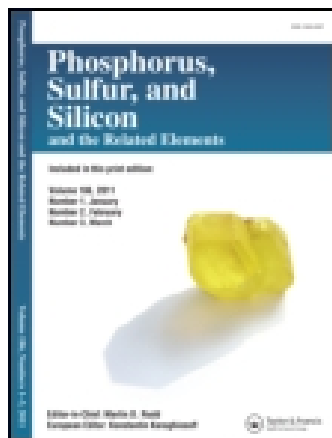




Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for
authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gpss20>

Alkylation des Esters Sulfamiques par le Bromure de 4-Fluorobenzyle

Khaled Debbabi^a, Mohamed Beji^a & Ahmed
Baklouti^a

^a Laboratoire de Chimie Structurale Organique,
Faculté des Sciences de Tunis, Campus
Universitaire, Tunis, Tunisia
Published online: 01 Feb 2007.

To cite this article: Khaled Debbabi, Mohamed Beji & Ahmed Baklouti
(2005) Alkylation des Esters Sulfamiques par le Bromure de 4-Fluorobenzyle,
Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 180:7, 1545-1551, DOI:
[10.1080/10426500590917416](https://doi.org/10.1080/10426500590917416)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500590917416>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the
information (the "Content") contained in the publications on our platform.
However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no
representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness,
or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views
expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and
are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the
Content should not be relied upon and should be independently verified with
primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any
losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages,
and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or

indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

Alkylation des Esters Sulfamiques par le Bromure de 4-Fluorobenzyle

Khaled Debbabi

Mohamed Beji

Ahmed Baklouti

Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Faculté des Sciences de
Tunis, Campus Universitaire, Tunis, Tunisia

The action of 4-fluorobenzyl bromide on sulfamic esters ($R-O-SO_2-NH_2$) in liquid-liquid phase transfer conditions allows, depending on the nature of R, the preparation of the N-dialkylated products or the corresponding ethers by scission of the $O-SO_2$ bond.

Keywords 4-Fluorobenzyl bromide; alkylation; sulfamic esters

RESUME

L'action du bromure de 4-fluorobenzyle sur les esters sulfamiques ($R-O-SO_2-NH_2$) en catalyse par transfert de phase liquide-liquide conduit, selon la nature du radical R, aux dérivés N-dialkylés ou aux éthers correspondants à une O-alkylation.

INTRODUCTION

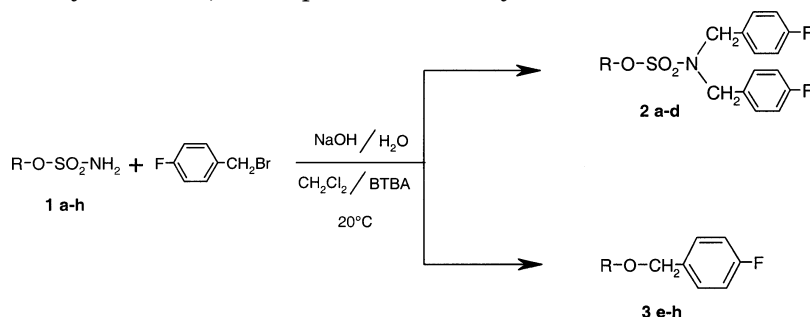
Les esters de l'acide sulfamique et notamment les dérivés N-alkylés ont fait l'objet d'importants travaux à cause des propriétés biologiques variées qu'ils peuvent avoir.^{1–5} Lors de nos précédents travaux,^{6–7} nous avons étudié l'alkylation des sulfamates d'aryle et d'alkyle au moyen d'agents alkylants hydrocarbonés dans des conditions de catalyse par transfert de phase solide-liquide. Plus récemment, et dans les mêmes conditions, nous avons constaté que l'action d'un tosylate fluoré sur les esters sulfamiques conduit préférentiellement aux produits d'O-alkylation.⁸ Dans le présent travail, nous présentons les résultats de l'action du bromure de 4-fluorobenzyle sur les esters de l'acide sulfamique.

