C, 49.34; H, 5.34; N, 5.75; S, 13.16. Trouvé %: C, 49.41; H, 5.50; N, 5.62; S, 13.12. IR (KBr)  $\nu$   $cm^{-1}$ : 1195 et 1365 ( $SO_2$ ).

**N-(4-méthylphénoxysulfonyl)-morpholine (11).**  $F = 45^\circ$  (pentane), rendement 94%. Calculé % pour  $C_{11}H_{15}NO_4S$ : C, 51.36; H, 5.84; N, 5.45; S, 12.44. Trouvé %: C, 51.04; H, 6.19; N, 5.38; S, 12.53. IR (KBr)  $\nu$   $cm^{-1}$ : 1200 et 1365 ( $SO_2$ ).

**N-(4-chlorophénoxysulfonyl)-morpholine (12).** Liquide, purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant: éther de pétrole/éther éthylique: 80/20),  $n_D^{20} = 1.5350$ , rendement 90%. Calculé % pour  $C_{10}H_{12}ClNO_4S$ : C, 43.24; H, 4.32; N, 5.03; S, 11.53. Trouvé %: C, 43.13; H, 4.40; N, 4.90; S, 11.40. IR ( $CCl_4$ )  $\nu$   $cm^{-1}$ : 1190 et 1365 ( $SO_2$ ).

**N-(4-Phénylphénoxysulfonyl)-morpholine (13).**  $F = 145^\circ$  ( $CCl_4$ ), rendement 97%. Calculé % pour  $C_{16}H_{17}NO_4S$ : C, 60.15; H, 5.33; N, 4.39; S, 10.02. Trouvé %: C, 60.27; H, 5.41; N, 4.51; S, 10.17. IR (KBr)  $\nu$   $cm^{-1}$ : 1210 et 1365 ( $SO_2$ ).

**N-(Phénoxysulfonyl)-pyrrolidine (14).** Liquide, purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant: éther de pétrole/chloroforme: 1/1),  $n_D^{20} = 1.5275$ , rendement 90%. Calculé % pour  $C_{10}H_{13}NO_3S$ : C,

52.84; H, 5.72; N, 6.17; S, 14.09. Trouvé %: C, 52.77; H, 5.61; N, 6.03; S, 14.12. IR (CCl<sub>4</sub>)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1215 et 1365 (SO<sub>2</sub>).

*N*-(4-Phénylphénoxy-sulfonyl)-pyrrolidine (**15**). F = 90° (CCl<sub>4</sub>), rendement 97%. Calculé % pour C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>S: C, 63.37; H, 5.61; N, 4.62; S, 10.56. Trouvé %: C, 63.48; H, 5.21; N, 4.43; S, 10.71. IR (KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1210 et 1360 (SO<sub>2</sub>).

## BIBLIOGRAPHIE

1. G. Benson et W. J. Spillane, *Chem. Rev.*, **80**, 151 (1980).
2. D. A. Shuman, R. K. Robins et M. J. Robins, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3391 (1969); **92**, 3434 (1970).
3. S. Schwarz et G. Weber, *Z. Chem.*, **14**, 15 (1974).
4. A. Fisher et W. Rohr, German Patent (DOS) 2219923 (1973), BASF; *Chem. Abstr.*, **80**, 27127 (1974).
5. G. Lohaus, *Chem. Ber.*, **105**, 2791 (1972).
6. M. Hedayatullah et J. F. Brault, *C. R. Acad. Sci., série C*, **285**, 153 (1977).
7. S. Schwarz et G. Weber, *Z. Chem.*, **15**, 270 (1975).
8. W. J. Spillane, A. P. Taheny et M. M. Kearns, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 677 (1982).
9. M. Hedayatullah et A. Guy, *Tetrahedron Letters*, 2455 (1975).
10. M. Hedayatullah et A. Guy, *Synthesis*, 357 (1978).
11. M. Hedayatullah, *C. R. Acad. Sci., série C*, **297**, 39 (1983).
12. M. Hedayatullah et J. C. Hugueny, *Synth. Comm.*, **11** (8), 643 (1981).
13. M. Hedayatullah et A. Guy, *Phosphorus and Sulfur*, **7**, 95 (1979).
14. R. Wegler et K. Bodenbenner, *Liebigs Ann. Chem.*, **824**, 25 (1959).