

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>

IMIDOSULFITES CYCLIQUES: SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE DE CYCLES A 6, 7 ET 8 CHAINONS

C. Picard^a; L. Cazaux^a; P. Tisnes^a

^a Equipe de Recherche Associée au CNRS no. 686, Laboratoire de Synthèse et Physicochimie Organique, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, Toulouse Cedex, France

To cite this Article Picard, C. , Cazaux, L. and Tisnes, P.(1981) 'IMIDOSULFITES CYCLIQUES: SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE DE CYCLES A 6, 7 ET 8 CHAINONS', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 10: 1, 35 — 41

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648108078269

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108078269>

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.

IMIDOSULFITES CYCLIQUES: SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE DE CYCLES A 6, 7 ET 8 CHAINONS

C. PICARD, L. CAZAUX, et P. TISNES

Equipe de Recherche Associée au CNRS no. 686, Laboratoire de Synthèse et Physicochimie Organique, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France

(Received February 20, 1980; in final form March 28, 1980)

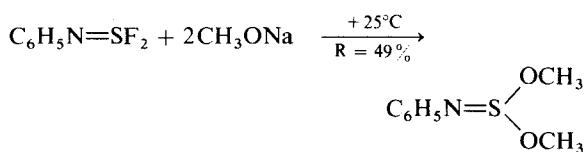
Nous décrivons dans ce travail la synthèse et l'étude structurale par spectrométrie de masse, infrarouge, r.m.n. ^1H et ^{13}C de quatre exemples d'une nouvelle classe d'hétérocycles: les imidosulfites cycliques. Les composés étudiés sont des cycles à 6, 7 et 8 chainons. La spectrométrie de masse révèle trois modes principaux de rupture. Le domaine de la vibration de valence du groupe $\text{S}=\text{N}$ a pu être précisé en infrarouge. La r.m.n. indique enfin que les composés étudiés existent en équilibre entre plusieurs conformations.

Four examples of a new class of heterocycles, the cyclic imidosulfites are reported. Their synthesis, mass spectrometry, infrared, ^1H and ^{13}C n.m.r. study is described. The studied compounds are six, seven and eight-membered cycles. Three main fragmentation modes are observed in mass spectrometry; the $\text{S}=\text{N}$ stretching vibration has been found to occur in the 1295-1335 range for CCl_4 solutions. The n.m.r. suggests that these heterocycles exists as conformational equilibria between two or more forms.

INTRODUCTION

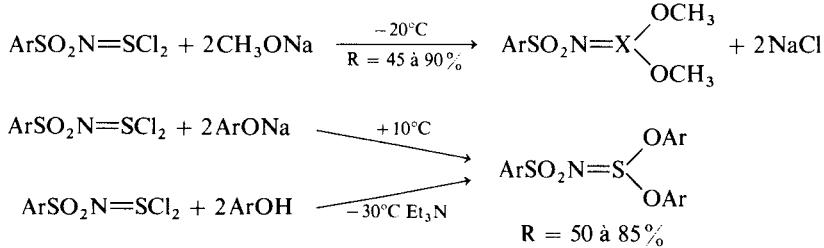
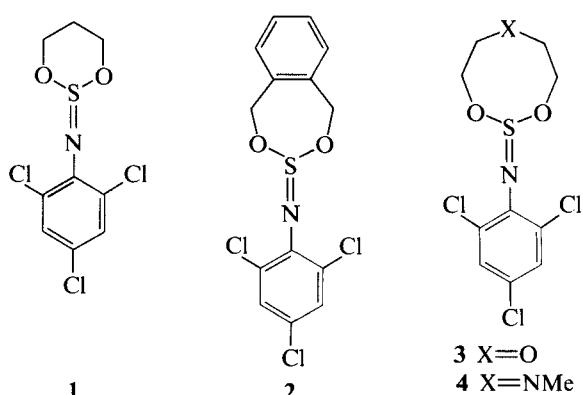
Si les sulfites cycliques constituent une classe d'hétérocycles qui a été largement étudiée,¹ les imidosulfites cycliques ne différant que par la substitution de l'atome d'oxygène exocyclique par un groupement NR n'ont pas été décrits.