Received October 20, 2000; accepted March 29, 2001.

A qui toute correspondance doit être adressée. Ahmed Baklouti, Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, 1060, Tunis, Tunisia.

RESULTAT ET DISCUSSION

En catalyse par transfert de phase liquide-liquide, dans le dichlorométhane et en présence d'hydroxyde de sodium aqueux et d'une quantité catalytique de bromure de tétrabutylammonium, les sulfamates (**1a-h**) réagissent sur le bromure de 4-fluorobenzyle pour fournir à la température ambiante selon la nature du sulfamate, soit les dérivés N-dialkylés (**2a-d**), ou les produits d'O-alkylation (**3e-h**).



SCHEMA 1

	a	b	c	d	e	f	g	h
R =								

A température légèrement élevée (40°C), la réaction conduit exclusivement aux produits d'O-alkylation; par contre les essais effectués à basse température (0°C) restent sans succès.

La même réaction, effectuée dans les conditions de la catalyse par transfert de phase solide-liquide dans le dichlorométhane en présence de K₂CO₃ et de quantités catalytiques de chlorure de benzyltriéthylammonium (BTEAC) à la température ambiante ou à température légèrement élevée, fournit des mélanges de dérivés N-dialkylés, N-monoalkylés et de produits d'O-alkylation souvent difficile à séparer.

L'action du 4-fluorobenzyle sur les esters sulfamiques en catalyse par transfert de phase liquide-liquide à la température ambiante constitue un mode d'accès non général mais très commode aux sulfamates N-dialkylés fluorés inaccessibles par d'autres méthodes. L'étude des propriétés biologiques de ces derniers, décrits pour la première fois, est en cours. Les composés obtenus par cette méthode sont groupés dans le tableau I. D'après les résultats de ce tableau, la formation des dérivés

TABLE I Produits Obtenus Par Action du Bromure de 4-Fluorobenzyle

Esters sulfamiques	Produits obtenus	Durée (heure)	Rdt (%)
1a	2a	24	59
1b	2b	24	71
1c	2c	24	62
1d	2d	24	81
1e	3e	24	70
1f	3f	24	85
1g	3g	24	68
1h	3h	24	54

N-dialkylé ou des éthers, ne peut être expliquée sur la base de la nature des effets électroniques donneurs ou attracteurs du groupement R du sulfamate.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN ont été réalisés sur un appareil Bruker AC 300, à 300 MHz pour ^1H , à 282 MHz pour ^{19}F et à 75 MHz pour ^{13}C . Le TMS a été utilisé comme référence interne pour ^1H et ^{13}C et le C_6F_6 pour le ^{19}F . 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 MAT SBE.

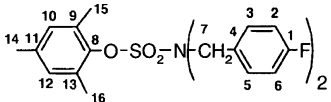
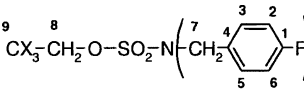
Les données de la RMN du ^{13}C découplé du proton, des composés synthétisés sont consignées dans les tableaux II et III.

Les esters sulfamiques (**1a-h**) ont été préparés par action des phénols et des alcools correspondants sur l'isocyanate de chlorosulfonyl.^{9,10}

Synthèse des sulfamates N-dialkylés (2a-d) et des éthers (3e-h) en catalyse par transfert de phase liquide-liquide:

A 5 mmol d'ester sulfamique (**1**) dissous dans 15 ml de dichlorométhane, on ajoute 10 mmol d'hydroxyde de sodium dissous dans 10 ml d'eau et on agite pendant 20 mn. On ajoute ensuite 5% en mole de bromure de tétrabutylammonium (BTBA). Après 20 mn d'agitation, on additionne 10 mmol de bromure de 4-fluorobenzyle et on laisse le mélange sous forte agitation pendant 24 h à la température ambiante; ensuite on décante et on lave la phase organique à l'eau. Après séchage sur sulfate de sodium, on chasse le solvant sous vide. Le mélange brut obtenu est analysé par chromatographie sur couche mince qui révèle l'existence d'un seul produit de réaction en plus de la

