

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>

SYNTHÈSES A L'AIDE D'HÉTÉROCUMULÈNES. 4

Mir Hedayatullah^a; Jean Claude Hugueny^a

^a 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) 'SYNTHÈSES A L'AIDE D'HÉTÉROCUMULÈNES. 4', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 19: 2, 167 — 172

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648408077576

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648408077576>

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.

SYNTHÈSES A L'AIDE D'HÉTÉROCUMULÈNES. 4[†] Action L'Isocyanate De Chlorosulfonyle Sur les Phénols Encombrés

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 September 1, 1983; in final form October 24, 1983)

The synthesis of the *N*-chlorosulfonylcarbamates derived from seven hindered phenols is described, as well as their hydrolysis giving a high yield of the corresponding simple carbamates, the selective substitution of their chlorine atom by the anilino radical (with formation of a new family of *N*-substituted carbamates) and their thermolysis which takes places differently depending on the starting phenol substituents and hence on the sensitivity of the latter to oxidation.

On décrit la synthèse des *N*-chlorosulfonylcarbamates dérivés de sept phénols encombrés, leur hydrolyse ménagée conduisant avec de hauts rendements aux carbamates simples correspondants, la substitution sélective de leur atome de chlore par le reste anilino avec formation d'une nouvelle famille de carbamates *N*-substitués et enfin, leur thermolyse dont le déroulement varie en fonction de la nature des substituants des phénols dont ils dérivent et par conséquent, en fonction de la sensibilité de ces derniers à l'oxydation.

Nous avons déjà consacré plusieurs publications à l'étude de la réactivité de l'isocyanate de chlorosulfonyle^{1,2,5} (**1**) dont on connaît l'intérêt synthétique sans cesse croissant.^{4,7,8}

Dans le présent article, nous rapportons l'étude d'un nouvel aspect de sa réactivité, en l'occurrence, son action sur les phénols polysubstitués par des groupements électrodonneurs à encombrement stérique croissant, à savoir, le 2,6-diméthylphénol (**2a**), le 2,6-diméthoxyphénol (**2b**), le 2,6-diisopropylphénol (**2c**), le 2-tertiobutyl 6-méthylphénol (**2d**), le 2,6-ditertiobutylphénol (**2e**), le 2,6-ditertiobutyl 4-méthylphénol (**2f**) et le 2,4,6-tritertiobutylphénol (**2g**).

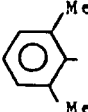
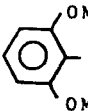
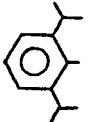
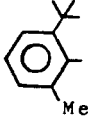
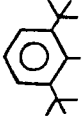
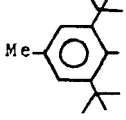
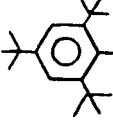
En ce qui concerne l'action de l'isocyanate de chlorosulfonyle sur les phénols en général, il est actuellement établi qu'à basse température, c'est d'abord la fonction isocyanate qui réagit avec le nucléophile pour fournir des carbamates chlorosulfonylés que l'on peut isoler dans la plupart des cas, puis au dessus de 100°, ces derniers perdent une molécule de HCl en conduisant aux isocyanates d'aroxy-sulfonyle.³⁻⁵

Dans le cas des phénols encombrés (**2a-g**), nous avons tout d'abord observé qu'en opérant à -10°, dans l'éther éthylique anhydre, l'action de (**1**) fournit effectivement les *N*-chlorosulfonylcarbamates correspondants (**3a-g**) qui constituent des intermédiaires précieux dans la synthèse des carbamates non substitués sur l'azote. En effet,

[†] Partie 3: référence 1.

*A qui toute correspondance doit être adressée.

