

SUR LA DIOXO-1,1 THIAZÉTIDINE-1,2 (ÉTHANESULTAME)

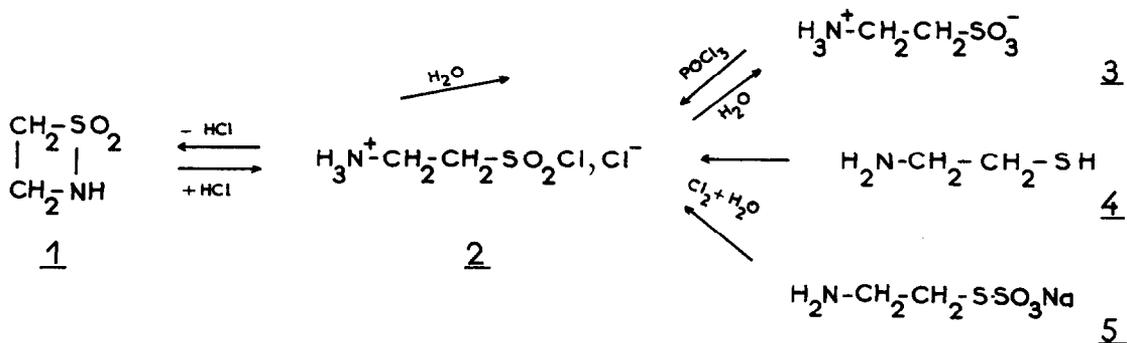
André Le Berre et Jacques Petit
 Laboratoire de Chimie Industrielle
 Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris 3°

(Received in France 11 December 1971; received in UK for publication 16 December 1971)

Nous voulons décrire un composé que nous considérons être la dioxo-1,1 thiazétidine-1,2, 1, bien que ses caractéristiques ne correspondent pas à celles qui sont données dans la littérature pour un tel corps (anhydrotaurine, éthanesulfonimide ou éthanesultame) (¹ à ³) (note 1).

Cette β -sultame, 1, est préparée par déchlorhydratation complète du chlorhydrate de chlorosulfonyl-1 amino-2 éthane, 2, selon une réaction analogue à celles qui fournissent des sultames à 5 ou 6 chaînons à partir de chlorosulfonyl-1 amino-3 ou 4 alcanes (⁴ à ⁹). La cyclisation du composé, 2, se fait à froid en solvant organique anhydre, acétate d'éthyle par exemple, sous l'action d'un accepteur d'acide, dissous, comme l'ammoniac, ou en suspension, comme le carbonate de sodium. Le rendement est voisin de 90 %.

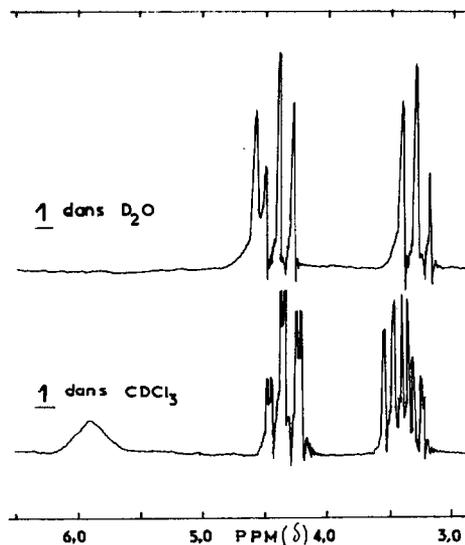
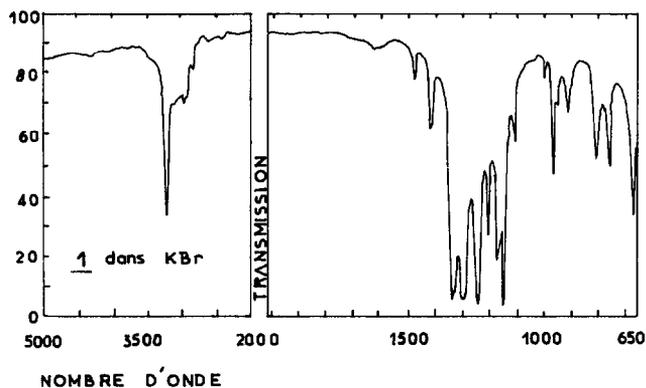
Le chlorhydrate de chlorosulfonylaminoéthane, 2, a peut-être déjà été obtenu par action du chlore en milieu aqueux sur le disulfure de bis (amino-2 éthyle) (⁶). Mais le point de fusion indiqué, F 150°, est très inférieur à celui du produit que l'on a préparé, avec des rendements de 70 à 80 %, par chloration de la taurine, 3, au moyen du chlorure de phosphoryle, et par action du chlore en présence d'eau sur l'amino-2 éthanethiol, 4, et sur l'amino-2 éthanethiosulfate de sodium, 5, (note 2). C'est un solide cristallin [prismes (acétone), F_{inst} 178-180° avec décomposition], très facilement hydrolysable en la taurine, 3.