D'autre part, la littérature ne fait référence qu'à deux types d'imidosulfites non cycliques. Le premier a été synthétisé par Smith² en 1960



Le second est du aux travaux de Markovskii³ sur l'action du méthanol ou d'alcools arylques sur les dichlorosulfilimines:

Les imidosulfites cycliques étudiés ici sont les suivants:

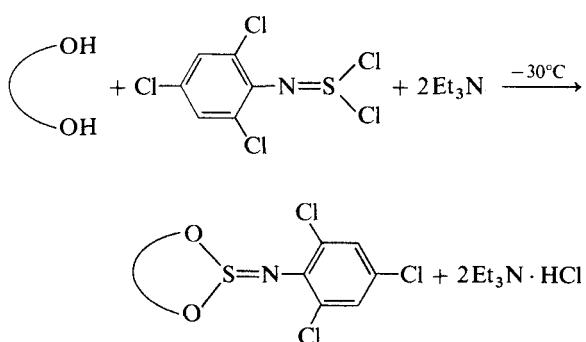


RESULTATS ET DISCUSSION

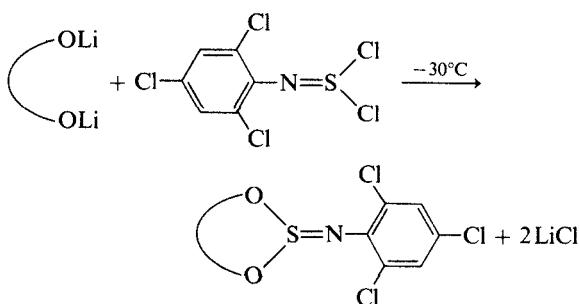
Synthèse

Les imidosulfites ont été préparés selon deux méthodes:

a) Action d'un diol sur la N-(trichloro-2,4,6 phényl) dichlorosulfilimine en présence de triéthylamine (composés 1 à 4).

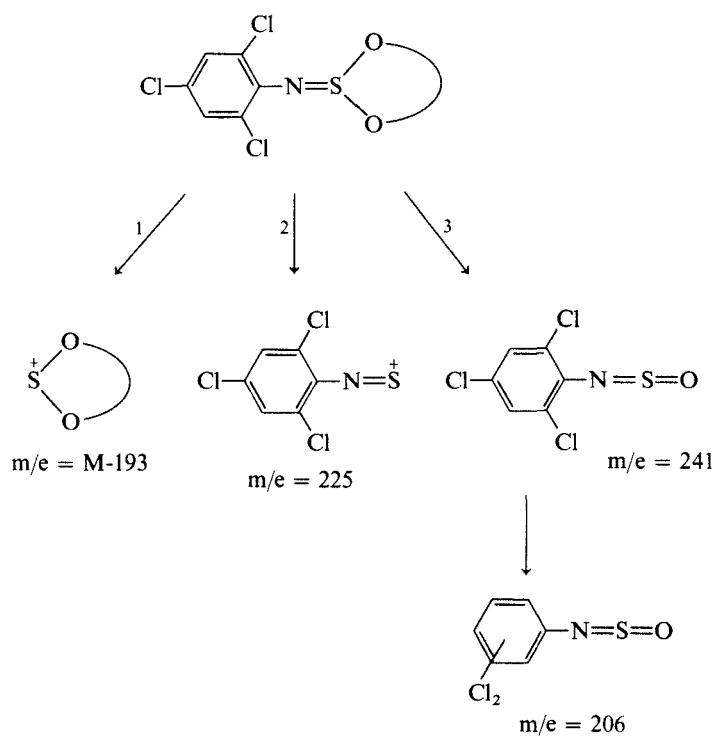


b) Action du dérivé lithié du diol sur la dichlorosulfilimine (composé 4).



Les rendements en imidosulfites varient entre 60 et 90 %.

Par r.m.n. ^{13}C (vide infra) on met en évidence la présence d'un seul composé cyclique à 6 ou 7 chaînons dans la réaction à partir des diols-1,3 et -1,4. Avec les diols-1,5 il se forme au contraire, comme dans le cas des sulfites cycliques,⁴ deux ou trois espèces d'imidosulfites: le monomère à 8 chaînons et les deux dimères à 16 chaînons qui se différencient par les orientations relatives des liaisons S=N par rapport au plan moyen du cycle. Dans ce dernier cas, la méthode de synthèse (a) conduit de préférence aux dimères et la méthode (b) au monomère dans la proportion des $\frac{2}{3}$ environ.



SCHEMA 1 Principaux modes de fragmentation des imido sulfites en spectrométrie de masse.

L'étude des dimères sera abordée dans une publication ultérieure.

