

N,N'-Dibenzyl-*N*-(2-bromoéthyl)sulfamide

Nouredine Benali-Cherif,^{a*}
Sohere Dokhane^a et Mohamed
Abdaoui^b

^aLaboratoire de Chimie Moléculaire, du
Contrôle de l'Environnement, et des Mesures
Physico-Chimiques, Faculté des Sciences,
Département de Chimie, Université Mentouri de
Constantine, 25000 Constantine, Algeria, and
^bLaboratoire de Chimie Appliquée, Université
de Guelma, BP 401, 24000 Guelma, Algeria

Correspondence e-mail:
benalicherif@hotmail.com

Key indicators

Single-crystal X-ray study

$T = 293\text{ K}$

Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.005\text{ \AA}$

R factor = 0.039

wR factor = 0.108

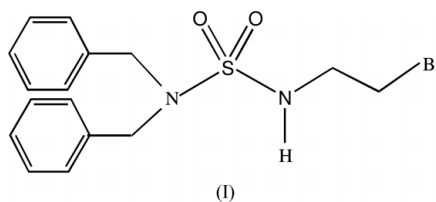
Data-to-parameter ratio = 20.4

For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>.

The title compound, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{S}$, is an intermediate in the set of reactions leading to 2-bromoethylnitrososulfamides, a new family of promising therapeutic compounds. The molecules are linked by an $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen-bond interaction.

Commentaire

Le *N*-(2-bromoéthyl)-*N,N'*-dibenzylsulfamide (Dewynter & Montero, 1992; Abdaoui, Dewynter, Aouf, Favre *et al.*, 1996; Abdaoui, Dewynter, Aouf & Montero, 1996; Abdaoui, Dewynter & Montero, 1996; Dewynter *et al.*, 1996; Abdaoui *et al.*, 2000) est un homologue du *N*-(2-chloroéthyl)-*N,N'*-dibenzylsulfamide (Dokhane *et al.*, 2002). C'est un produit intermédiaire et précurseur du *N*-nitroso-*N*-(2-bromoéthyl)-*N,N'*-dibenzylsulfamide dont la préparation rentre dans le cadre de la synthèse des 2-chloroéthylnitrososulfamides. Des tests préliminaires montrent qu'on peut escompter un effet anti-HIV. La synthèse du composé *N,N'*-dibenzyl-*N*-(2-bromoéthyl)sulfamide, (I), objet de cette étude structurale, s'articule autour de l'aménagement polyfonctionnel de l'isocyanate de chlorosulfonyle (ICS) et comporte trois étapes.



Les plans des cycles phényle font un angle dièdre de $16,35(4)^\circ$. Les distances $\text{C}-\text{C}$ dans les cycles varient autour des valeurs moyennes suivantes: $1,377(2)$ et $1,376(3)\text{ \AA}$. Sur le motif sulfamide $\text{N1}-\text{S}-\text{N2}$, on observe la dissymétrie des liaisons $\text{S}-\text{N}$, avec les valeurs respectives de $1,603(2)$ et $1,638(2)\text{ \AA}$; la liaison la plus courte est adjacente au groupement bromoéthyle. On note un changement des angles de torsion $\text{Br}-\text{C1}-\text{C2}-\text{N1}$ et $\text{C2}-\text{N1}-\text{S}-\text{N2}$ [$63,5(2)$ et $72,7(3)^\circ$] par rapport à ceux du *N*-(2-chloroéthyl)-*N,N'*-dibenzylsulfamide [$72,3(2)$ et $56,1(2)^\circ$; Dokhane *et al.*, 2002]. Les liaisons hydrogènes $\text{N1}-\text{H5}\cdots\text{O1}$ s'établissent entre deux molécules reliées par un centre d'inversion, créant ainsi des pseudo-dimères qui s'empilent suivant la diagonale du plan *ac*.