L'éthanesultame, 1, formée à partir du sulfochlorure, 2, est également un solide cristallin [plaquettes (benzène), $F_{inst} 53^{\circ}$], sublimable sous vide poussé (10^{-5} torr), qui répond bien à la formule $C_2H_5 N SO_2$ [calc % C 22,42 H 4,70 N 13,08 S 29,93 ; tr % C 22,4 H 4,8 N 13,0 S 29,3. Masse moléculaire, cal 107,13 ; tr (par osmométrie dans le benzène) 110, (par spectrométrie de masse) 107].

Ce produit se dissout avec facilité dans l'eau où il est transformé assez lentement en taurine (pour une solution 0,1N, le temps de demi-réaction est de l'ordre de 30 heures à 40°). Comme ceux de la propanesultame (^{8,9}) et de la butanesultame (^{4,9}), le cycle de l'éthanesultame, 1, est ouvert par l'acide chlorhydrique en milieu anhydre (éther) ce qui redonne le chlorhydrate du chlorosulfonylaminoéthane, 2.

Les caractéristiques et les propriétés précédentes établissent la structure de la di-oxothiazétidine, 1, que confirment les informations données par la R N M et l'I R :



Les procédés utilisés pour obtenir l'éthanesultame, 1, permettent de préparer une assez large variété de β -sultames (note 5). Leurs propriétés, notamment la facile ouverture du cycle sous l'action de réactifs appropriés, en font des matières premières de synthèse intéressantes. Ces résultats seront publiés prochainement.

Note 1 - La structure de l'éthanesultame, 1, a été attribuée, en 1886 (¹) à un solide de bas point de fusion (F 45-50°, aspect de la gomme arabique) isolé après réaction, en solution dans l'éther, de l'ammoniac sur le chlorure de chloro-2 éthanesulfonyle, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$, et qui n'est pas hydrolysé en taurine en solution aqueuse chlorhydrique même à 150° C (tube scellé). Un solide analogue, obtenu peu de temps après (²) par action de l'ammoniac sur le dichlorure d'éthanedisulfonyle, $\text{ClO}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$, fournit après une purification laborieuse une faible quantité de cristaux (F 88°) d'"anhydrotaurine". Aucune autre caractéristique que le point de fusion n'est donnée; de plus, les pourcentages d'analyse calculés et trouvés sont concordants, mais ne correspondent pas à la formule indiquée. Cette dernière réaction est reproduite par d'autres auteurs (¹⁰) qui isolent également quelques cristaux (F 87°) mais leur attribuent la structure de l'éthènesulfonamide, $\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{NH}_2$, isomère. Pour cela, ils se fondent sur une analyse d'azote et sur les résultats d'une réaction analogue qu'ils étudient plus en détail. Celle-ci, l'action de l'aniline sur le même chlorure d'éthanedisulfonyle, fournit le N-phényléthènesulfonamide, $\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$ (¹¹) et non pas la N-phénylanhydrotaurine, comme il avait été dit précédemment (²). Enfin, d'après un brevet relativement récent (³), cette anhydrotaurine peut être obtenue avec une "relative facilité" à partir du dichlorure d'éthanedisulfonyle et servir de matière première pour préparer, par chauffage à 300-500° sous pression réduite, l'éthènesulfonamide (fusion de 120 à 170° selon la rapidité du chauffage!).

En fait, le véritable éthènesulfonamide [$F_{\text{inst}} 24^\circ$, $n_D^{20} 1,4880$, $E_b 143^\circ$ (¹² à ¹⁵)] est préparé très convenablement par la première des réactions citées ci-dessus, c'est-à-dire l'action de l'ammoniac sur le chlorure de chloro-2 éthanesulfonyle (ou sur le chlorure d'éthènesulfonyle, $\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{Cl}$, qui est vraisemblablement le produit primaire de la réaction).

