

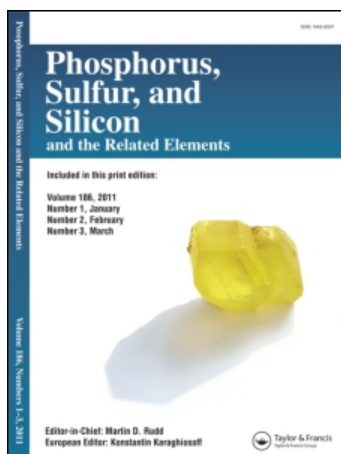
This article was downloaded by:

On: 28 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>

Synthese de Sulfamates N-Acyles

Ali Akrmia; Mohamed Beji^a; Ahmed Baklouti^a

^a Faculté des Sciences de Tunis, Tunis, Tunisia

Online publication date: 27 October 2010

To cite this Article Akrmia, Ali, Beji, Mohamed and Baklouti, Ahmed (2003) 'Synthese de Sulfamates N-Acyles', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 178: 1, 83 – 88

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500307774

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500307774>

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.

SYNTHESE DE SULFAMATES N-ACYLES

Ali Akrmî, Mohamed Beji, et Ahmed Baklouti
Faculté des Sciences de Tunis, Tunis, Tunisia

(Received January 29, 2002; accepted July 4, 2002)

The action of alkyl and arylmagnesium bromides on alkoxy and aroxy-sulfonyl isocyanates gave the corresponding N-acylsulfamates. The reaction takes place in ether at room temperature.

A température ordinaire, les bromures d'alkyle et d'arylmagnésium s'additionnent sur les isocyanates α -sulfonylés dans l'éther anhydre pour fournir avec de bons rendements les sulfamates N-acylés correspondants.

Keywords: Alkoxy and aroxysulfonyl isocyanates; alkyl and arylmagnesium bromides; N-acylsulfamates

INTRODUCTION

Dans le cadre de travaux relatifs à l'étude de la réactivité des isocyanates d'alkoxy et d'aroxysulfonyl, utilisés comme produits de départ dans la synthèse de composés ayant des applications dans le domaine pharmaceutique,^{1–3} nous avons rapporté l'action sur ces isocyanates, d'alcools adamantylés,⁴ de dipôles-1,3,⁵ ainsi que de composés fluorés à hydrogène mobile comme les alcools, les thiols et les amines.^{6–8}

Dans le présent travail, nous décrivons l'action, sur les isocyanates d'alkoxy et d'aroxysulfonyl **1a–e**, de trois bromures d'alkyle et d'arylmagnésium: le bromure de propylmagnésium **2**, le bromure de décylmagnésium **3** et le bromure de phénylmagnésium **4**. Ces trois organométalliques s'additionnent à la température ambiante sur les isocyanates **1a–e** dans l'éther anhydre pour conduire, après hydrolyse acide, aux sulfamates N-acylés correspondants **5a–e**, **6a–e** et **7a–e**, difficilement accessibles par d'autres méthodes.

Address correspondence to Ahmed Baklouti, Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Faculté des Sciences des Tunis, Tunis 1060, Tunisia.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les additions des halogénures d'alkyle et d'arylmagnésium sur les isocyanates simples du type $R-N=C=O$ ont fait l'objet de quelques publications,⁹⁻¹² elles sont difficiles et se déroulent généralement en présence d'un catalyseur.¹³ Dans le cas des isocyanates α -sulfonylés plus réactifs, nous avons remarqué que les additions des trois organomagnésiens **2**, **3** et **4** étaient pratiquement instantanées en absence de catalyseur: les sulfamates N-acylés **5a-e**, **6a-e** et **7a-e**, sont obtenus après hydrolyse des intermédiaires, avec des rendements satisfaisants (Schéma 1).

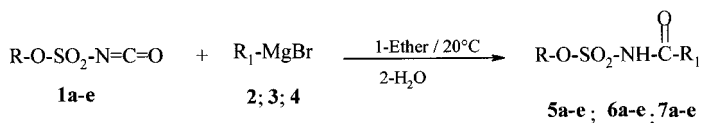


SCHÉMA 1

a	b	c	d	e	2	3	4
R =					R ₁ =		
				CCl_3-CH_2-	$CH_3-CH_2-CH_2-$	$CH_3(CH_2)_8CH_2-$	

Quelque soit la nature de l'organomagnésien, la réaction d'addition peut être considérée comme achevée au bout de dix minutes. De plus, à partir d'un isocyanate d'aroxysulfonyle de départ, les rendements des additions des trois organomagnésiens **2**, **3** et **4** restent voisins quelque soit la nature du groupement R, aromatique ou aliphatique (Tableau I).