Partie expérimentale

Le *N*-(2-bromoéthyl)-*N,N'*-dibenzylsulfamide est obtenu à la fin des trois réactions en chaîne suivantes:

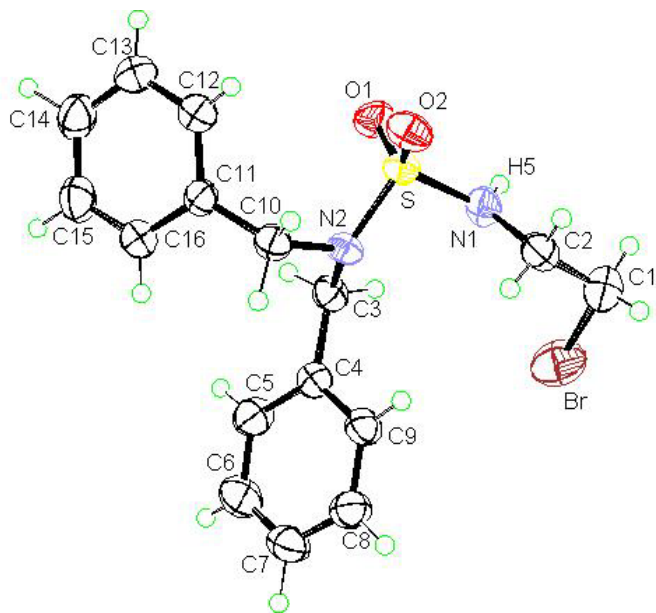


Figure 1
Dessin ORTEPIII (Burnett & Johnson, 1996) de la molécule. Les ellipsoïdes de vibration des atomes ont une probabilité de 50%.

(i) Carbamoylation-sulfamoylation à partir de l'ICS: à une solution de 1,1 équivalents de dibenzylamine dans 100 ml de dichlorométhane est ajoutée une solution de *N*-chlorosulfonylcarbamate de tertio-butyle préparée préalablement par addition de tertio-butanol à une solution de 1 équivalent d'isocyanate de chlorosulfonyle (ICS); la réaction s'effectue à 273 K, et le produit obtenu est le *N*-tert-butylloxycarbonyl-*N',N'*-dibenzylsulfamide.

(ii) Bromoéthylation selon Mitsunobu (Mitsunobu, 1981; Hughes, 1992): à température ambiante et sous agitation magnétique, une solution de 1,1 équivalents d'azodicarboxylate de diéthyle est ajoutée à une solution de: 1,1 équivalents de bromoéthanol, 1,1 équivalents de triphénylphosphine dissoute dans du tétrahydrofurane et 1 équivalent de *N*-tert-butylloxycarbonyl-*N',N'*-dibenzylsulfamide. La

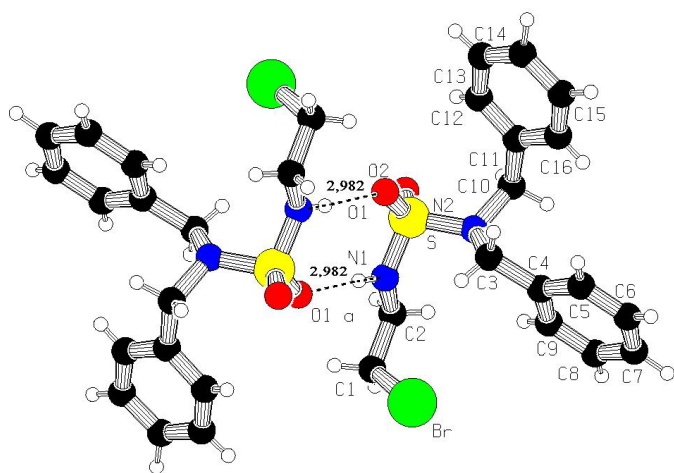


Figure 2
Vue PLATON (Spek, 1990) montrant les liaisons hydrogène N—H...O dans le pseudo-dimère.

réaction donne le *N*-tert-butylloxycarbonyl-*N*-(2-bromoéthyl)-*N',N'*-dibenzylsulfamide, moins polaire que le précurseur.

(iii) Déprotection (clivage du tertio-butylloxycarbonyl) (Dewynter & Montero, 1992): le *N*-tert-butylloxycarbonyl-*N*-(2-bromoéthyl)-*N',N'*-dibenzylsulfamide additionné de dichlorométhane anhydre est placé sous agitation magnétique à 273 K. Une solution à 50% d'acide trifluoroacétique dans du dichlorométhane anhydre est ajoutée goutte à goutte jusqu'à disparition de l'ester carbamique et l'apparition d'un composé plus polaire. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu est lavé plusieurs fois à l'éther diéthylique anhydre puis recristallisé dans l'éthanol.