Les composés **1** et **2** ont été purifiés par chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC) préparative sur colonne de silice en employant un mélange éther:hexane (50:50) comme éluant. La séparation de **4** a été réalisée de la même manière mais avec l'éther pur comme éluant. Pour l'imidosulfite **3** l'étude spectrale a été faite sur le produit brut.

Caractéristiques Spectrales

Spectres de masse Les mesures ont été effectuées en impact électronique pour les produits **1**, **2**, et **4**. Le cycle à huit chaînons **4** donne un pic moléculaire très faible (0,2 %) contre 5,2 % pour **2** et 27,8 % pour **1**. Il existe trois modes principaux de rupture résumés dans le schéma 1.

1) rupture de la liaison S=N. Dans le cas de **4** la formation prépondérante (100 %) de l'ion m/e = 148 résulte d'un mécanisme différent, impliquant un transfert d'hydrogène;

2) le deuxième de ces processus conduit toujours à un pic de masse 225 correspondant à la perte du cycle diol;

3) on voit également apparaître sur les spectres deux pics de masse 241 et 206 communs à tous les produits. Les pics 100 % de **1** et **2** se retrouvent à ce stade.

Spectroscopie infrarouge (Tableau I) Les imidosulfites constituant une nouvelle classe de composés, le domaine de vibration de leur liaison S=N n'a pas été encore étudié. Un premier problème consiste à localiser cette bande. Le seul point de repère connu est la valeur de 1283

TABLEAU I
Fréquences de vibration ν_{SN} des composés **1**, **2** et **4** (cm^{-1})

	ν^{CCl_4}	$\nu^{\text{CH}_3\text{CN}}$	$\Delta\nu^{\text{CH}_3\text{CN}}$
1	1295	1290	5
	1325	1302	23
2	1295	1290	5
	1332,5	1299	33,5
4	1295	1287	8
	1325	1303	22

cm^{-1} trouvée par Dresdner *et al.*⁵ pour ν_{SN} de l'imidosulfite $\text{Ph}-\text{N}=\text{S}(\text{OMe})_2$.

Les composés **1**, **2** et **4** en solution M/20 dans CCl_4 et CH_3CN ont fait l'objet d'enregistrements spéciaux entre 1100 et 1340 cm^{-1} . Les bandes présentant des variations de fréquence (abaissement de la fréquence) lors du passage de CCl_4 à CH_3CN ont été attribuées à la vibration de valence de la liaison SN selon la méthode utilisée pour le vibrateur SO.⁶

La présence de deux bandes est observée pour les trois composés dans les deux solvants. Trois hypothèses peuvent être avancées pour un tel dédoublement. Les deux premières, orientation différente du vibrateur S=N par rapport au plan moyen du cycle et résonance de Fermi, ont été démontrées en série sulfite cyclique.⁶ La troisième est liée à la nature des imidosulfites et plus précisément à l'isomérisation de rotation possible autour de la liaison S=N. Des molécules modèles seront nécessaires pour mieux comprendre le phénomène.

— r.m.n. ^{13}C L'isolement de l'imidosulfite **4** permet de repérer sans ambiguïté les pics relatifs au monomère et aux dimères. Dans le cas de **3** l'identification repose sur l'intensité des signaux et sur l'observation faite dans le cas de **4** et des sulfites analogues⁴ d'un léger blindage des espèces dimères par rapport au monomère. La différence d'électronégativité entre les atomes d'azote et d'oxygène pour **4** permet de compléter ces attributions. Dans le cas de **3**, par analogie aux sulfites à 8 et 16 chaînons correspondants⁴ le carbone le plus blindé a été associé aux protons les plus déblindés pour chaque espèce.

— r.m.n. ^1H Le spectre du triméthylène imidosulfite **1** a été analysé au premier ordre à 250 MHz comme un système ABXX'YY'. Toutes les constantes de couplage possèdent des valeurs moyennes, ce qui est significatif d'un équilibre conformational dans CDCl_3 qu'il est vraisemblable de limiter à deux formes en solution. La forme chaise étant très favorisée⁷ dans l'oxo-2 dioxathiane-1,3,2 on admettra qu'il en est de même avec les imidosulfites et que ces conformations chaises possèdent la liaison SN soit en position axiale (A) soit en position équatoriale (B) (Schéma 2).

