

144. Chlorosulfates d'alkyle

par Mme Ginette Doucet-Baudry et M. Roger Perrot

Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences
32, rue Mégevand, 25000-Besançon (France)

(16 IV 73)

Summary. IR.- and UV.-spectra of some alkylchlorosulphates are described.

Dans une précédente communication [1], l'un de nous a indiqué la préparation et fait une étude physicochimique de chlorosulfates de chlorophényle. A l'époque de nos premiers travaux, aucune étude de ce genre n'ayant été entreprise dans cette classe de composés, il nous avait semblé intéressant de l'étendre aux chlorosulfates d'alkyle, composés connus. Tout récemment au cours de travaux sur l'action du chlorure de sulfuryle sur des phénols alkylés, arylés et sur des diphénoles, *Hedayatullah et al.* [2] [3] ont donné les caractéristiques spectroscopiques de leurs chlorosulfates; c'est pourquoi nous jugeons opportun de publier nos résultats.

Quelques auteurs étudiant le comportement spectrophotométrique du groupement $-SO_2-$ ont cité des chlorosulfates d'alkyle. Il s'agit en général des spectres Raman. Pour le chlorosulfate de méthyle, *Simon et al.* [4] indiquent respectivement 1191 et 1404 cm^{-1} pour les vibrations de valence symétrique $\nu_s(SO_2)$ et antisymétrique $\nu_{as}(SO_2)$. Ces valeurs sont rapportées par *Robinson* [5] dans son étude générale sur les vibrations caractéristiques du groupement $-SO_2-$. *Vogel-Högler* [6] a enregistré les spectres Raman des chlorosulfates de méthyle, d'éthyle, de *n*-propyle et de *n*-butyle. En spectrométrie UV., nous n'avons trouvé aucune étude de ces composés.

Nos recherches ont porté sur les chlorosulfates de méthyle, d'éthyle, de *n*-propyle, de *n*-butyle et de chlorométhyle. Nous avons ajouté à notre série aromatique étudiée précédemment les chlorosulfates de *p*-tolyle et de *p*-chlorophényle.

En ce qui concerne les spectres UV. des chlorosulfates aliphatiques, signalons qu'ils présentent tous une bande d'absorption vers 250 nm avec une valeur de ϵ_{max} inférieure à 300.

Dans les spectres IR. des chlorosulfates d'alkyle, nous trouvons les bandes de vibrations de valence symétrique et antisymétrique comprises respectivement dans les régions 1190–1200 cm^{-1} et 1407–1430 cm^{-1} ; dans notre précédente communication, nous avons indiqué pour les chlorosulfates d'aryle de 1188 à 1198 cm^{-1} et de 1405 à 1430 cm^{-1} . Nous avons signalé l'existence de deux bandes de forte intensité que nous avons attribuées au groupement $-OSO_2Cl$. L'étude des spectres des chlorosulfates aliphatiques nous a permis de constater que la bande vers 600 cm^{-1} était présente alors que la bande vers 1100 cm^{-1} était absente: cette dernière n'est donc pas caractéristique du groupement $-OSO_2Cl$ seul.

Partie expérimentale

Les chlorosulfates d'alkyle ont été préparés par action du chlorure de sulfuryle sur l'alcool correspondant [7] [8].

Les spectres IR. ont été enregistrés sur l'appareil *Beckman* IR 9 à partir du composé pur et les spectres UV. sur l'appareil *Beckman* DBG, le solvant utilisé étant l'heptane.

Chlorosulfate de méthyle (Rdt. 32%). Eb. 48° 5/29,5 Torr; $n_D^{24} = 1,413$; $d_4^{24} = 1,470$; RM. tr. 22,14, calc. 22,76 (litt. Eb. 36°/12 Torr; $n_D^{20} = 1,4128 - 1,4138$ [8]; Eb. 133-4°; $d = 1,465$ [9]). – Spectre UV.: λ_{\max} 205,9 nm, ϵ 244. – Spectre IR.: $\nu(\text{C-H})$ 2967; $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1445; $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1408; $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1198 cm^{-1} . Autres bandes remarquables: 985, 797, 592 cm^{-1} .

Chlorosulfate d'éthyle (Rdt. 60%). Eb. 51-52°/17 Torr; $n_D^{24} = 1,415$; $d_4^{24} = 1,346$; RM. tr. 26,88, calc. 27,38 (litt. Eb. 30°/1 Torr; $n_D^{20} = 1,4155$ [8]). – Spectre UV.: λ_{\max} 204,7 nm, ϵ 269. – Spectre IR.: $\nu(\text{C-H})$ 3000; $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1475; $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ 1448; $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1408; $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1370; $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1195 cm^{-1} . Autres bandes remarquables: 995, 930, 795, 595 cm^{-1} .