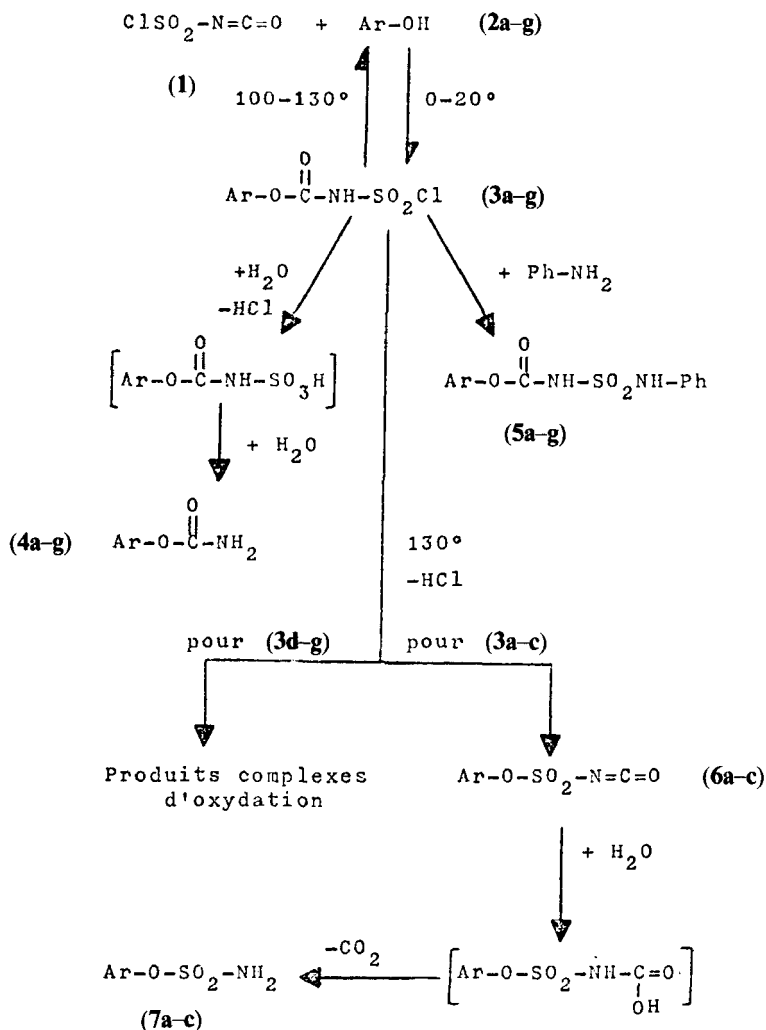
TABLEAU I

Ar	Composé N° (rendement %)				
	3a (92)	4a (95)	5a (78)	6a (*)	7a (78)
	3b (89)	4b (94)	5b (84)	6b (*)	7b (80)
	3c (90)	4c (90)	5c (88)	6c (*)	7c (70)
	3d (90)	4d (96)	—	—	—
	3e (84)	4e (92)	5e (85)	—	—
	3f (92)	4f (93)	5f (88)	—	—
	3g (90)	4g (95)	5g (85)	—	—

*Composés obtenus par thermolyse de (3a-c) selon le mode opératoire de la page 170. A cause de leur grande sensibilité aux traces d'humidité, ils ont été transformés directement en sulfamates (7a-c), sans être isolés. Les rendements en (6a-c) sont au moins égaux à ceux de leurs produits d'hydrolyse (7a-c).

les composés (3a-g) (Tableau I), soumis à une réaction d'hydrolyse ménagée, conduisent rapidement aux carbamates d'aryle encombrés (4a-g) que nous avons consignés dans le même tableau.

Compte tenu d'une part de l'importance industrielle des carbamates comme agents pesticides,⁶ et d'autre part, de la difficulté d'accès à certains d'entre eux, cette méthode constitue, tant par sa simplicité que par ses hauts rendements, un mode de synthèse très intéressant des carbamates polysubstitués sur le noyau.



SCHEME 1

Nous avons ensuite noté que l'action de nucléophiles comme l'aniline sur les *N*-chlorosulfonylcarbammates (3a-g), en solution dans l'éther anhydre, permet la substitution sélective de l'atome de chlore avec formation d'une nouvelle famille de carbammates *N*-substitués (5a-g) renfermant l'enchaînement —O—CO—NH—SO₂— d'intérêt biologique notamment comme bactéricides et fongicides.⁹ Par ailleurs, grâce à leur hydrogène amidique fortement acide, les composés de ce type sont susceptibles de former des sels alcalins stables et hydrosolubles. Ces carbammates sont consignés dans le tableau.