La population x du conformère (A) peut être déterminée au moyen des deux équations suivantes :

$$J_{\text{H}_1\text{H}_3} = xJ_{aa} + (1-x)J_{ee} = 8,1$$

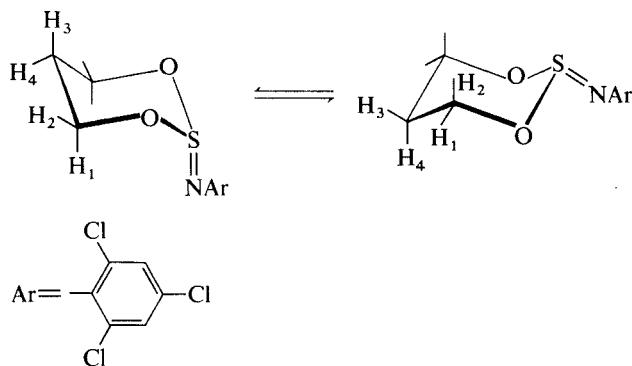
$$J_{\text{H}_2\text{H}_4} = xJ_{ee} + (1-x)J_{aa} = 6,2$$

TABLEAU II
rmn ^1H et ^{13}C des composés **1** à **4**

Composé	Solvant	Fréquence (MHz)	δH_1^a	δC_1^b	δH_2^a	δH_3^a	δC_2^b	δH_4^a	δCH_3	JH_1H_2	JH_1H_3	JH_2H_3	JH_2H_4	JH_3H_4
1	CDCl ₃	250	4.89	4.14	2.03	—	25.4	1.79	—	-12.1	8.1	3.8	4.3	6.2
		15.08	62.5	—	—	—	—	—	—	-15.0	—	—	—	-14.0
2	CDCl ₃	90	5.80	5.00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		15.08	65.6	4.13	3.90	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	CDCl ₃	250	4.62	65.7	4.13	3.90	—	3.78	—	-13.2	5.8	2.5	2.5	6.5
		15.08	65.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-13.6
4	CDCl ₃	250	4.44	4.17	2.89	71.3	—	—	—	-12.5	6.4	3.4	3.9	6.4
		15.08	65.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-14.4
4	C ₆ D ₆	250	3.89	65.2	3.50	2.10	56.8	2.86	2.50	44.5	-12.2	6.8	3.0	3.4
		15.08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-14.0

^a Numération des protons: —CH₄H₃—CH₂H₁—O—S.

^b Numération des carbones: C₂—C₁—O—S.



SCHEMA 2 Equilibre conformationnel de l'imidosulfite 1.

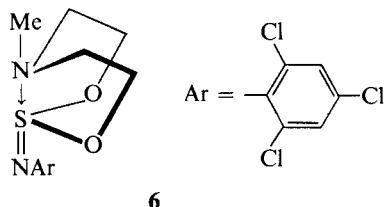
Compte-tenu du manque d'informations concernant les formes chaises extrêmes, nous avons pris pour J_{ee} et J_{aa} les valeurs respectives de 2,3 Hz et 12,6 Hz rapportées pour le triméthylène sulfite⁷ existant dans une conformation chaise bloquée. On obtient $x = 0,59 \pm 0,03$ soit $\Delta G^+ = 0,3 \pm 0,1 \text{ Kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$. Le composé 1 est donc en équilibre conformationnel entre deux formes environ équiénérgétiques. Si l'on ne tient compte que de l'effet gauche, la conformation à SN axiale devrait être privilégiée comme la conformation à SO axial des sulfites cycliques;⁸ ce n'est donc pas le seul facteur à considérer. On peut trouver un élément de réponse en considérant que l'encombrement stérique provoqué par le groupement phényle lié à l'atome d'azote déstabilisera la conformation à SN axial, les deux formes devenant alors compétitives sur le plan énergétique.

Dans le cas de l'hétérocycle à 7 chainons 2, les protons du cycle forment un seul système AB. Ce système est compatible avec une forme à plan de symétrie (chaise ou bateau) où les protons portés par le carbone en α de l'oxygène sont non équivalents. Pour une forme croisée le cycle possède un axe de symétrie C_2 , mais la présence du groupement fonctionnel S=N rend non équivalents les deux protons du carbone en α de l'oxygène; de plus si cette forme est bloquée les quatre protons OCH₂ ne sont pas équivalents, l'orientation du groupe SN différenciant du point de vue déplacements chimiques les protons en 4 et 7, mais n'intervenant pas sur les constantes de couplage. L'observation d'un seul spectre AB ne peut s'interpréter dans le cas d'une forme croisée que par une interconversion rapide pour le temps d'observation de la r.m.n., rendant équivalents, deux à deux les protons de cette conformation croisée. Des renseignements

plus précis sur l'analyse conformationnelle de ce composé 2 ne pourront être apportés que par une étude à température variable dont les premiers résultats sont prometteurs.

