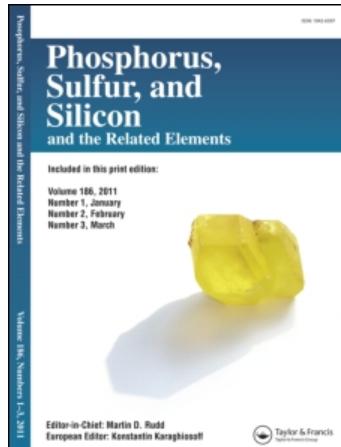


This article was downloaded by:  
On: 30 January 2011  
Access details: Access Details: Free Access  
Publisher Taylor & Francis  
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## 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>

### SYNTHESES A L'AIDE D'HETEROCUMULENES. 2 UNE NOUVELLE FAMILLE D'HETEROCYCLES A SEPT CHAINONS: LES BENZO[f]TRIOXO-2,2,4 DIOXATHIAZEPINES-1,5,2,3

Mir Hedayatullah<sup>ab</sup>; Jean-François Brault<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Organique, CNAM, Paris <sup>b</sup> Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes, Université Paris VII, associé au CNRS, Paris, France

**To cite this Article** Hedayatullah, Mir and Brault, Jean-François(1981) 'SYNTHESES A L'AIDE D'HETEROCUMULENES. 2 UNE NOUVELLE FAMILLE D'HETEROCYCLES A SEPT CHAINONS: LES BENZO[f]TRIOXO-2,2,4 DIOXATHIAZEPINES-1,5,2,3', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 11: 3, 255 — 258

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648108077422

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108077422>

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.

## SYNTHESES A L'AIDE D'HETEROCUMULENES. 2 UNE NOUVELLE FAMILLE D'HETEROCYCLES A SEPT CHAINONS: LES BENZO[f]TRIOXO-2,2,4 DIOXATHIAZEPINES-1,5,2,3

MIR HEDAYATULLAH† et JEAN-FRANCOIS BRAULT

*Laboratoire de Chimie Organique, CNAM, Paris; †nouvelle adresse: Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes, Université Paris VII, associé au CNRS, 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75005 Paris, France*

(Received March 4, 1981; in final form May 5, 1981)

Par action de l'isocyanate de chlorosulfonyl, d'abord à 0° puis à 100°, sur les catéchols (**2**, **3**, **4**), en solution dans le dioxane, nous avons synthétisé une nouvelle famille d'hétérocycles à sept chainons, les benzo[f]trioxo-2,2,4 dioxathiazépines-1,5,2,3.

By reaction of chlorosulfonyl isocyanate, at first at 0° then at 100°, with catechols (**2**, **3**, **4**), we have synthesized a new family of seven-membered heterocycles, the benzo[f]2.2.4-trioxo-1.5.2.3-dioxathiazepins.

Durant ces dernières années, de nombreux travaux ont été consacrés aux aspects les plus variés de la réactivité de l'isocyanate de chlorosulfonyl (**1**) qui est probablement le représentant le plus réactif des isocyanates actuellement connus.<sup>1-3</sup>

Nous avions précédemment effectué l'étude de sa réactivité vis à vis de phénols peu nucléophiles et décrit la synthèse de N-chlorosulfonylcarbamates et amidosulfates polyhalogénés.<sup>4</sup>

A notre connaissance, son action sur les orthodiphénols n'a fait l'objet d'aucune étude.

Dans la présente Note nous rapportons précisément les résultats de son action sur des catéchols comme le dihydroxy-1,2 benzène (**2**), le méthyl-4 dihydroxy-1,2 benzène (**3**) et le *tert*-butyl-4 dihydroxy-1,2 benzène (**4**) conduisant à une nouvelle famille d'hétérocycles à sept chainons.

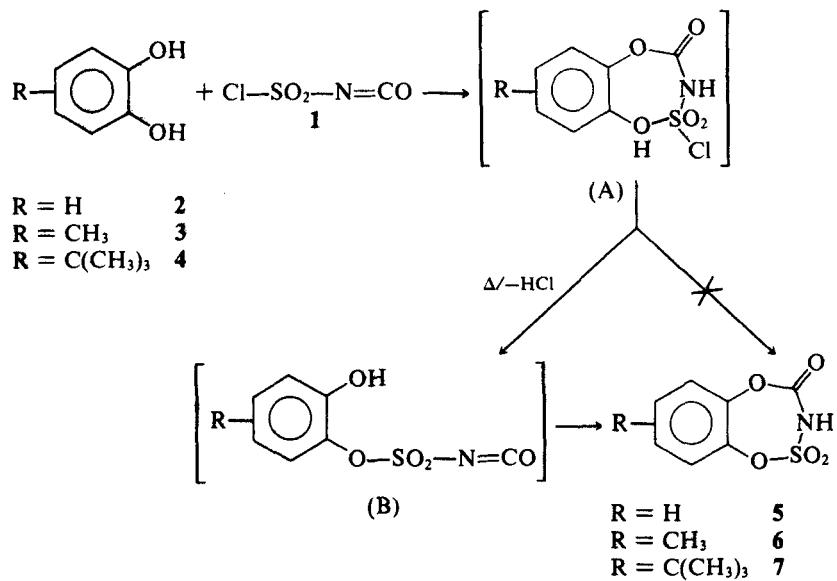
En effet, nous avons observé que l'action de l'hétérocumulène (**1**) sur les diphénols (**2-4**), d'abord à 0° dans l'éther puis dans le dioxane vers 100°, fournit les benzo[f]trioxo-2,2,4 dioxathiazépines-1,5,2,3 (**5-7**) avec des rendements respectifs de 95, 70 et 40%.

