

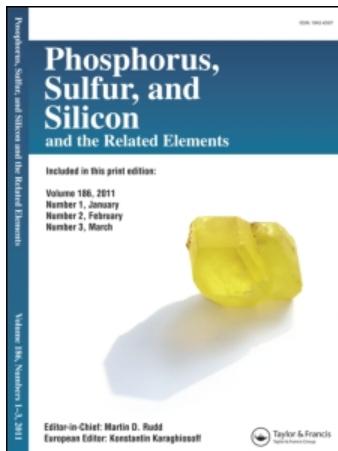
This article was downloaded by:

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 SYSTEMES BIPHASIQUES. 10. ALKYLATION DES ESTERS SULFAMIQUES EN CATALYSE PAR TRANSFERT DE PHASE: UNE NOUVELLE MÉTHODE DE SYNTHÈSE DES SULFAMATES *N*-DISUBSTITUÉS

Mohamed Beji<sup>a</sup>, Mir Hedayatullah<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire Chimie Organique Physique de l'Université Paris VII, Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes, Paris

**To cite this Article** Beji, Mohamed and Hedayatullah, Mir(1986) 'LES SYSTEMES BIPHASIQUES. 10. ALKYLATION DES ESTERS SULFAMIQUES EN CATALYSE PAR TRANSFERT DE PHASE: UNE NOUVELLE MÉTHODE DE SYNTHÈSE DES SULFAMATES *N*-DISUBSTITUÉS', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 27: 3, 293 — 296

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648608072782

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648608072782>

## 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 SYSTEMES BIPHASIQUES. 10.<sup>†</sup>

## ALKYLATION DES ESTERS SULFAMIQUES EN CATALYSE PAR TRANSFERT DE PHASE: UNE NOUVELLE MÉTHODE DE SYNTHÈSE DES SULFAMATES *N*-DISUBSTITUÉS

MOHAMED BEJI et MIR HEDAYATULLAH\*

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

(Received October 16, 1985)

We report here a new and simple method for the synthesis of the *N,N*-dimethylsulfamate esters of the general type  $R-O-SO_2-N(CH_3)_2$ , in good yield, by direct alkylation of the corresponding unsubstituted sulfamate esters, by methyl iodide under solid-liquid phase transfer catalysis.

Nous décrivons la première alkylation directe des esters sulfamiques simples par l'iode de méthyle dans les conditions de transfert de phase solide-liquide. Elle constitue une nouvelle méthode simple de synthèse des sulfamates *N*-dialkylés de structure générale  $R-O-SO_2-N(CH_3)_2$ .

Les esters de l'acide sulfamique ont fait l'objet de nombreux travaux.<sup>1-5</sup> A ce jour, à notre connaissance, aucune méthode de synthèse des sulfamates *N*-disubstitués par alkylation directe des sulfamates simples n'a été utilisée. C'est pourquoi, compte tenu des propriétés biologiques intéressantes des sulfamates en général,<sup>1,2</sup> et des dérivés *N*-alkylés de cette famille en particulier,<sup>3</sup> et, dans le cadre de nos recherches sur les alkylations en catalyse par transfert de phase (CTP),<sup>6</sup> nous avons entrepris l'étude de la *N*-alkylation des sulfamates de structure  $R-O-SO_2-NH_2$  en nous plaçant dans les conditions favorables offertes par le transfert de phase solide-liquide afin d'éviter au maximum, du moins dans le cas des sulfamates dérivés de phénols "normaux", la scission de la liaison  $O-SO_2$  qui peut se produire à chaud, au contact prolongé de l'hydroxyde de sodium aqueux.

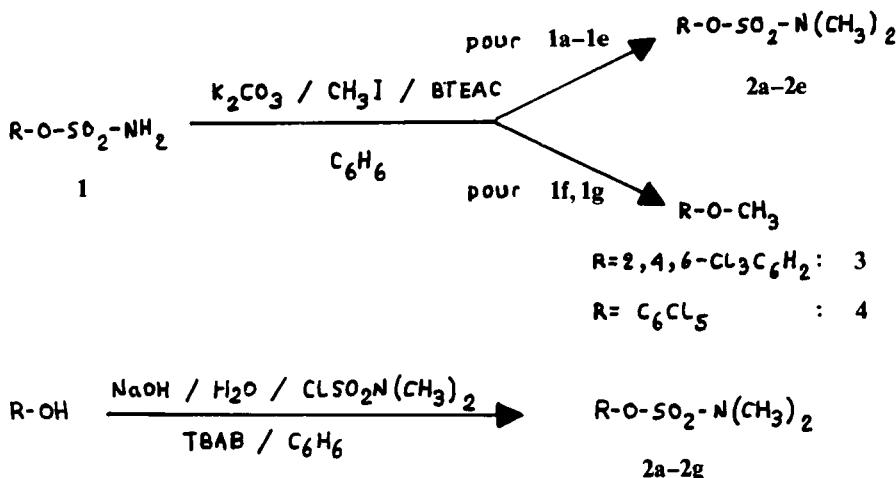
## RESULTATS

Nous avons ainsi observé que les sulfamates (1a-1e) préparés à partir d'hétérocumulènes correspondants,<sup>7,8,11</sup> traités par l'iode de méthyle en excès, en milieu benzénique, en présence de carbonate de potassium anhydre et de quantités catalytiques de chlorure de benzyltriéthylammonium (BTEAC), à 80°, fournissent les sulfamates *N*-diméthylés (2a-2e) avec des rendements élevés (méthode A). Nous

<sup>†</sup>Partie 9: référence 10.