Quant au comportement du dichlorure d'éthanedisulfonyle vis-à-vis de l'ammoniac, en milieu organique anhydre, dont nous avons repris l'étude, il est peu différent de celui du chlorure d'éthènesulfonyle, et pour cause, puisque ce dernier peut être préparé par cette réaction (Rdt 80 %) à condition de n'utiliser qu'une mole d'ammoniac. Avec une quantité d'ammoniac plus importante, on obtient ensuite l'éthènesulfonamide avec un rendement voisin de 30 %. Lorsque la réaction est poursuivie, on n'obtient plus que des produits amorphes, de points de fusion variant entre 50 et 110°, dont on n'a pu isoler aucun produit défini cristallisé.

Note 2 - Les chlorhydrates d'halogénosulfonyl-1 amino-3 ou 4 alcanes sont préparés par action du brome ou du chlore, en solution aqueuse, sur les chlorhydrates des disulfures correspondants (^{4,6,7}). Ils s'obtiennent encore par chloration, au moyen de PCl_5 ou de POCl_3 , des acides aminoalcanesulfoni-

ques (^{4,8}) et par sulfochloration photochimique d'amines aliphatiques (^{5,9}). Lorsque cette dernière méthode est appliquée à l'éthylamine, le sulfochlorure, 2, n'est pas isolé, mais l'hydrolyse du milieu réactionnel fournit la taurine avec un rendement de 0,6 %.

Note 3 - Une seule β -sultame a été préparée par une méthode analogue. Substituée en position 3 par un groupe carbéthoxy, elle est obtenue à partir du diester éthylique de la cystine par action du chlore en solution éthylique, puis déchlorhydratation (⁷). Un petit nombre de β -sultames diversement substituées à l'azote et aux carbones sont formées, par ailleurs, par des réactions de cycloaddition de N-sulfonylamines sur certaines oléfines (¹⁶) et des diphenyl- et benzoylsulfènes sur des aniles et des carbodiimides (^{17,18}).

Références

- (¹) J.W. JAMES, J. Prakt. Chem., 1886, 34, 348
- (²) E.F. KOHLER, Amer. chem. J., 1897, 19, 744-746
- (³) H.F. PARK, to MONSANTO CHEMICAL COMPANY, brevet américain 2 709 707 (1955)
- (⁴) W. DIRSCHERL, F.W. WEINGARTEN et K. OTTO, Ann. chem., 1954, 588, 200
- (⁵) H. FEICHPINGER, H. TUMMES et S. PUSCHHOF, brevet allemand 931 952 (1955), brevet américain 2 783 198 (1957)
- (⁶) W. DIRSCHERL et K. OTTO, Ber., 1956, 89, 393
- (⁷) H. BAGANZ et G. DRANSCH, Ber., 1960, 93, 784
- (⁸) W.F. ERMAN et H.C. KRETSCHMAR, J. Org. chem., 1961, 26, 4841
- (⁹) H. FEICHPINGER, Ber., 1963, 96, 3068
- (¹⁰) P.W. CLUTTERBUCK et J.B. COHEN, J. chem. Soc., 1922, 121, 120
- (¹¹) W. AUTENRIETH et P. RUDOLPH, Ber., 1901, 34, 3469; W. AUTENRIETH et J. KOBURGER, Ber., 1903, 36, 3626
- (¹²) A.S. MATLACK, J. Org. chem., 1958, 23, 729
- (¹³) D. LUDSTECK et H. DISTLER, brevet allemand 1 168 891 (1961)
- (¹⁴) H. DISTLER, Angew. chem. I., 1965, 4, 300
- (¹⁵) G. LONCHAMBON, Mémoire CNAM, Paris 1967
- (¹⁶) G.M. ATKINS Jr., E.M. BURGESS, J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 2502; 1968, 90, 4744
- (¹⁷) H. STAUDINGER, F. PFENNINGER, Chem. Ber., 1916, 49, 1941
- (¹⁸) O. TSUGE, S. IWANAMI, Bull. chem. Soc. Japan, 1970, 43, 3543; J. chem. Soc. Japan, 1971, 92, 448