Il est à signaler que les essais d'acylation directe des sulfamates d'aryle et d'alkyle ($R-O-SO_2-NH_2$) notamment en catalyse par transfert de phase n'ont pas abouti. En effet, nous avons remarqué que l'action du chlorure de benzoyle sur ces sulfamates en catalyse liquide-liquide ou solide-liquide conduit exclusivement aux esters correspondant suite à une réaction de O-acylation (Schéma 2).

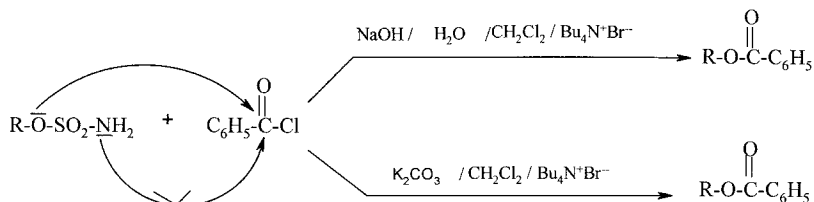


SCHÉMA 2

TABLEAU I Produits Obtenus Par Action Des Organomagnésiens **2**, **3**, et **4** sur les Isocyanates **1a–e**

Isocyanates	Organomagnésiens	Produits obtenus	Rdt (%)
1a	2	5a	74
	3	6a	80
	4	7a	64
1b	2	5b	83
	3	6b	75
	4	7b	82
1c	2	5c	78
	3	6c	82
	4	7c	71
1d	2	5d	65
	3	6d	66
	4	7d	53
1e	2	5e	59
	3	6e	51
	4	7e	58

Il semble donc que l'action d'un organomagnésien permettant l'obtention de sulfamates N-acylés, représente une voie indirecte mais intéressante pour accéder à ces produits

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN ont été réalisés sur un appareil Bruker AC 300, fonctionnant à 300 MHz pour ^1H . Le TMS a été utilisé comme référence interne pour ^1H . Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 681. Les spectres de masse haute résolution sont obtenus à partir d'un appareil Finnigan MAT SBE en mode ionisation chimique négative. Les masses trouvées et calculées correspondent à celles des ions $(\text{M} - \text{H})^-$. Les écarts entre les masses trouvées et calculées varient entre $\Delta\text{mmu} = 3$ pour **5c** et $\Delta\text{mmu} = 92$ pour **6d**.

Les isocyanates d'alcoxy et d'aroxysulfonyl **1a–e** ont été préparés par action des phénols et des alcools correspondants sur l'isocyanate de chlorosulfonyl.^{14,15}

Synthèse Des Sulfamates N-Acylés **5a–e**, **6a–e** et **7a–e**

A 0.1 mmol de magnésium en copeaux dans 7 ml d'éther anhydre, on ajoute lentement, sous agitation et sous atmosphère d'azote, 0.1 mmol de bromure d'alkyle ou d'aryle dans 10 ml du même solvant. L'agitation est maintenue après l'addition pendant 10 min. Après refroidissement

du mélange réactionnel à 0°C, on ajoute goutte à goutte 0.1 mmol d'isocyanate dissous dans 10 ml d'éther anhydre. La réaction est pratiquement instantanée; on hydrolyse le sel formé puis on lave la phase étherée avec une solution d'acide chlorhydrique diluée. La phase étherée est ensuite séchée sur sulfate de sodium, on chasse le solvant sous vide et on recristallise le résidu dans le cyclohexane.

N-Butanoyl Sulfamate de 4-Méthylphényle 5a

F: 62°C. IR ($\nu(\text{cm}^{-1})$, CHCl_3): 3384 (NH); 1739 (C=O); 1377 et 1175 (SO_2). RMN ^1H (δ (ppm), CDCl_3/TMS): 7.45 (s, 1H, NH); 7.35–7 (m, 4H, arom); 2.32 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{—CO}$); 2.25 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{—Ar}$); 1.63 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$); 0.92 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{—CH}_2$). SMHR: masse calculée pour $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NO}_4\text{S}$: 256.2865; trouvée: 256.2861.

N-Butanoyl Sulfamate de 2,4,6-Triméthylphényle 5b

F: 121°C. IR ($\nu(\text{cm}^{-1})$, CHCl_3): 3385 (NH); 1741 (C=O); 1380 et 1162 (SO_2). RMN ^1H (δ (ppm), CDCl_3/TMS): 8.75 (s, 1H, NH); 6.85 (s, 2H, arom); 2.38 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{—CO}$); 2.30 (s, 6H, $2\text{CH}_3\text{—Ar}$); 2.25 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{—Ar}$); 1.67 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$); 0.95 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{—CH}_2$). SMHR: masse calculée pour $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NO}_4\text{S}$: 284.3462; trouvée: 284.3417.