Il se forme dans un premier temps, les carbamates N-chlorosulfonylés (**A**) qui, par chauffage ultérieur et perte d'acide chlorhydrique, conduisent, dans un deuxième temps, aux hétérocycles (**5-7**).

En ce qui concerne le mécanisme de formation de ces hétérocycles, on peut remarquer que dans les composés (**A**) formés dans la première étape de la réaction, l'attaque nucléophile du groupe chlorosulfonyl par l'hydroxyle du noyau n'est pas favorisée en raison de la présence de l'atome d'azote de l'enchainement amidique. En revanche, la thermolyse de (**A**) en isocyanate d'aroxysulfonyle orthohydroxylé (**B**) suivie de cyclisation intramoléculaire apparaît nettement plus vraisemblable.

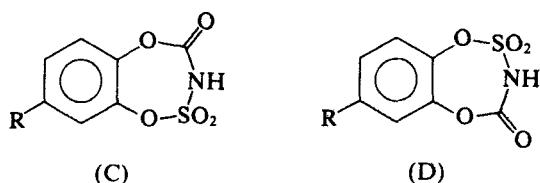
Il est important de noter que, compte tenu de la première étape de l'addition des orthodiphénols sur l'isocyanate de chlorosulfonyl, dans le cas des catéchols (**6**) et

### SCHÉMA I



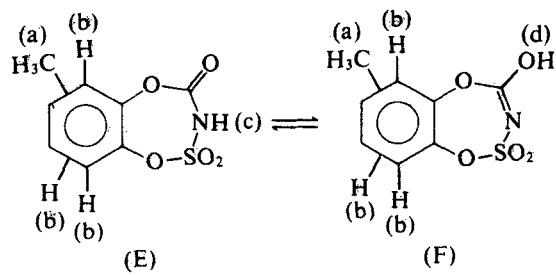
(7) renfermant un substituant électrodonneur en position 4, les hétérocycles obtenus peuvent correspondre aux structures (C) ou (D). Mais l'hydroxyle situé en para du groupe alkyle étant plus nucléophile que l'hydroxyle situé en méta, c'est la structure (C) qui paraît la plus probable.

## SCHÉMA II



L'étude en RMN des hétérocycles (**5-7**) nous a permis de mettre en évidence une tautométrie classique de type céto-énolique. Ainsi par exemple, le spectre du composé (**6**) examiné en solution dans le diméthylsulfoxyde hexadeutéré, montre deux

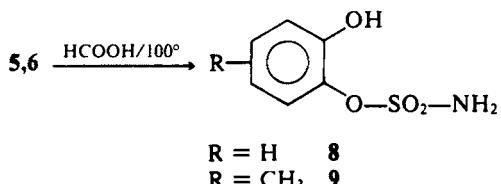
### SCHÉMA III



séries de signaux larges, vers 7,66 ppm (proton porté par l'atome d'azote correspondant à la forme E) et vers 10,2 ppm (proton porté par l'atome d'oxygène correspondant à la forme F).

Nous avons enfin observé que les composés (**5** et **6**), par chauffage avec l'acide formique, conduisent aux produits d'ouverture du cycle, à savoir, les amidosulfates (ou sulfamates) d'aryle ortho-hydroxylés (**8** et **9**).

#### SCHÉMA IV



#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été réalisés au moyen d'un appareil Varian A 60 à 60 MHz. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au TMS comme référence interne. Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 457. Les spectres de masse ont été réalisés sur un appareil AEI MS 30. Les points de fusion ont été pris au banc chauffant Kofler.

