

## Synthèse de carbamates fluorés *N*-sulfonylés

M. El Kateb, M. Beji, A. Baklouti \*

Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, Tunis, 1060 Tunisie

Received 29 February 1996; accepted 18 June 1996

### Abstract

Fluorinated *N*-sulfonyl carbamates were synthesized in good yields by action of fluorinated alcohols on aroxysulfonyl carbamates. The reaction takes place in ether at room temperature or more rapidly in chlorobenzene at 130 °C.

### Résumé

L'addition d'alcools fluorés sur les isocyanates d'aroxysulfonyle permet d'accéder aux carbamates fluorés *N*-sulfonylés correspondants. La réaction a lieu avec de bons rendements dans l'éther à température ordinaire ou plus rapidement dans le chlorobenzène à 130°C.

**Keywords:** Fluorinated sulphonyl carbamates; Fluorinated alcohols

### 1. Introduction

Les carbamates ont fait l'objet de plusieurs études en raison de leurs diverses applications: dans le domaine agricole comme insecticides [1,2] pesticides [3] ou herbicides [4,5] et dans le domaine biologique en raison entr'autres de leur rôle anti-cancéreux [6,7] anti-sida [8,9] et anti-inflammatoire [10].

Les carbamates *N*-sulfonylés obtenus par addition d'un alcool sur les isocyanates d'aroxysulfonyle ont été préparés et leurs propriétés bactéricides et herbicides mises en évidence [11–14].

Nous nous proposons dans le présent travail de réaliser la synthèse de carbamates fluorés *N*-sulfonylés par addition, sur ces isocyanates d'aroxysulfonyle, du 2 fluoroéthanol, du 2, 2, 2 trifluoroéthanol et du 1,1,1,3,3,3 hexafluoro-2-propanol.

#### 1.1. Resultats et discussion

Les alcools fluorés s'additionnent sur les isocyanates d'aroxy sulfonyle avec pratiquement la même facilité que leur homologues hydrocarbonés. Pour ces derniers, la réaction d'addition a lieu à température ordinaire et l'élévation de température entraîne la décarboxylation des produits d'addition pour conduire aux sulfamates d'aroxy et d'alkoxysulfonyle correspondants [15].

Dans le cas des alcools fluorés, l'addition peut être réalisée à température ordinaire ou à température plus élevée (130 °C) sans que l'on observe une décarboxylation. Il semble donc que les carbamates fluorés (**4a–c**, **5a–d**) sont thermiquement plus stables que leurs homologues non fluorés. Chauffés à 130 °C dans le chlorobenzène durant 3 h, les carbamates fluorés *N*-sulfonylés, regroupés dans le Table 1, ne subissent aucune altération.

Par contre les isocyanates d'aroxysulfonyle de départ sont très hygroscopiques et se transforment en présence de traces d'humidité pour donner les sulfamates correspondants dont la séparation du carbamate fluoré obtenu s'avère parfois difficile (mélange de deux solides).

L'étude de l'influence de l'introduction du fluor sur les propriétés bactéricides et herbicides des carbamates *N*-sulfonylés fluorés est en cours. L'identification de tous les produits synthétisés a été réalisée grâce à leurs données R.M.N. <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F, <sup>13</sup>C et I.R.

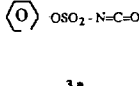
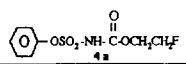
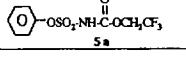
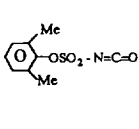
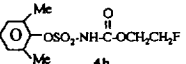
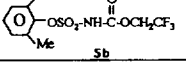
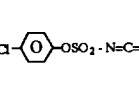
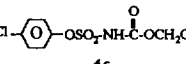
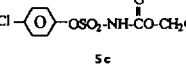
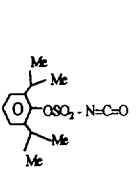
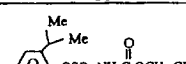
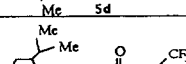
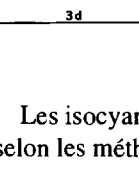
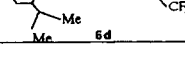
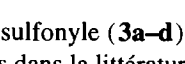
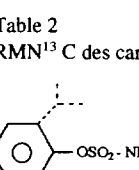