TABLE II RMN du ^{13}C : δ (ppm) et J (Hz) des Sulfamates N-Dialkylés

	 2a, 2b	 2c, 2d		
	2a	2b	2c	2d
C ₁	163	162	163	162.5
C ₂	115.2	115.3	115.5	115.5
C ₃	130.8	130.3	130.6	130.6
C ₄	131.1	130.6	131.6	130.1
C ₅	130.8	130.3	130.6	130.6
C ₆	115.2	115.3	115.5	115.5
C ₇	51.2	50.6	50.2	33
C ₈	149	145.4	77.9	50
C ₉	120.8	129.2	93.5	80.4
C ₁₀	129.6	131.6		
C ₁₁	129.4	136.3		
C ₁₂	129.6	131.6		
C ₁₃	120.8	129.2		
C ₁₄		20.5		
C ₁₅ , C ₁₆		17.3		
¹ J _{C1-F}	245	247	248	247
² J _{C2-F}	22	21	21	22
³ J _{C3-F}	8	8	8	8
⁴ J _{C4-F}	4	4	4	4

partie du sulfamate qui n'a pas réagit. Ce résultat est confirmé par la RMN du ^{19}F , dont le spectre indique la présence d'un seul produit de réaction, que l'on recristallise dans l'éthanol.

N,N-Bis-(4-fluorobenzyle) sulfamate de phényle **2a**

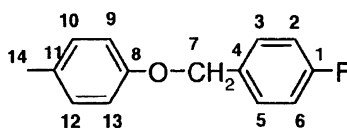
F: 49,9°C. IR (ν (cm⁻¹), CHCl₃): 1156 et 1378 (SO₂); 1097 (C-F).

RMN ^1H (δ (ppm), CDCl_3/TMS): 7,22–7,40 (m, 5H, C_6H_5); 7–7,61 (m, 8H, $2 \times \text{C}_6\text{H}_4$, $^3\text{J}_{\text{H-F}} = ^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H-F}} = 4,7$ Hz); 4,83 (s, 4H, $2 \times \text{CH}_2$). RMN ^{19}F (δ (ppm), $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$): 46,54 (m, 1F, $^3\text{J}_{\text{H-F}} = 8,5$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H-F}} = 4,7$ Hz). SMHR: masse calculée pour $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{SF}_2$: 389.0897; trouvée: 389.0899

N,N-Bis-(4-fluorobenzyle) sulfamate de 2,4,6-triméthylphényle **2b**

F: 101,9°C. IR (ν (cm⁻¹), CHCl₃): 1173 et 1366 (SO₂); 1118 (C-F). RMN

¹H (δ (ppm), CDCl₃/TMS): 6,85 (s, 2H, C₆H₂); 7,28–6,94 (m, 8H, 2× C₆H₄, ³J_{H-F}=³J_{H-H} = 8,7 Hz, ⁴J_{H-F} = 4,7 Hz); 4,48 (s, 4H, 2×

TABLE III RMN du ^{13}C : δ (ppm) et J (Hz) des Éthers Mixtes**3 e-h**

	3e	3f	3g	3h
C ₁	163	162.5	163	162
C ₂	115.5	115.4	115.3	115.6
C ₃	130.6	132.2	130.4	130.2
C ₄	131.6	132.5	131.6	130.7
C ₅	130.6	132.2	130.4	130.2
C ₆	115.5	115.4	115.3	115.6
C ₇	68.7	69.9	74.2	50.3
C ₈	152.1	154.6	149.8	151
C ₉	114.5	115.8	130.2	115.1
C ₁₀	130	129	128.7	130
C ₁₁	157	158	129.7	130.1
C ₁₂	130	129	128.7	130
C ₁₃	114.5	115.8	130.2	115.1
C ₁₄				20.3
C ₁₅				
¹ J _{C1-F}	248	245	248	247
² J _{C2-F}	21	22	21	22
³ J _{C3-F}	8	8	8	8
⁴ J _{C4-F}	4	4	4	4