Quant à la thermolyse des *N*-chlorosulfonylcarbammates, il faut signaler que si dans le cas de ceux dérivant de phénols ordinaires et peu oxydables, elle conduit effectivement aux isocyanates d'aroxysulfonyle correspondants,^{3,5,7,8} il n'en est pas toujours de même lorsqu'ils sont obtenus au départ de phénols porteurs de sub-

stituants électrodonneurs et donc sensibles à l'oxydation.¹⁰ En effet, nous avons observé que les isocyanates d'aroxysulfonyle (**6a-c**) dérivés respectivement des phénols (**2a-c**), se forment à peu près dans les mêmes conditions que l'isocyanate de phénoxysulfonyle simple.^{1,3} En revanche, dans le cas des phénols tertibutylés (**2d-g**), très sensibles à l'oxydation,¹⁰ la thermolyse des carbamates chlorosulfonylés correspondants conduit à des produits d'oxydation de structures quinoniques sans qu'on puisse détecter aucune trace d'isocyanate d'aroxysulfonyle. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'addition des phénols sur l'isocyanate de chlorosulfonyle étant réversible, celui-ci, à la température de la thermolyse, se comporte comme un agent oxydant au même titre que le chlorure de sulfuryle. Nous avons d'ailleurs vérifié que l'action directe de (**1**) sur les phénols (**2d-g**), vers 130° conduit aux mêmes produits d'oxydation complexes que ceux formés lors de la thermolyse des carbamates chlorosulfonylés correspondants.

Enfin, nous avons constaté que l'addition d'une molécule d'eau sur les hétérocumulènes (**6a-c**) que nous n'avons pas isolés, aboutit à la formation des sulfamates simples correspondants (**7a-c**) avec de bons rendements. Cette réaction qui s'effectue aux environs de 0° dans le cas des isocyanates d'aroxysulfonyle polyhalogénés,⁵ a une cinétique plus lente dans le cas des isocyanates renfermant des substituants électrodonneurs et, de ce fait, doit être conduite vers 30°.

PARTIE EXPERIMENTALE

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

Mode opératoire général pour la synthèse des N-chlorosulfonylcarbamates d'aryle encombrés (3a-g). A une solution de 0.2 mol d'isocyanate de chlorosulfonyle (**1**) dans 60 ml d'éther anhydre, agitée sous atmosphère d'argon et refroidie à -10°, on ajoute goutte à goutte, une solution de 0.2 mol de phénols encombrés (**2a-g**) dans 60 ml du même solvant. A la fin de l'addition, on laisse revenir à la température ambiante à laquelle on poursuit l'agitation pendant 30 minutes. Le solvant est ensuite évacué sous vide et le résidu est recristallisé dans un solvant approprié. Afin d'éviter un début de thermolyse, il est important de ne pas chauffer au dessus de 70°.

N-Chlorosulfonylcarbamate de 2,6-diméthylphényle (3a). F = 110° (pentane), rendement 92%. Ce produit est relativement instable et doit être conservé au réfrigérateur. Calculé % pour C₉H₁₀ClNO₄S: C 40.99; H 3.82; N 5.31. Trouvé % C 41.12; H 3.98; N 5.53. IR (KBr) ν cm⁻¹: 1750 (CO); 1170 et 1380 (SO₂).

N-Chlorosulfonylcarbamate de 2,6-diméthoxyphényle (3b). F = 96° (CCl₄), rendement 89%. Ce produit commence à se décomposer rapidement à la température ambiante et doit être conservé à basse température. Calculé % pour C₉H₁₀ClNO₆S: C 36.56; H 3.41; N 4.74. Trouvé % C 36.02; H 3.34; N 4.87. IR (KBr) ν cm⁻¹: 1745 (CO); 1170 et 1385 (SO₂).

N-Chlorosulfonylcarbamate de 2,6-diisopropylphényle (3c). F = 106° (CCl₄), rendement 90%. Produit instable à la température ambiante, il doit être conservé vers 0°. Calculé % pour C₁₃H₁₈ClNO₄S: C 48.82; H 5.67; N 4.38. Trouvé % C 48.73; H 5.81; N 4.72. IR (KBr) ν cm⁻¹: 1750 (CO); 1180 et 1390 (SO₂).