Chlorosulfate de n-propyle. Eb. 48°/7 Torr; $n_D^{24} = 1,4198$; $d_4^{24} = 1,28$; RM. tr. 31,32, calc. 32 (litt. Eb. 48°/7 Torr, Eb. 56°/12 Torr; $n_D^{20} = 1,434$; $d_4^{20} = 1,2714$ [10]). – Spectre UV.: λ_{\max} 203,9 nm, ϵ 280. – Spectre IR.: $\nu(\text{C-H})$ 2980; $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1467; $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1410; $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1395; $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1195 cm^{-1} . Autres bandes remarquables: 945, 845, 748, 595 cm^{-1} .

Chlorosulfate de n-butyle (Rdt. 41%). Eb. 63-67°/8 Torr; $n_D^{24} = 1,4253$; $d_4^{24} = 1,22$; RM. tr. 36,18, calc. 36,59 (litt. Eb. 57°/5 Torr; $n_D^{20} = 1,4235$; $d_4^{20} 1,0077$ (!) [10]). – Spectre UV.: λ_{\max} 203,6 nm, ϵ 284. – Spectre IR.: $\nu(\text{C-H})$ 2975; $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1470; $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1410; $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1390; $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1195 cm^{-1} . Autres bandes remarquables: 1010, 990, 940, 835, 800, 732, 595 cm^{-1} .

Chlorosulfate de chlorométhyle (Fluka). Spectre UV.: λ_{\max} 206,1 nm; ϵ 254. – Spectre IR.: $\nu(\text{C-H})$ 3075; $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ 1452; $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1420; $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1195 cm^{-1} . Autres bandes remarquables: 960, 790, 745, 605 cm^{-1} .

Chlorosulfate de p-tolyle (Rdt. 22%). Eb. 94-97°/3 Torr (litt. Eb. 66°/0,6 Torr [11]; Eb. 72°/0,05 Torr [2]). – Spectre UV.: λ_{\max} 204,5 nm; ϵ 10824; 223,4 nm, ϵ 5926; 263,7 nm, ϵ 663; 269,7 nm, ϵ 437; 273,5 nm, ϵ 338 (litt. 232 nm, ϵ 3540 [2]). – Spectre IR.: $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1418; $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1205; $2\gamma(\text{C-H})$ 827 cm^{-1} . Autres bandes remarquables: 1137, 887, 595 cm^{-1} .

Chlorosulfate de p-chlorophényle. Eb. 106-109°/5 Torr (litt. Eb. 113-114°/7 Torr [12]). – Spectre UV.: λ_{\max} 213,4 nm, ϵ 6885; 227,7 nm, ϵ 9719; 268,9 nm, ϵ 517; 274,4 nm, ϵ 414; 278,4 nm, ϵ 402; 286,8 nm, ϵ 307; 289,3 nm, ϵ 307; 292,8 nm, ϵ 281; 295,8 nm, ϵ 267. – Spectre IR.: $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1420; $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1203; $2\gamma(\text{C-H})$ 840 cm^{-1} . Autres bandes remarquables: 1145, 887, 770, 595, 545 cm^{-1} .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. Doucet-Baudry, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 267, série C, 1057 (1968).
- [2] M. Hedayatullah, J. G. Leveque & L. Denivelle, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci., 273, série C, 1444 (1971).
- [3] M. Hedayatullah, J. G. Leveque & L. Denivelle, Bull. Soc. chim. France 1972, 3808.
- [4] A. Simon, H. Kriegsmann & H. Dutz, Chem. Ber. 89, 2378 (1956).
- [5] E. A. Robinson, Can. J. Chemistry 39, 247 (1961).
- [6] R. Vogel-Högler, Chem. Abstr. 42, 6663 g (1948); Chem. Abstr. 43, 7345 ab (1949).
- [7] W. W. Binkley & E. F. Degering, J. Amer. chem. Soc. 60, 2810 (1938).
- [8] H. K. Hall, J. Amer. chem. Soc. 78, 1450 (1956).
- [9] G. A. Sokol'Skii, Chem. Abstr. 65, 10462 h (1966).
- [10] Z. N. Nazarova & I. P. Tsukervanik, Chem. Abstr. 42, 7238f (1948).
- [11] J. Charalambous, M. J. Frazer & W. Gerrard, J. chem. Soc. 1964, 5480.
- [12] L. J. Bollinger, Bull. Soc. chim. France 1948, 156.