Le spectre de l'imidosulfite à 8 chainons 3 a été effectué sur un mélange monomère-dimères. La difficulté d'attribution des signaux relatifs au monomère a été levée en enregistrant un spectre à 250 MHz. Le spectre de celui-ci est en effet caractérisé par une structure fine de raies, les dimères présentant des massifs élargis. L'analyse de ce système du type ABXY a pu être réalisée bien qu'à champ fort le massif correspondant aux protons méthéniques des formes dimères occulte une partie des signaux relatifs aux protons les plus blindés du monomère. Les valeurs (2,5 à 6,5 Hz) des constantes de couplages vicinales suggèrent un ou plusieurs équilibres conformationnels.

Le composé 4 est particulièrement intéressant car il est susceptible de conduire à une forme atrane par liaison transannulaire entre la paire libre de l'atome d'azote en position 6 et le soufre.



Bien connue avec P, Si, Sn, As... ce type de conformation bateau-bateau n'a jamais été décrit dans le cas du soufre. L'analyse à 250 MHz du système de spin des protons de l'enchaînement

$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$

du composé 4 permet de montrer qu'il n'y a qu'un seul type de système ABXY pour les protons

OCH_2 et NCH_2 . Le spectre a été enregistré dans deux solvants: CDCl_3 et C_6D_6 . Les constantes de couplage vicinales sont voisines dans les deux solvants, mais restent très inférieures à la valeur de 9 Hz que l'on doit attendre pour l'une d'entre elles dans le cas d'une forme atrane. Dans ce cas encore, en solution dans CDCl_3 ou C_6H_6 , plusieurs conformations existent en équilibre. Toutefois l'obtention de l'imidosulfite **4** sous la forme d'un solide blanc $T_f = 85\text{--}87^\circ\text{C}$ bien cristallisé suggère que cette forme atrane pourrait bien être la seule à l'état solide.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les séparations chromatographiques (HPLC préparative) ont été réalisées à l'aide d'un chromatographe Miniprep Jobin et Yvon couplé à un spectromètre ultraviolet Beckman DB-G et/ou à un réfractomètre différentiel Waters. Les spectres de masse ont été effectués avec un appareil Riber R-10-10A à 70 eV. L'enregistrement des spectres infrarouge a été réalisé sur des spectromètres IR-20 et IR-9 qui couvrent une région de fréquence de 4000 à 400 cm^{-1} . Des expansions d'échelle permettent d'obtenir une précision de 0,5 cm^{-1} . Les spectres de rmn du proton ont été enregistrés à 90 MHz et 250 MHz sur les spectromètres Perkin-Elmer R-32 et Cameca 250 respectivement. La résonance du carbone 13 a été étudiée en transformée de Fourier sur un appareil Bruker WP-60. Dans tous les cas la référence interne est le TMS; les déplacements chimiques sont exprimés en ppm et les constantes de couplage en hertz.

La purification de SCl_2 et la préparation de la N-(trichloro-2,4,6 phényl) dichlorosulfilmine ont été effectuées selon des méthodes connues.⁹

Préparation des Composés **1** et **2**

Dans un tricol de 500 ml muni d'une arrivée d'argon et d'une ampoule à brome on place 0,0135 mole de diol dissout dans 200 ml d'un mélange éther: CH_2Cl_2 anhydres (90:10) que l'on refroidit à -30°C . On ajoute rapidement 0,0135 mole de dichlorosulfilmine dissoute dans 100 ml d'éther anhydre, puis on additionne goutte à goutte (1 heure) 0,027 mole de triéthylamine anhydre diluée dans 50 ml d'éther anhydre. On laisse en contact une heure, puis on laisse revenir le milieu réactionnel lentement à température ambiante. On filtre le chlorhydrate de triéthylamine formé et les solvants sont évaporés sous pression réduite.

Rendements en produit brut:

1: R = 78%.

2: R = 90% rmn. ^{13}C (CDCl_3).

1: Signaux à 141,6; 131,2; 128,1; 121,9; 62,5 et 25,4 p.p.m.

2: Signaux à 138,6; 135,6; 131,2; 128,2; 127,6; 120,0 et 65,6 p.p.m.