N-Chlorosulfonylcarbamate de 2-tertiobutyl 6-méthylphényle (3d). F = 148° (chlorobenzène), rendement 90%. Ce produit est stable à la température ambiante. Calculé % pour C₁₂H₁₆ClNO₄S: C 47.10; H 5.23; N 4.58. Trouvé % C 47.02; H 5.37; N 4.31. IR (KBr) ν cm⁻¹: 1750 (CO); 1180 et 1390 (SO₂).

N-Chlorosulfonylcarbamate de 2,6-di-tertiobutylphényle (3e). F = 128° (pentane), rendement 84%. Ce produit est stable à la température ambiante. Calculé % pour C₁₅H₂₂ClNO₄S: C 51.79; H 6.37; N 4.03. Trouvé % C 51.74; H 6.40; N 3.93. IR (KBr) ν cm⁻¹: 1760 (CO); 1160 et 1380 (SO₂).

N-Chlorosulfonylcarbamate de 2,6-ditertiobutyl 6-méthylphényle (**3f**). $F = 133^\circ$ (pentane), rendement 92%. Ce produit est stable à la température ambiante. Calculé % pour $C_{16}H_{24}ClNO_4S$: C 53.10; H 6.68; N 3.87. Trouvé % C 52.85; H 6.48; N 3.47. IR (KBr) ν cm^{-1} : 1750 (CO); 1170 et 1380 (SO_2).

N-Chlorosulfonylcarbamate de 2,4,6-tritertiobutylphényle (**3g**). $F = 145^\circ$ (pentane), rendement 90%. Ce produit est à la température ambiante pendant plusieurs mois. Calculé % pour $C_{19}H_{30}ClNO_4S$: C 56.49; H 7.49; N 3.47. Trouvé % C 56.22; H 7.53; N 3.61. IR (KBr) ν cm^{-1} : 1750 (CO); 1160 et 1380 (SO_2).

Mode opératoire général pour la préparation des carbamates d'aryle encombrés (4a-g). A une solution de 10 mmol de *N*-chlorosulfonylcarbamate (**3a-g**) dans 20 ml d'éther éthylique, on ajoute 10 ml d'eau puis on agite fortement les deux phases pendant 30 minutes. On décante, extrait la phase aqueuse à l'éther (2×10 ml), joint les phases organiques que l'on neutralise avec une solution de bicarbonate de potassium à 10%. On lave ensuite la phase étherée à l'eau jusqu'à neutralité, sèche sur sulfate de sodium et évacue le solvant sous vide. On obtient un résidu blanc que l'on recristallise dans un solvant approprié.

Carbamate de 2,6-diméthylphényle (4a). $F = 188^\circ$ (éthanol), rendement 95%. Calculé % pour $C_9H_{11}NO_2$: C 65.44; H 6.71; N 8.48. Trouvé % C 65.67; H 6.94; N 8.89. IR (KBr) ν cm^{-1} : 1720 (CO); 3295 et 3420 (NH_2).

Carbamate de 2,6-diméthoxyphényle (4b). $F = 158^\circ$ (chloroforme/cyclohexane, 6/4), rendement 94%. Calculé % pour $C_9H_{11}NO_4$: C 54.82; H 5.58; N 7.11. Trouvé % C 54.99; H 5.38; N 7.34. IR (KBr) ν cm^{-1} : 1720 (CO); 3290 et 3425 (NH_2).

Carbamate de 2,6-diisopropylphényle (4c). $F = 144^\circ$ (éthanol), rendement 90%. Calculé % pour $C_{13}H_{19}NO_2$: C 70.56; H 8.85; N 6.40. Trouvé % C 70.63; H 8.45; N 6.33. IR (KBr) ν cm^{-1} : 1720 (CO); 3295 et 3420 (NH_2).

Carbamate de 2-tertiobutyl 6-méthylphényle (4d). $F = 146^\circ$ (éthanol), rendement 96%. Calculé % pour $C_{12}H_{17}NO_2$: C 72.25; H 8.20; N 6.76. Trouvé % C 69.64; H 7.92; N 7.05. IR (KBr) ν cm^{-1} : 1720 (CO); 3295 et 3420 (NH_2).