\*A qui toute correspondance doit être adressée.

avons obtenu ces mêmes sulfamates (2a-2e) par une autre voie, à savoir, l'action du *N*-sulfochlorure de diméthylamine sur les phénols correspondants R—OH, dans les conditions de transfert de phase liquide-liquide<sup>9</sup> avec le bromure de tétrabutylammonium (TBAB) comme catalyseur (méthode B).



## DISCUSSION

Il est important de noter tout d'abord que les mêmes essais effectués sans catalyseur, en milieu hétérogène ou en milieu alcoolique homogène restent sans succès.

Il est ensuite intéressant de signaler qu'avec les sulfamates de 2,4,6-trichlorophényle (1f) et de pentachlorophényle (1g) renfermant des noyaux aromatiques polysubstitués par des atomes fortement électroattracteurs, au lieu d'obtenir les sulfamates *N*-dialkylés, l'action de l'iodure de méthyle aboutit à une *O*-alkylation avec scission de la liaison O—SO<sub>2</sub> et formation respective de 2,4,6-trichloroanisole (3) et de pentachloroanisole (4).

Enfin, l'action du *N*-sulfochlorure de diméthylamine sur le 2,4,6-trichlorophénol et le pentachlorophénol (méthode B), malgré la faible nucléophilie de ces deux phénols, aboutit, dans les conditions de transfert de phase, aux *N*-dialkylsulfamates correspondants (2f, 2g) avec de bons rendements.

On peut donc affirmer que l'alkylation directe des sulfamates par la méthode A, en particulier dans le cas des phénols "normaux" apparaît comme un mode d'accès très commode aux sulfamates *N*-dialkylés notamment en raison de la simplicité des produits de départ et ce, malgré le caractère plus général de la méthode B. En effet, si le sulfochlorure de diméthylamine est commercialement disponible, la synthèse des termes supérieurs de cette famille s'avère relativement délicate.

## PARTIE EXPERIMENTALE

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

*Mode opératoire général pour l'alkylation des sulfamates simples en CTP (méthode A).* A une solution de 50 mmol de sulfamates d'aryle non substitués sur l'azote (**1a-1g**) dans 40 ml de benzène, on ajoute 150 mmol d'iodure de méthyle, 50 mmol de carbonate de potassium anhydre et 5 mmol de chlorure de benzyltriéthylammonium. On chauffe ce mélange pendant 4 heures sous forte agitation puis on filtre, lave le filtrat à l'eau et le sèche sur sulfate de sodium. On évacue le solvant sous vide puis on distille le résidu ou on le recristallise dans un solvant approprié.

*N-Diméthylsulfamate de phényle (2a).* Produit de départ: sulfamate de phényle (**1a**) préparé selon.<sup>7</sup> Eb = 135° sous 4 mm Hg, litt.<sup>9</sup> 145° sous 6 mm Hg, rendement 70%. Calculé % pour C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>S: C, 47.77; H, 5.47; N, 6.96. Trouvé % C, 47.80; H, 5.51; N 7.01. IR (CCl<sub>4</sub>)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1170 et 1340 (SO<sub>2</sub>).

*N-Diméthylsulfamate de 4-méthoxyphényle (2b).* Produit de départ: sulfamate de 4-méthoxyphényle (**1b**) préparé selon.<sup>7</sup> Eb = 120° sous 1.5 mm Hg, rendement 70%. Calculé % pour C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub>S: C, 46.75; H, 5.62; N, 6.06. Trouvé % C, 47.04; H, 5.87; N, 5.92. IR (CCl<sub>4</sub>)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1180 et 1360 (SO<sub>2</sub>).

TABLEAU I

N-Diméthylsulfamates R—O—SO<sub>2</sub>—N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

No	R	Rendement %	
		Méthode A	Méthode B
<b>2a</b>		70	88
<b>2b</b>	Me—O—	70	95
<b>2c</b>		80	68
<b>2d</b>		71	83
<b>2e</b>		76	67
<b>2f</b>		—	81
<b>2g</b>		—	70

*N-Diméthylsulfamate de 2,6-diméthylphényle (2c).* Produit de départ: sulfamate de 2,6-diméthylphényle (1c) préparé selon<sup>11</sup> F = 89° (éthanol), rendement 80%. Calculé % pour C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>S: C, 52.40; H, 6.55; N, 6.11. Trouvé % C, 53.00; H, 6.76; N, 6.04. IR (KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1180 et 1340 (SO<sub>2</sub>).