Le composé **1** a été purifié par HPLC préparative en utilisant une colonne de silice et comme éluant un mélange éther:hexane (50:50). On obtient alors des cristaux blancs.

Préparation du composé **3**

Nous avons utilisé la méthode décrite ci-dessus pour obtenir ce composé avec un rendement de 15%, les dimères représentant 70%.

dimères: r.m.n. ^1H (CDCl_3): on observe deux massifs à 3,77 et 4,34 p.p.m.; les protons phényles résonnent à 7,23 p.p.m.

Préparation du composé **4**

Méthode a: A 0,007 mole d'amiétole en solution dans 150 ml d'éther anhydre on ajoute 2,5 ml de triéthylamine anhydre puis on refroidit à 0°C. On ajoute alors, sous agitation et sous courant d'argon, 0,007 mole de dichlorosulfilmine dissoute dans 50 ml d'éther anhydre pendant une heure. On laisse en contact une heure et on filtre le chlorhydrate de triéthylamine formé. L'évaporation du solvant donne un brut de manipulation contenant **4** et son dimère.

Méthode b

1) Préparation du dérivé dilithié de l'amietole: à 0,0136 mole d'amietole dissout dans 150 ml d'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte, sous courant d'argon et à température ambiante, 17 ml d'une solution de butyllithium 1,6 M dans l'hexane. On laisse en contact une demi-heure. On l'utilise tel quel.

2) Condensation avec la dichlorosulfilmine. Dans un tricol de 500 ml muni d'une arrivée d'argon et de deux ampoules à brome, on place 100 ml d'éther anhydre que l'on refroidit à -30°C . On ajoute alors simultanément à l'aide des deux ampoules à brome le dérivé dilithié préparé en solution dans le mélange éther-hexane, et 0,0136 mole de dichlorosulfilmine dissoute dans 150 ml d'éther anhydre. On met en contact une heure et on laisse revenir le milieu réactionnel lentement à température ambiante. On filtre soigneusement le chlorure de lithium formé et les solvants sont évaporés sous pression réduite. On obtient ainsi le brut de manipulation.

4: méthode a, R = 12% méthode b, R = 30%
dimère: méthode a, R = 49% méthode b, R = 32%

4 a été séparé et purifié par HPLC préparative en utilisant une colonne de silice et l'éther comme éluant. On obtient un solide blanc. $T_f = 85\text{--}87^\circ\text{C}$. Sa masse moléculaire a été déterminée par cryométrie dans le benzène.

4 r.m.n. ^1H (CDCl_3): 4 signaux à 2,32 p.p.m. (NCH_3); 2,77 p.p.m. (NCH_2); 4,22 p.p.m. (OCH_2) et 7,24 p.p.m. ($\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2$).

REFERENCES

- H. F. Van Woerden, *Chem. Rev.*, **63**, 557 (1963); J. G. Tillett, *The Stereochemistry of Cyclic Sulphites*, *Quarterly Reports on Sulfur Chemistry*, vol. 2, p. 227 (1967); C. W. Buchanam, C. M. E. Cousineau, et T. C. Mandell, *Canad. J. Chem.*, **56**, 2019 (1978); C. H. Green et D. G. Hellier, *J. Chem. Soc. Perkin Transactions II*, 190 (1975); L. Cazaux, G. Chassaing, et P. Maroni, *Org. Magn. Reson.*, **8**, 461 (1976) et les références citées dans ces articles.
- W. C. Smith, C. W. Tullock, R. D. Smith, et V. A. Engelhard, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 551 (1960).
- L. N. Markovskii, G. S. Fedyuk, et E. S. Levchenko, *Zh. Org. Khim.* **6**, 2426 (1970).

4. A. C. Guimaraes, J. B. Robert, L. Cazaux, C. Picard, et P. Tisnes, *Tet. Lett.*, **21**, 1039 (1980).
5. R. D. Dresden, J. S. Johar, J. Merritt, et C. S. Patterson, *Inorg. Chem.*, **4**, 678 (1965).
6. L. Cazaux, J. D. Bastide, G. Chassaing, et P. Maroni, *Spectrochimica Acta*, **35 A**, 15 (1979).
7. H. R. Buys, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **89**, 1244 (1970).
8. P. Maroni et L. Cazaux, *Compt. rend. Acad. Sci. Ser. C*, **272**, 1660 (1971).
9. E. S. Levchenko et I. E. Sheinkman, *Zh. Obs. Khim.*, **36**, 428 (1966).