Carbamate de 2,6-ditertiobutylphényle (4e). $F = 160^\circ$ (éthanol), rendement 93%. Calculé % pour $C_{15}H_{23}NO_2$: C 72.25; H 9.30; N 5.62. Trouvé % C 71.93; H 9.38; N 6.08. IR (KBr) ν cm^{-1} : 1715 (CO); 3290 et 3415 (NH_2).

Carbamate de 2,6-ditertiobutyl 4-méthylphényle (4f). $F = 140^\circ$ (éthanol), rendement 93%. Calculé % pour $C_{16}H_{25}NO_2$: C 72.97; H 9.57; N 5.32. Trouvé % C 72.99; H 9.40; N 5.51. IR (KBr) ν cm^{-1} : 1720 (CO); 3290 et 3420 (NH_2).

Carbamate de 2,4,6-tritertiobutylphényle (4g). $F > 260^\circ$ (éthanol), rendement 95%. Calculé % pour $C_{19}H_{31}NO_2$: C 74.71; H 10.23; N 4.59. Trouvé % C 74.54; H 10.38; N 4.70. IR (KBr) ν cm^{-1} : 1720 (CO); 3290 et 3420 (NH_2).

Action de l'aniline sur les N-chlorosulfonylcarbamates (3a-g). A une solution de 30 mmol d'aniline dans 20 ml d'éther anhydre, agitée et refroidie à -30° , on ajoute goutte à goutte, en 30 minutes, une solution de 10 mmol de (**3a-g**). On laisse revenir à la température ambiante puis on évacue le solvant et l'excès d'aniline sous vide. Le résidu est traité avec une solution d'acide chlorhydrique puis repris à l'éther. La phase étherée est lavée à l'eau jusqu'à neutralité et séchée sur sulfate de magnésium. Après évacuation du solvant, le résidu est recristallisé dans un solvant approprié.

N-(Anilinosulfonyl) carbamate de 2,6-diméthylphényle (**5a**). $F = 134^\circ$ (chloroforme), rendement 78%. Calculé % pour $C_{15}H_{16}N_2O_4S$: C 56.25; H 5.00; N 8.75. Trouvé % C 56.52; H 5.37; N 8.76. IR (KBr) ν cm^{-1} : 1735 (CO); 1180 et 1385 (SO_2).

N-(Anilinosulfonyl) carbamate de 2,6-diméthoxyphényle (**5b**). $F = 192^\circ$ (éthanol), rendement 84%. Calculé % pour $C_{15}H_{16}N_2O_6S$: C 51.14; H 4.55; N 7.95. Trouvé % C 50.98; H 4.58; N 8.05. IR (KBr) ν cm^{-1} : 1735 (CO); 1170 et 1390 (SO_2).

N-(Anilinosulfonyl) carbamate de 2,6-diisopropylphényle (**5c**). $F = 176^\circ$ (éthanol), rendement 88%. Calculé % pour $C_{19}H_{24}N_2O_4S$: C 60.44; H 6.38; N 7.45. Trouvé % C 60.33; H 6.49; N 7.80. IR (KBr) ν cm^{-1} : 1735 (CO); 1170 et 1390 (SO_2).

N-(Anilinosulfonyl) carbamate de 2,6-ditertiobutylphényle (**5e**). $F = 128^\circ$ (éthanol), rendement 85%. Calculé % pour $C_{21}H_{28}N_2O_4S$: C 62.35; H 6.98; N 6.92. Trouvé % C 62.73; H 7.21; N 7.09. IR (KBr) ν cm^{-1} : 1735 (CO); 1170 et 1390 (SO_2).

N-(Anilinosulfonyl) carbamate de 2,6-ditertiobutyl-4-méthylphényle (**5f**). $F = 225^\circ$ (éthanol), rendement 88%. Calculé % pour $C_{22}H_{30}N_2O_4S$: C 63.13; H 7.22; N 6.69. Trouvé % C 63.09; H 7.31; N 6.87. IR (KBr) ν cm^{-1} : 1735 (CO); 1170 et 1395 (SO_2).