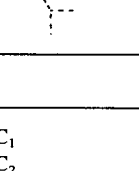
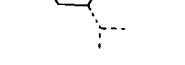
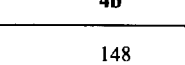
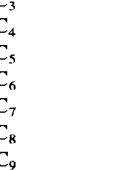
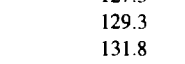
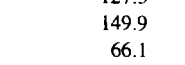
### 2. Partie expérimentale

Les spectres I.R. ont été réalisés sur un appareil Perkin-Elmer 681 avec CHCl<sub>3</sub> comme solvant. Les spectres RMN <sup>1</sup>H ont été enregistrés sur un appareil Jeol C-HL 60 et les spectres RMN<sup>19</sup>F (CD Cl<sub>3</sub>/CF Cl<sub>3</sub>) et RMN<sup>13</sup>C ont été obtenus au moyen d'un appareil Bruker AC 250.

Les déplacements chimiques δ sont exprimés en p.p.m.

\* Corresponding author.

Table 1  
Synthèse de carbamates fluorés *N*-sulfonylés

Isocyanate	Alcool fluoré	Carbamate	T/t (°C/min)	Rdt (96)
 3 a	FCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	 4 a	20/80	65
	CF <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	 5 a	130/25	67
 3 b	FCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	 4 b	20/75	90
	CF <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	 5 b	130/20	90
 3 c	FCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	 4 c	20/50	72
	CF <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	 5 c	130/30	60
 3 d	FCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	 4 d	20/90	65
	CF <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	 5 d	130/30	70
 3 e	FCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	 4 e	20/70	78
	CF <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	 5 e	130/25	72
 3 f	FCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	 4 f	20/45	60
	CF <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	 5 f	130/20	60
 3 g	CF <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	 5 g	20/50	79
	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH-OH	 6 d	130/25	83
 3 h	CF <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	 5 h	20/90	78
	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH-OH	 6 d	20/90	78

Les isocyanates d'aroxysulfonyle (**3a–d**) ont été préparés selon les méthodes décrites dans la littérature [16,17].

Table 2  
RMN<sup>13</sup>C des carbamates fluorés *N*-sulfonylés:

	4a	4b	4c	5a	5b	5c	5d	6d
C <sub>1</sub>	149	148	147.9	148.6	148	147.8	141	142.2
C <sub>2</sub>	120.8	127.3	123.2	120.7	127.3	123	128.3	127.5
C <sub>3</sub>	129.6	129.3	129.8	129.5	129.3	130.2	125	124.7
C <sub>4</sub>	129.4	131.8	133.7	130.1	131.6	133.9	124.7	124.7
C <sub>5</sub>	129.6	129.3	129.8	129.5	129.3	130.2	125	124.7
C <sub>6</sub>	120.8	127.3	123.2	120.7	127.3	123	128.3	127.5
C <sub>7</sub>	150.1	149.9	154	149.8	148.9	148.4	145.3	145.4
C <sub>8</sub>	65.9	66.1	66.2	62.1	62.3	62.3	62.1	- <sup>a</sup>
C <sub>9</sub>	80.7	80.6	80.2	127.4	127.6	122.3	127.5	- <sup>a</sup>
C <sub>10</sub>		17			17.1		27.4	27.4
C <sub>11</sub>							23.6	23.6
C <sub>12</sub>							23.6	23.6
C <sub>13</sub>		17			17.1		27.4	27.4
C <sub>14</sub>							23.6	23.6
C <sub>15</sub>							23.6	23.6

<sup>a</sup> La multiplicité importante due aux couplages <sup>2</sup>J<sub>13C-F</sub> et <sup>3</sup>J<sub>13C-F</sub> ne permet pas de distinguer les signaux correspondants à ces deux carbones.