CH₂); 2,35 (s, 6H, 2× CH₃); 2,23 (s, 3H, CH₃). RMN ^{19}F (δ (ppm), CDCl₃/C₆F₆): 48,33 (m, 1F, ³J_{H-F} = 8, 7 Hz, ⁴J_{H-F} = 4, 7 Hz). SMHR: masse calculée pour C₂₃H₂₃NO₃SF₂: 431,1366; trouvée: 431,1361.

N,N-Bis-(4-fluorobenzyle) sulfamate de 2,2,2-trichloroéthyle **2c**

F: 94,7°C. IR (ν (cm⁻¹), CHCl₃): 1176 et 1370 (SO₂); 1073 (C-F). RMN ^1H (δ (ppm), CDCl₃/TMS): 7,29–6,99 (m, 8H, 2× C₆H₄, ³J_{H-F} = ³J_{H-H} = 8, 5 Hz, ⁴J_{H-F} = 4, 9 Hz); 4,63 (s, 2H, CH₂); 4,35 (s, 4H, 2× CH₂). RMN ^{19}F (δ (ppm), CDCl₃/C₆F₆): 48,71 (m, 1F, ³J_{H-F} = 8, 5 Hz, ⁴J_{H-F} = 4, 9 Hz). SMHR: masse calculée pour C₁₆H₁₄NO₃SCl₃F₂: 442,9728; trouvée: 442,9726.

N,N-Bis-(4-fluorobenzyle) sulfamate de 2,2,2-tribromoéthyle **2d**

F: 79, 6°C. IR (ν (cm⁻¹), CHCl₃): 1175 et 1370 (SO₂); 1063 (C-F). RMN ^1H (δ (ppm), CDCl₃/TMS): 7,31–7 (m, 8H, 2× C₆H₄, ³J_{H-F} = ³J_{H-H} = 8.7 Hz, ⁴J_{H-F} = 4, 8 Hz); 4,83 (s, 2H, CH₂); 4,38 (s, 4H, 2× CH₂). RMN

^{19}F (δ (ppm), $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$): 48,64 (m, 1F, $^3\text{J}_{\text{H-F}} = 8,7$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H-F}} = 4,8$ Hz). SMHR: masse calculée pour $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{NO}_3\text{SBr}_3\text{F}_2$: 574,8212; trouvée: 574,8212.

p-Fluorobenzoxy 4-nitrobenzène 3e

F: 122, 4°C. IR ($\nu(\text{cm}^{-1})$, CHCl_3): 1343 (CH_2); 1112 (C-F). RMN ^1H (δ (ppm), CDCl_3/TMS): 7,22–7,40 (m, 4H, C_6H_4); 7–7,62 (m, 4H, C_6H_4 , $^3\text{J}_{\text{H-F}} = ^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8,7$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H-F}} = 4,7$ Hz); 5,22 (s, 2H, CH_2). RMN ^{19}F (δ (ppm), $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$): 48,55 (m, 1F, $^3\text{J}_{\text{H-F}} = 8,7$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H-F}} = 4,7$ Hz). SMHR: masse calculée pour $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{F}$: 274,0644; trouvée: 274,0648.