N-(Anilinosulfonyl) carbamate de 2,4,6-tritertiobutylphényle (**5g**). $F = 228^\circ$ (éthanol), rendement 85%. Calculé % pour $C_{25}H_{36}N_2O_4S$: C 65.19; H 7.88; N 6.08. Trouvé % C 65.41; H 7.99; N 5.82. IR (KBr) ν cm^{-1} : 1735 (CO); 1170 et 1390 (SO_2).

Thermolyse des N-chlorosulfonylcarbamates encombrés, synthèse de (6a-c). Une solution de 50 mmol de *N*-chlorosulfonylcarbamates (**3a-g**) dans 50 ml de chlorobenzène anhydre est chauffée au reflux pendant 12 heures, sous atmosphère d'argon. Dès le début du chauffage, on observe un important dégagement de gaz chlorhydrique qui s'atténue peu à peu pour disparaître au bout de quelques heures. On évacue alors le solvant sous vide; dans le cas des composés (**3a-c**), les résidus incolores obtenus sont identifiés comme étant les isocyanates d'aroxysulfonyl correspondants (**6a-c**) puis transformés en sulfamates (**7a-c**). Dans le cas des composés (**3d-g**), les résidus obtenus sont fortement colorés en rouge et correspondent à des mélanges complexes de produits d'oxydation et de chloration des phénols dont ils dérivent.

Sulfamates d'aryle encombrés (7a-c). A une solution de 10 mmol d'isocyanate d'aroxysulfonyl (**6a-c**) dans 30 ml de dichlorométhane, on ajoute 20 ml d'eau et on chauffe ce mélange au reflux pendant une heure sous bonne agitation. On décante, sèche la phase organique et évacue le solvant sous vide. On obtient un résidu blanc que l'on recristallise dans un solvant approprié.

Sulfamate de 2,6-diméthylphényle (7a). $F = 114^\circ$ (éthanol), rendement 78%. Calculé % pour $C_8H_{11}NO_3S$: C 47.75; H 5.51; N 6.96. Trouvé % C 47.63; H 5.59; N 6.87. IR (KBr) ν cm^{-1} : 1170 et 1370 (SO_2); 3280 et 3390 (NH_2).

Sulfamate de 2,6-diméthoxyphényle (7b). $F = 130^\circ$ (éthanol), rendement 80%. Calculé pour $C_8H_{11}NO_5S$: C 41.20; H 4.75; N 6.01. Trouvé % C 40.90; H 4.96; N 6.20. IR (KBr) ν cm^{-1} : 1180 et 1370 (SO_2); 3280 et 3375 (NH_2).

Sulfamate de 2,6-diisopropylphényle (7c). $F = 114^\circ$ (éthanol à 80%), rendement 70%. Calculé % pour $C_{12}H_{19}NO_3S$: C 56.03; H 7.39; N 5.45. Trouvé % C 55.73; H 7.79; N 5.52. IR (KBr) ν cm^{-1} : 1170 et 1360 (SO_2); 3280 et 3370 (NH_2).

BIBLIOGRAPHIE

1. M. Hedayatullah et J. F. Brault, *Phosphorus and Sulfur*, **11**, 303 (1981).
2. M. Hedayatullah et J. F. Brault, *Phosphorus and Sulfur*, **11**, 255 (1981).
3. G. Lohaus, *Chem. Ber.*, **105**, 2791 (1972).
4. J. K. Rasmussen et A. Hassner, *Chem. Rev.*, **76**, 389 (1976).
5. M. Hedayatullah et J. F. Brault, *C. R. Acad. Sci., série C*, **285**, 153 (1977).
6. R. J. Kuhr et H. W. Dorrough, "Carbamate Insecticides: Chemistry, Biochemistry and Toxicology," CRC Press: Cleveland OH, 1976.
7. R. Graf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **7**, 172 (1968).
8. W. A. Szabo, *Aldrichimica Acta*, **10**, 23 (1977).
9. I. Chiyomaru, E. Ishihara et K. Takita, *Japan. Kokai* 7594, 129 (1975); *Chem. Abstr.*, **84**, 1223w (1976).
10. M. L. Mihailovic et Z. Cekovic, in Saul Patai: "The Chemistry of the Hydroxyl Group," Chapter 10, pp. 505-592, Interscience, 1971.