Données cristallines

$C_{16}H_{19}BrN_2O_2S$	$D_x = 1,516 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 383,30$	Mok α radiation
Monoclinique, $P2_1/n$	Paramètres de la maille à l'aide de 25 réflexions
$a = 15,334 (3) \text{ \AA}$	$\theta = 10\text{--}15^\circ$
$b = 5,606 (2) \text{ \AA}$	$\mu = 2,58 \text{ mm}^{-1}$
$c = 20,450 (2) \text{ \AA}$	$T = 293 (2) \text{ K}$
$\beta = 107,20 (2)^\circ$	Prisme, incolore
$V = 1679,3 (6) \text{ \AA}^3$	$0,50 \times 0,30 \times 0,20 \text{ mm}$
$Z = 4$	

Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4	$R_{\text{int}} = 0,063$
Balayage $\theta/2\theta$	$\theta_{\text{max}} = 30,0^\circ$
Correction d'absorption: ψ scan (North <i>et al.</i> , 1968)	$h = 0 \rightarrow 21$
$T_{\text{min}} = 0,411, T_{\text{max}} = 0,597$	$k = -7 \rightarrow 0$
4976 réflexions mesurées	$l = -28 \rightarrow 27$
4813 réflexions indépendantes	3 réflexions de référence
2073 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	fréquence: 120 min
	variation d'intensité: 5%

Affinement

Affinement à partir des F^2	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0457P)^2]$ ou
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,039$	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0,108$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,001$
$S = 0,91$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,30 \text{ e \AA}^{-3}$
4813 réflexions	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,29 \text{ e \AA}^{-3}$
236 paramètres	Correction d'extinction: SHELXL97
Affinement des atomes d'hydrogène: combinaisons de cycles avec ou sans contraintes	Coefficient d'extinction: 0,0123 (8)

Tableau 1

Distances et liaisons hydrogène (Å, °).

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
$N1-H5 \cdots O1^i$	0,80 (3)	2,19 (3)	2,982 (5)	168,4 (5)

Code de symétrie: (i) $-x, 1-y, -z$.

Collection des données: CAD-4 EXPRESS (Enraf-Nonius, 1994); affinement des paramètres de la maille: CAD-4 EXPRESS; réduction des données: XCAD4 (Harms & Wocadlo, 1995); programme(s) pour la solution de la structure: SHELXS97 (Sheldrick, 1997); programme(s) pour l'affinement de la structure: SHELXL97 (Sheldrick, 1997); graphisme moléculaire: ORTEP-3 for Windows (Farrugia, 1997); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: WinGX (Farrugia, 1999).

Références

Abdaoui, M., Dewynter, G., Aouf, N., Favre, G., Morere, A. & Montero, J. L. (1996). *Bioorg. Med. Chem.* **4**, 1227–1235.

- Abdaoui, M., Dewynter, G., Aouf, N. & Montero, J. L. (1996). *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **118**, 39–45.
- Abdaoui, M., Dewynter, G. & Montero, J. L. (1996). *Tetrahedron Lett.* **37**, 5695–5698.
- Abdaoui, M., Dewynter, G., Toupet, L. & Montero, J. L. (2000). *Tetrahedron*, **56**, 2427–2435.
- Burnett, M. N. & Johnson, C. K. (1996). *ORTEPIII*. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Dewynter, G., Abdaoui, M., Regainia, Z. & Montero, J. L. (1996). *Tetrahedron*, **52**, 14217–14224.
- Dewynter, G. & Montero, J. L. (1992). *C. R. Acad. Sci. Paris Ser II*, **315**, 1675–1682.
- Dokhane, S., Benali-Cherif, N. & Abdaoui, M. (2002). *Acta Cryst.* **E58**, o570–o572.
- Enraf–Nonius (1994). *CAD-4 EXPRESS*. Enraf–Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
- Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- Harms, K. & Wocadlo, S. (1995). *XCAD4*. Université de Marburg, Allemagne.
- Hughes, D. L. (1992). *Org. React.* **42**, 335–339.
- Mitsunobu, O. (1981). *Synthesis*, pp. 1–28.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. Université de Göttingen, Allemagne.
- Spek, A. L. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, C-34.