N-Butanoyl Sulfamate de 4-Chlorophényle 5c

F: 97°C. IR ($\nu(\text{cm}^{-1})$, CHCl_3): 3384 (NH); 1742 (C=O); 1372 et 1152 (SO_2). RMN ^1H (δ (ppm), CDCl_3/TMS): 8.25 (s, 1H, NH); 7.40–7.15 (m, 4H, arom); 2.32 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{—CO}$); 1.63 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$); 0.92 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{—CH}_2$). SMHR: masse calculée pour $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NClO}_4\text{S}$: 276.7204; trouvée: 276.7201.

N-Butanoyl Sulfamate de 2,4,6-Trichlorophényle 5d

F: 119°C. IR ($\nu(\text{cm}^{-1})$, CHCl_3): 3368 (NH); 1722 (C=O); 1379 et 1197 (SO_2). RMN ^1H (δ (ppm), CDCl_3/TMS): 7.60 (s, 2H, arom); 7.55 (s, 1H, NH); 2.48 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{—CO}$); 1.67 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$); 0.95 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{—CH}_2$). SMHR: masse calculée pour $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NCl}_3\text{O}_4\text{S}$: 3567.6216; trouvée: 357.6221.

N-Butanoyl Sulfamate de 2,2,2-Trichloroéthyle 5e

F: 102°C. IR ($\nu(\text{cm}^{-1})$, CHCl_3): 3388 (NH); 1735 (C=O); 1384 et 1168 (SO_2). RMN ^1H (δ (ppm), CDCl_3/TMS): 6.65 (s, 1H, NH); 4.92 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{—O}$); 2.40 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{—CO}$); 1.70 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$); 0.98 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{—CH}_2$). SMHR: masse calculée pour $\text{C}_6\text{H}_9\text{NCl}_3\text{O}_4\text{S}$: 297.5659; trouvée: 297.5645.

***N*-Undécanoyl Sulfamate de 4-Méthylphényle 6a**

F: 92°C. IR ($\nu(\text{cm}^{-1})$, CHCl_3): 3381 (NH); 1735 (C=O); 1375 et 1167 (SO_2). RMN ^1H (δ (ppm), CDCl_3/TMS): 7.89 (s, 1H, NH); 7.45–7.1 (m, 4H, arom); 2.74 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{—CO}$); 2.25 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{—Ar}$); 2.63–1.22 (m, 16H, 8CH_2); 0.92 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{—CH}_2$). SMHR: masse calculée pour $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{NO}_4\text{S}$: 354.4921; trouvée: 354.4913.

***N*-Undécanoyl Sulfamate de 2,4,6-Triméthylphényle 6b**

F: 132°C. IR ($\nu(\text{cm}^{-1})$, CHCl_3): 3385 (NH); 1738 (C=O); 1379 et 1175 (SO_2). RMN ^1H (δ (ppm), CDCl_3/TMS): 7.75 (s, 1H, NH); 7.11 (s, 2H, arom); 2.86 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{—CO}$); 2.33 (s, 6H, $2\text{CH}_3\text{—Ar}$); 2.20 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{—Ar}$); 2.68–1.20 (m, 16H, 8CH_2); 0.92 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{—CH}_2$). SMHR: masse calculée pour $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{NO}_4\text{S}$: 382.5463; trouvée: 382.5468.

***N*-Undécanoyl Sulfamate de 4-Chlorophényle 6c**

F: 135°C. IR ($\nu(\text{cm}^{-1})$, CHCl_3): 3384 (NH); 1741 (C=O); 1378 et 1175 (SO_2). RMN ^1H (δ (ppm), CDCl_3/TMS): 7.62–7.22 (m, 4H, arom); 7.30 (s, 1H, NH); 2.72 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{—CO}$); 2.42–1.21 (m, 16H, 8CH_2); 0.95 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{—CH}_2$). SMHR: masse calculée pour $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NClO}_4\text{S}$: 374.9110; trouvée: 374.9141.

***N*-Undécanoyl Sulfamate de 2,4,6-Trichlorophényle 6d**

F: 82°C. IR ($\nu(\text{cm}^{-1})$, CHCl_3): 338 (NH); 1741 (C=O); 1387 et 1165 (SO_2). RMN ^1H (δ (ppm), CDCl_3/TMS): 7.60 (s, 2H, arom); 7.40 (s, 1H, NH); 2.82 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{—CO}$); 2.62–1.20 (m, 16H, 8CH_2); 0.92 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{—CH}_2$). SMHR: masse calculée pour $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NCl}_3\text{O}_4\text{S}$: 443.8001; trouvée: 443.8093.

***N*-Undécanoyl Sulfamate de 2,2,2-Trichloroéthyle 6e**

F: 96°C. IR ($\nu(\text{cm}^{-1})$, CHCl_3): 3382 (NH); 1747 (C=O); 1397 et 1166 (SO_2). RMN ^1H (δ (ppm), CDCl_3/TMS): 6.69 (s, 1H, NH); 4.97 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{—O}$); 2.55 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{—CO}$); 2.42–1.29 (m, 16H, 8CH_2); 0.98 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{—CH}_2$). SMHR: masse calculée pour $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NCl}_3\text{O}_4\text{S}$: 395.7555; trouvée: 395.7503.