*N-Diméthylsulfamate de 2,4,6-triméthylphényle (2d).* Produit de départ: sulfamate de 2,4,6-triméthylphényle<sup>12</sup> (1d). F = 103° (éthanol), rendement 71%. Calculé % pour C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>S: c, 54.32; H, 6.99; N, 5.76. Trouvé % C, 54.19; H, 7.16; N, 5.75. IR (KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1150 et 1350 (SO<sub>2</sub>).

*N-Diméthylsulfamate de 2,6-diisopropylphényle (2e).* Produit de départ: sulfamate de 2,6-diisopropylphényle (1e) obtenu selon<sup>11</sup>. F = 119° (éthanol/eau 7:3), rendement 76%. Calculé % pour C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>S: C, 58.94; H, 8.07; N, 4.91. Trouvé % C, 58.80; H, 8.02; N, 4.77. IR (KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1180 et 1370 (SO<sub>2</sub>).

*Action de l'iodure de méthyle sur le sulfamate de 2,4,6-trichlorophényle → 2,4,6-trichloroanisole (3).* Après un mode opératoire identique aux précédents, le résidu est recristallisé dans l'alcool dilué. Il s'agit du 2,4,6-trichloroanisole, F = 58°, litt.<sup>13</sup> 60°, rendement 80%, identifié avec un échantillon authentique.<sup>13</sup>

*Action de l'iodure de méthyle sur le sulfamate de pentachlorophényle → pentachloroanisole (4).* Même mode opératoire, F = 106° (éthanol), litt.<sup>13</sup> 106.5°, rendement 62%, identifié avec un échantillon authentique.<sup>13</sup>

*Mode opératoire pour la synthèse des N-dialkylsulfamates par action du sulfochlorure de diméthylamine sur les phénols (méthode B).* A une solution de 40 mmol de phénol dans 15 ml de benzène, on additionne goutte à goutte, 70 mmol d'hydroxyde de sodium aqueux 7 N, 20 mmol de N-sulfochlorure de diméthylamine en solution dans 15 ml de benzène puis 4 mmol de bromure de tétra-*n*-butylammonium. On chauffe ce mélange à reflux pendant 4 heures sous forte agitation. On laisse revenir à la température ambiante puis on décante et reprend la phase aqueuse au benzène. On réunit les phases organiques que l'on lave à l'eau et sèche sur sulfate de sodium. On évacue le solvant sous vide et purifie le résidu par distillation sous vide ou par recristallisation.

Les sulfamates (2a-2e) obtenus par cette méthode sont identiques à ceux préparés par la méthode A (voir tableau).

*N-Diméthylsulfamate de 2,4,6-trichlorophényle (2f).* F = 117° (éthanol), rendement 81%. Calculé % pour C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>S: C, 31.52; H, 2.62; N, 4.59. Trouvé % C, 31.48; H, 2.64; N, 4.51. IR (KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1180 et 1360 (SO<sub>2</sub>).

*N-Diméthylsulfamate de pentachlorophényle (2g).* F = 154° (éthanol), rendement 70%. Calculé % pour C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>S: C 25.70; H, 1.60; N, 3.74. Trouvé % C, 25.81; H, 1.61; N, 3.64. IR (KBr)  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 1180 et 1360 (SO<sub>2</sub>).

## BIBLIOGRAPHIE

1. G. A. Benson et W. J. Spillane, *Chem. Rev.*, **80**, 151 (1980).
2. D. A. Shumann, M. J. Robins et R. K. Robins, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3391 (1969); **92**, 3434 (1970).
3. A. M. Cole, J. A. Turner et B. K. Snell, German Patent 2 265 029 (1976), *Chem. Abstr.*, **84**, 146 123 (1976); J. K. Kraemer, K. Freisberg et H. Halpaap, German Patent 1 543 744 (1974), *Chem. Abstr.*, **82**, 43176 (1975).
4. M. Hedayatullah et A. Guy, *Tetrahedron Letters*, 2455 (1975); *Synthesis*, 357 (1978); *Phosphorus and Sulfur*, **7**, 95 (1979).
5. M. Hedayatullah et J. C. Hugueny, *Synth. Comm.*, **11** (8), 643 (1981); K. T. Douglas et A. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 1727 (1974).
6. M. Hedayatullah, *C. R. Acad. Sci., série II*, **297**, 39 (1983) et les références citées.
7. G. Lohaus, *Chem. Ber.*, **105**, 2791 (1972).
8. M. Hedayatullah et J. F. Brault, *C. R. Acad. Sci., série C*, **285**, 153 (1977).
9. W. J. Spillane, A. P. Taheny et M. M. Kearns, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 677 (1982).
10. M. Hedayatullah, *C. R. Acad. Sci., série II*, **300**, 743 (1985).
11. M. Hedayatullah et J. C. Hugueny, *Phosphorus and Sulfur*, **19**, 167 (1984).
12. Le sulfamate simple de 2,4,6-triméthylphényle (1d) est préparé par la même méthode que<sup>11</sup>, F = 111° (CCl<sub>4</sub>), rendement 70%. L'analyse élémentaire (C, H, N) et le spectre IR sont en accord avec sa structure.
13. Beilsteins Handbuch, **6**, 11, 181 et 183 (1944).