## 2.1. Synthèse des carbamates fluorés *N*-sulfonylés: mode opératoire général

a) Dans l'éther à température ambiante:

A 10 mmol d'isocyanate d'aroxysulfonyle (**3a–d**) dissous dans 10 ml d'éther anhydre, on ajoute 10 mmol d'alcool fluoré dissous dans 10 ml du même solvant. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu sous agitation magnétique pendant 45 à 90 min. Selon la nature des produits de départ, il se forme un précipité que l'on recristallise dans le cyclohexane ou un liquide visqueux que l'on distille sous pression réduite.

Pour le produit **6d**, il a été purifié par chromatographie sur une colonne en gel de silice (Merck 9385 éluant: éther-chloroforme 10:90).

b) Dans le chlorobenzène à reflux:

Le mode opératoire reste le même mis à part l'utilisation du chlorobenzène comme solvant et le chauffage du milieu réactionnel à 130 °C pendant 20 à 30 min.

## 2.2. Données spectroscopiques:

Les différents produits synthétisés sont caractérisés en I.R. par l'existence des bandes  $\nu$  NH,  $\nu$  CO,  $\nu$  SO<sub>2</sub> et  $\nu$  C-F.

Les données RMN des <sup>13</sup>C découplés du proton sont groupés dans le Table 2. A partir des signaux des carbones fluorés et ceux qui leur sont directement liés, on peut accéder aux couplages entre <sup>13</sup>C et l'atome de fluor.

### 2.2.1. *N*-(Phénoxy-sulfonyl) carbamate de (2-fluoro-éthyle) (**4a**)

Eb, 67 °C/0.4 mm Hg. IR ( $\nu$ , cm<sup>-1</sup>): 3 390 ( $\nu$  NH); 1 780 ( $\nu$  C=O); 1 390; 1 180 ( $\nu$  SO<sub>2</sub>); 1 145 ( $\nu$  C-F) RMN<sup>1</sup>H  $\delta$ : 7.41–6.80(m, 5H, C<sub>6</sub> H<sub>5</sub>); 5.75 (1H, NH); 4.75–4.20 (m,d

2H, CH<sub>2</sub>F); 4.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>O) ppm. RMN<sup>19</sup>F δ: -225.8 (tt, 1F, <sup>2</sup>J<sub>F-H</sub> = 48 Hz, <sup>3</sup>J<sub>F-H</sub> = 27 Hz) ppm. RMN<sup>13</sup>C δ: 80.75 (d, <sup>1</sup>J<sub>13C-F</sub> = 169 Hz); 65.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>13C-F</sub> = 28.1 Hz) ppm.

2.2.2. *N*-(2,6-Diméthylphénoxysulfonyl) carbamate de (2-fluoroéthyle) (**4b**)

F, 98 °C. IR (ν, cm<sup>-1</sup>): 3 390 (ν NH); 1 770 (ν C=O); 1 395; 1 175 (ν SO<sub>2</sub>); 1 130 (ν C-F). RMN<sup>1</sup>H δ: 7.26–7.06 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>); 5.20 (1H, NH); 4.75–4.40 (m, d, 2H, CH<sub>2</sub>F); 4.52 (m, 2H, CH<sub>2</sub>O); 2.38 (s, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm. RMN<sup>19</sup>F δ: -226.0 (tt, 1F, <sup>2</sup>J<sub>F-H</sub> = 48 Hz, <sup>3</sup>J<sub>F-H</sub> = 20 Hz) ppm. RMN<sup>13</sup>C δ: 80.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>13C-F</sub> = 169 Hz); 66.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>13C-F</sub> = 28 Hz) ppm.