***N*-Benzoyl Sulfamate de 4-Méthylphényle 7a**

F: 74°C. IR ($\nu(\text{cm}^{-1})$, CHCl_3): 3396 (NH); 1718 (C=O); 1397 et 1175 (SO_2). RMN ^1H (δ (ppm), CDCl_3/TMS): 8.89 (s, 1H, NH); 7.85–7.48 (m, 5H, arom); 7.32–7.14 (m, 4H, arom); 2.35 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{—Ar}$). SMHR: masse calculée pour $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{S}$: 278.3088; trouvée: 278.3041.

N-Benzoyl Sulfamate de 2,4,6-Triméthylphényle 7b

F: 124°C. IR ($\nu(\text{cm}^{-1})$, CHCl_3): 3391 (NH); 1712 (C=O); 1376 et 1175 (SO_2). RMN ^1H (δ (ppm), CDCl_3/TMS): 9.29 (s, 1H, NH); 7.82–7.41 (m, 5H, arom); 6.78 (s, 2H, arom); 2.27 (s, 6H, $2\text{CH}_3\text{—Ar}$); 2.21 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{—Ar}$). SMHR: masse calculée pour $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NO}_4\text{S}$: 318.3742; trouvée: 318.3747.

N-Benzoyl Sulfamate de 4-Chlorophényle 7c

F: 114°C. IR ($\nu(\text{cm}^{-1})$, CHCl_3): 3396 (NH); 1720 (C=O); 1377 et 1175 (SO_2). RMN ^1H (δ (ppm), CDCl_3/TMS): 9.09 (s, 1H, NH); 7.82–7.41 (m, 5H, arom); 7.55–7.24 (m, 4H, arom). SMHR: masse calculée pour $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NClO}_4\text{S}$: 310.7379; trouvée: 310.7371.

N-Benzoyl Sulfamate de 2,4,6-Trichlorophényle 7d

F: 101°C. IR ($\nu(\text{cm}^{-1})$, CHCl_3): 3388 (NH); 1731 (C=O); 1377 et 1186 (SO_2). RMN ^1H (δ (ppm), CDCl_3/TMS): 8.10–7.50 (m, 5H, arom); 7.45 (s, 2H, arom); 7.21 (s, 1H, NH). SMHR: masse calculée pour $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{NCl}_3\text{O}_4\text{S}$: 379.6980; trouvée: 379.6985.

N-Benzoyl Sulfamate de 2,2,2-Trichloroéthyle 7e

F: 134°C. IR ($\nu(\text{cm}^{-1})$, CHCl_3): 3391 (NH); 1712 (C=O); 1377 et 1184 (SO_2). RMN ^1H (δ (ppm), CDCl_3/TMS): 9.41 (s, 1H, NH); 7.87–7.48 (m, 5H, arom); 5.09 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{—O}$). SMHR: masse calculée pour $\text{C}_9\text{H}_7\text{NCl}_3\text{O}_4\text{S}$: 331.5834; trouvée: 331.5818.

REFERENCES

- [1] J. A. Picard and P. O'Brien, *J. Med. Chem.*, **39**, 1243 (1996).
- [2] Z. Kaluza and W. Aabramski, *Synlett.*, 539 (1994).
- [3] A. G. Barrett and M. J. Betto, *J. Org. Chem.*, **50**, 169 (1985).
- [4] M. Hedayatullah and M. Beji, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **97**, 219 (1988).
- [5] M. Hedayatullah and M. Beji, *Phosphorus and Sulfur*, **32**, 163 (1987).
- [6] M. El Kateb, M. Beji, and A. Baklouti, *J. Fluorine Chem.*, **81**, 139 (1997).
- [7] M. Beji, H. Sbihi, A. Baklouti, and A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **99**, 17 (1999).
- [8] M. El Kateb, M. Beji, and A. Baklouti, *J. Fluorine Chem.*, **94**, 119 (1999).
- [9] J. Finkelstein and R. C. Elderfield, *J. Org. Chem.*, **4**, 365 (1939).
- [10] W. E. Kaufmann and R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 3029 (1923).
- [11] R. R. Burtner, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 666 (1934).
- [12] H. M. Singleton and W. R. Edward Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 540 (1938).
- [13] Y. Zhang, J. Jiang, and Z. Zhang, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 651 (1988).
- [14] G. Lohau, *Chem. Ber.*, **105**, 2791 (1972).
- [15] M. Hedayatullah and J. F. Brault, *C. R. Acad. Sci. C*, **285**, 153 (1977).