#### *Mode opératoire général de synthèse des composés (5-7)*

On ajoute en 15 minutes, à 0°, sous agitation, 10 mmol d'isocyanate de chlorosulfonyle dissous dans 30 ml d'éther anhydre, à une solution de 10 mmol de catéchols (**2-4**) dans 30 ml du même solvant. On laisse revenir à la température ambiante puis on évacue le solvant sous vide. On reprend le résidu avec 70 ml de dioxane que l'on chauffe à reflux pendant 10 heures. On note un important dégagement d'acide chlorhydrique. Après avoir éliminé le solvant sous vide, on recristallise le résidu dans un solvant approprié.

#### *Benzolo[*f*]trioxo-2,2,4 dioxathiazépine-1,5,2,3 (5)*

F = 280° (dioxane), rendement = 95%. Calculé pour C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>5</sub>S: C 39,10; H 2,34; N 6,52. Trouvé % C 39,07; H 3,09; N 6,49.

IR (KBr):  $\nu$  NH: 3300 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$  C=O: 1745 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$  SO<sub>2</sub>: 1395 et 1160 cm<sup>-1</sup>.

Spectre de masse:  $M^+$  = 215.

#### *Méthylbenzo[*f*]trioxo-2,2,4 dioxathiazépine-1,5,2,3 (6)*

F = 217° (acetonitrile), rendement = 70%. Calculé pour C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>5</sub>S: C 41,96; H 3,08; N 6,12. Trouvé % C 41,73; H 3,09; N 6,09.

IR (KBr):  $\nu$  NH: 3300 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$  C=O: 1780 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$  SO<sub>2</sub>: 1400 et 1170 cm<sup>-1</sup>.

Spectre de masse:  $M^+$  = 229.

RMN (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  ppm: H<sub>a</sub>: 2,23 (s, 3H); H<sub>b</sub>: 6,95 (m, 3H); H<sub>c</sub>: 7,66 (s, 0,55H); H<sub>d</sub>: 10,2 (s, 0,45H).

#### *Tert-butylbenzo[*f*]trioxo-2,2,4 dioxathiazépine-1,5,2,3 (7)*

F = 140° (benzène), rendement 40%. Calculé pour C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>5</sub>S: C 48,75; H 4,84; N 5,17. Trouvé % C 48,43; H 4,86; N 5,19.

IR (KBr):  $\nu$  NH: 3300 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$  C=O: 1780 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$  SO<sub>2</sub>: 1400 et 1160 cm<sup>-1</sup>.

Spectre de masse:  $M^+$  = 271.

*Amidosulfate d'hydroxy-2 phényle (8)*

Une suspension de 2 g de (5) dans un mélange de 10 ml de dioxane et 10 ml d'acide formique pur est chauffée à ébullition jusqu'à disparition complète du solide (15 minutes). On évacue le solvant sous vide et reprend le résidu à l'éther. Le filtrat est évaporé sous vide et le résidu est recristallisé dans un mélange nitrométhane-benzène.  $F = 139^\circ$ , rendement = 80%. Calculé pour  $C_6H_7NO_4S$ : C 38,09; H 3,70; N 7,41. Trouvé % C 38,06; H 3,45; N 7,46.

IR (KBr):  $\nu$  OH:  $3340\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu$  NH<sub>2</sub>:  $3200\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu$  SO<sub>2</sub>: 1365 et  $1185\text{ cm}^{-1}$ .

Spectre de masse:  $M^+ = 189$ .

*Amidosulfate d'hydroxy-2 crésyle (9)*

Une suspension de 1 g de (6) dans 15 ml d'acide formique est portée à reflux jusqu'à disparition complète du solide (15 minutes). Le résidu d'évaporation est repris à l'eau et extrait à l'éther. La solution éthérée est séchée sur sulfate de sodium et évaporée à sec. On obtient une huile qui se solidifie par trituration dans l'éther de pétrole. Le solide est essoré et recristallisé dans l'acetonitrile.  $F = 145^\circ$ , rendement = 70%. Calculé pour  $C_7H_9NO_4S$ : C 41,41; H 4,47; N 6,90. Trouvé % C 41,47; H 4,57; N 6,84.

IR (KBr):  $\nu$  OH:  $3340\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu$  NH<sub>2</sub>:  $3210\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu$  SO<sub>2</sub>: 1360 et  $1190\text{ cm}^{-1}$ .

Spectre de masse:  $M^+ = 203$ .

## BIBLIOGRAPHIE

1. R. Graf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **7**, 172 (1968) et les références citées.  
W. A. Szabo, *Aldrichimica Acta*, **10**, 23 (1977); *C.A.*, **87**, 151152 (1977).
2. G. Lohaus, *Chem. Ber.*, **105**, 2791 (1972).  
R. Lattrel et G. Lohaus, *Ibid.*, **105**, 2800 (1972).
3. J. K. Rasmussen et A. Hassner, *Chem. Rev.*, **76**, 389 (1976).
4. M. Hedayatullah et J. F. Brault, *C. R. Acad. Sci., Série C*, **285**, 153 (1977).