2.2.3. *N*-(4-Chlorophénoxysulfonyl) carbamate de (2-fluoroéthyle) (**4c**)

F, 110 °C. IR (ν, cm<sup>-1</sup>): 3 370 (ν NH); 1 775 (ν C=O); 1 395; 1 170 (ν SO<sub>2</sub>); 1 150 (ν C-F). RMN<sup>1</sup>H δ: 7.39–6.70 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 5.41 (1H, NH); 4.73 (m, 2H, CH<sub>2</sub>F); 4.50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>O) ppm. RMN<sup>19</sup>F δ: -226.1 (tt, 1F, <sup>2</sup>J<sub>F-H</sub> = 46 Hz, <sup>3</sup>J<sub>F-H</sub> = 20 Hz) ppm. RMN<sup>13</sup>C δ: 80.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>13C-F</sub> = 169 Hz); 66.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>13C-F</sub> = 28 Hz) ppm.

2.2.4. *N*-(Phénoxysulfonyl) carbamate de (2,2,2 trifluoroéthyle) (**5a**)

F, 118 °C. IR (ν, cm<sup>-1</sup>): 3 380 (ν NH); 1 770 (ν C=O); 1 380; 1 165 (ν SO<sub>2</sub>); 1 145 (ν C-F). RMN<sup>1</sup>H δ: 7.41–7.10 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 5.31 (1H, NH); 4.58–4.47 (q, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) ppm. RMN<sup>19</sup>F δ: -97.21 (t, 3F, <sup>3</sup>J<sub>F-H</sub> = 7.5 Hz) ppm. RMN<sup>13</sup>C δ: 62.1 (q, <sup>2</sup>J<sub>13C-F</sub> = 42.2 Hz) ppm.

2.2.5. *N*-(2,6-Diméthylphénoxysulfonyl) carbamate de (2,2,2-trifluoroéthyle) (**5b**)

F, 102 °C. IR (ν, cm<sup>-1</sup>): 3 385 (ν NH); 1 780 (ν C=O); 1 390; 1 165 (ν SO<sub>2</sub>); 1 105 (ν C-F). RMN<sup>1</sup>H δ: 7.25–7.06 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>); 5.26 (1H, NH); 4.71–4.39 (q, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) ppm. RMN<sup>19</sup>F δ: -97.29 (t, 3F, <sup>3</sup>J<sub>F-H</sub> = 10 Hz) ppm. RMN<sup>13</sup>C δ: 62.3 (q, <sup>2</sup>J<sub>13C-F</sub> = 42.2 Hz) ppm.

2.2.6. *N*-(4-Chlorophénoxysulfonyl) carbamate de (2,2,2-trifluoroéthyle) (**5c**)

F, 90 °C. IR (ν, cm<sup>-1</sup>): 3 370 (ν NH); 1 780 (ν C=O); 1 395; 1 170 (ν SO<sub>2</sub>); 1 170 (ν C-F). RMN<sup>1</sup>H δ: 7.40–7.20 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 5.20 (1H, NH); 4.65–4.55 (q, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) ppm. RMN<sup>19</sup>F δ: -97.35 (t, 3F, <sup>3</sup>J<sub>F-H</sub> = 8 Hz) ppm.

RMN<sup>13</sup>C δ: 122.3 (q, <sup>1</sup>J<sub>13C-F</sub> = 281.4 Hz); 62.3 (q, <sup>2</sup>J<sub>13C-F</sub> = 42.2 Hz) ppm.

2.2.7. *N*-(2,6-Diisopropylphénoxysulfonyl) carbamate de (2,2,2-trifluoroéthyle) (**5d**)

F, 108 °C. IR (ν, cm<sup>-1</sup>): 3 390 (ν NH); 1 770 (ν C=O); 1 385; 1 170 (ν SO<sub>2</sub>); 1 135 (ν C-F). RMN<sup>1</sup>H δ: 7.27–7.15 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>); 5.27 (1H, NH); 4.69–4.52 (q, 2H, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>); 3.48–3.33 (h, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.25–1.21 (d, 12H, CH<sub>3</sub>) ppm. RMN<sup>19</sup>F δ: -97.25 (t, 3F, <sup>3</sup>J<sub>F-H</sub> = 7.5 Hz) ppm. RMN<sup>13</sup>C δ: 62.1 (q, <sup>2</sup>J<sub>13C-F</sub> = 42.2 Hz) ppm.