p-Fluorobenzoxy 4-fluorobenzène 3f

F: 48, 5°C. IR ($\nu(\text{cm}^{-1})$, CHCl_3): 1380 (CH_2); 1096 (C-F). RMN ^1H (δ (ppm), CDCl_3/TMS): 7,40–7,03 (m, 4H, C_6H_4 , $^3\text{J}_{\text{H-F}} = ^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8,8$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H-F}} = 5,3$ Hz); 6,99–6,85 (m, 4H, C_6H_4 , $^3\text{J}_{\text{H-F}} = ^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H-F}} = 3,8$ Hz); 4,96 (s, 2H, CH_2). RMN ^{19}F (δ (ppm), $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$): 47,88 (m, 1F, $^3\text{J}_{\text{H-F}} = 8,8$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H-F}} = 5,3$ Hz); 38,58 (m, 1F, $^3\text{J}_{\text{H-F}} = 8$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H-F}} = 3,8$ Hz). SMHR: masse calculée pour $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{OF}_2$: 220,0699; trouvée: 220,0692.

p-Fluorobenzoxy 2,4,6-chlorobenzène 3g

F: 85, 1°C. IR ($\nu(\text{cm}^{-1})$, CHCl_3): 1371 (CH_2); 1138 (C-F). RMN ^1H (δ (ppm), CDCl_3/TMS): 7,27 (s, 2H, C_6H_2); 7,49–7 (m, 4H, C_6H_4 , $^3\text{J}_{\text{H-F}} = ^3\text{J}_{\text{H-H}} = 9,7$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H-F}} = 4,9$ Hz); 4,94 (s, 2H, CH_2). RMN ^{19}F (δ (ppm), $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$): 4,01 (m, 1F, $^3\text{J}_{\text{H-F}} = 9,7$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H-F}} = 4,9$ Hz). SMHR: masse calculée pour $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{OCl}_3\text{F}$: 303,9624; trouvée: 303,9625.

p-Fluorobenzoxy 4-méthylbenzène 3h

F: 69, 6°C. IR ($\nu(\text{cm}^{-1})$, CHCl_3): 1378 (CH_2); 1110 (C-F). RMN ^1H (δ (ppm), CDCl_3/TMS): 6,81–7 (m, 4H, C_6H_4); 7–7,61 (m, 4H, C_6H_4 , $^3\text{J}_{\text{H-F}} = ^3\text{J}_{\text{H-H}} = 9,7$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H-F}} = 4,9$ Hz); 4,99 (s, 2H, CH_2); 2,32 (s, 3H, CH_3). RMN ^{19}F (δ (ppm), $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$): 48,12 (m, 1F, $^3\text{J}_{\text{H-F}} = 8,9$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H-F}} = 4,7$ Hz). SMHR: masse calculée pour $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{OF}$: 216,0950; trouvée: 216,0955.

REFERENCES

- [1] G. A. Benson and W. J. Spillane, *Chem. Rev.*, **180**, 151 (1980).
- [2] D. A. Shuman, M. J. Robins, and R. K. Robins, *J. Am. Soc.*, **91**, 3391 (1969); **92**, 3434 (1970).

- [3] A. M. Cole, J. A. Turner, and B. K. Snell, *Chem Abstr.*, **84**, 146123 (1976); J. K. Kraemer, K. Freisberg, and H. Halpaap, *Chem, Abstr.*, **82**, 43176 (1975).
- [4] M. Hedayatullah and A. Guy, *Tetrahedron Letters*, 2455 (1975); *Synthesis*, 357 (1978); *Phosphorus and Sulfur*, **7**, 95 (1979).
- [5] M. Hedayatullah and J. C. Hugeny, *Synth. Comm.*, **11**, 643 (1981); K. T. Douglas and A. Williams, *J. Chem. Soc.*, **2**, 1727 (1974).
- [6] M. Beji and M. Hedayatullah, *Phosphorus and Sulfur*, **27**, 293 (1986).
- [7] M. Hedayatullah and M. Beji, *Phosphorus and Sulfur*, **39**, 205 (1988).
- [8] M. Béji, M. M. Chaabouni, and A. Baklouti, *Journal de la Société chimique de Tunisie*, **7**, 683 (2000).
- [9] G. Lohau, *Chem. Ber.* **105**, 2791 (1972).
- [10] M. Hedayatullah and J. C. Hugeny, *Phosphorus and Sulfur*, **19**, 167 (1984).