2.2.7.1. *N*-(2,6-Diisopropylphénoxysulfonyl) carbamate d'hexafluoroisopropyle (**6d**)

F, 97 °C. IR (ν, cm<sup>-1</sup>): 3 370 (ν NH); 1 795 (ν C=O); 1 385; 1 170 (ν SO<sub>2</sub>); 1 110 (ν C-F). RMN<sup>1</sup>H δ: 7.33–7.00 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>); 6.00–5.46 (h, 1H, CH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.60–3.10 (h, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.23 (d, 12H, CH<sub>3</sub>) ppm. δ: -97.2 (d, 6F, <sup>3</sup>J<sub>F-H</sub> = 7 Hz) ppm.

## Références

- [1] D.B. Kallander, *Diss. Abstr. Int. B*, 54 (11) (1994) 5495.
- [2] L.H. Machemer and M. Pickel, *Toxicology*, 91 (1) (1994) 29–36.
- [3] E.F. Hill, *Handbook Ecotoxicol.*, 1995, pp. 243–74.
- [4] R. Andree, M.W. Drewes, A. Merhold, H.J. Santel and M. Dollinger, Ger Offen. DE 4,412, 079 (Cl. C07D 239/54) 23 Feb 1995.
- [5] L.H. Machemer and M. Pickel, *Toxicology*, 91 (1) (1994) 105–109.
- [6] M.N.R. Arasaki, H. Ishitsuka, I. Kuruma, M.M.C. Miwa, N. Shimma, Umeda, *Isao Imperial Higashihak. Eur. Pat. Appl. EP 602,454 (Cl. C07H 19/067)*, 22 Juin, 1994.
- [7] M.A.D. Collins, M.I. Chicarelli-Robinson, J.S. Bryans, S.J. Brocchini and C.J. Latham, *PCT Int. Appl. W O. 94 04,513 (Cl. C07D 241/08)*, 3 Mars, 1994.
- [8] F. Bennett, V.M. Girijavallabhan, N.M. Patel, *PCT Int. Appl. W O 94 17, 096 (Cl. C07 K5/06)*, 4 Août, 1994.
- [9] R.D. Tung, M.A. Murcko, G.R. Bhisetti, PCT Int. Appl. W O. 94 05,639 (Cl. C07D 215/48), 17 Mars, 1994.
- [10] S.W. Djuric, D.J. Fretland and S.S. Yu, U.S. US 5, 380, 740 (Cl. 514-382; C07D 311/66), 10 Jan, 1995.
- [11] I. Chiyomaru, E. Ishihara and K. Takita, *Japan. Kokai*, 129 (1975) 7594.
- [12] I. Chiyomaru, E. Ishihara et K. Takita, *Chem-Abstr*, 84,w (1976) 1223.
- [13] M.D. Mahoney, E.J. Gaughan, F.M.L. Pallos, Hsiao Ling, (Stauffer Chemical Co) U.S. US 4, 434, 000 (Cl. 71-103; AO1 N 43/00), 28 Feb 1984, Appl.69, 486, 24 Août 1979; 12 PP.
- [14] Meyer, Willy; Foery, Werner; Toepf. Werner (Ciba-Geigy A.-G.) Eur. Pat. Appl. EP 101,407 (C. C07D 405/12), 22 Feb 1984, CH Appl.82/4, 396, 19 Jul 1984; 18 pp.
- [15] M. Hedayatullah and M. Béji, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 97 (3) (1988) 219.
- [16] M. Hedayatullah and J.F. Brault, *C.R. Acad. Sci., C*, 285 (1977) 153.
- [17] G. Lohaus, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 2791.