

SYNTHÈSE ET RÉDUCTION D'AZIDOSULFATES D'ARYLE *

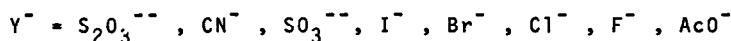
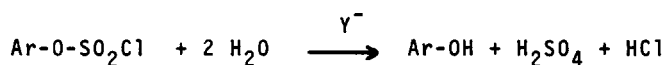
Mir HEDAYATULLAH et Alain GUY

(Laboratoire de Chimie Organique en vue des Applications. Conservatoire National des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, 75141 PARIS CEDEX 03).

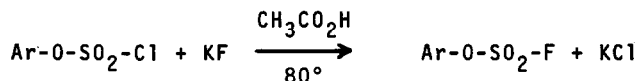
(Received in France 16 May 1975; received in UK for publication 9 June 1975)

La synthèse et la réactivité des chlorosulfates ont fait l'objet d'une récente mise au point (1). Dans la série aromatique, seule l'action de nucléophiles tels que les phénates, certains alcoolates, les amines aliphatiques ou alicycliques, en milieu anhydre, a conduit à la substitution de l'atome de chlore par les restes phénoxy, alcoxy ou amino avec formation de sulfates neutres ou de sulfonamides (1,3).

L'action de nombreux autres nucléophiles (Y^-), en solutions hydroalcooliques, n'a abouti qu'à la scission de la liaison O-S, avec formation des phénols correspondants (2).



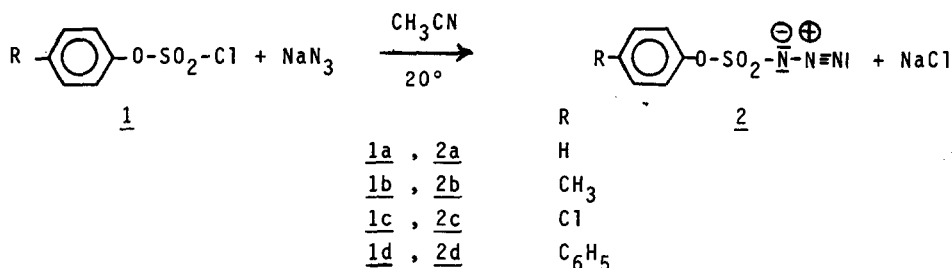
Nous avons montré récemment que l'action de KF sur les chlorosulfates d'aryle en milieu d'acide acétique anhydre, conduit aussi, par une réaction de substitution, aux fluorosulfates correspondants à côté de petites quantités de produits de scission de la liaison O-S (4).



Il nous a paru intéressant d'examiner la possibilité d'accès aux azidosulfates d'aryle par action de l'azoture de sodium sur les chlorosulfates d'aryle obtenus selon (11), en milieu de solvant dipolaire aprotique.

* Partie VI, Partie V : voir référence (10)

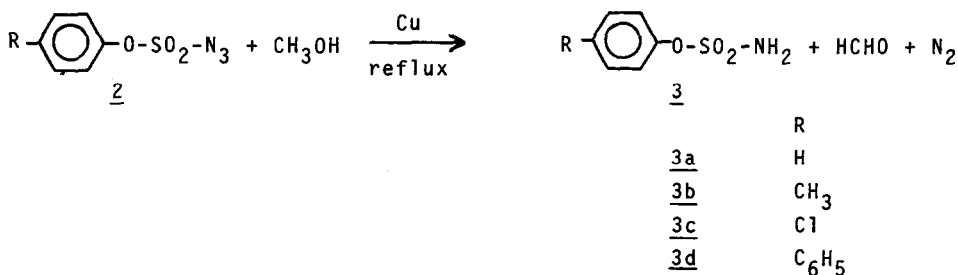
Nous avons observé qu'en opérant vers 20°, en milieu d'acétonitrile où l'azoture de sodium est légèrement soluble, dans le rapport molaire NaN_3 /chlorosulfate égal à 2, après un temps de contact de 24 heures à l'abri de la lumière, on aboutit effectivement aux azidosulfates attendus 2a à 2d avec d'excellents rendements. Après avoir filtré les sels minéraux, le solvant est évacué sous vide et le résidu est chromatographié sur colonne d'alumine (éluant : éther) puis éventuellement recristallisé dans CCl_4 .



Il s'agit là des premiers représentants de la classe des azidosulfates d'aryle qui, à notre connaissance, ne sont pas décrits dans la littérature. Il faut signaler toutefois que dans la série des sucres, l'action de NaN_3 , en milieu de DMF, sur un chlorosulfate a permis à PAROLES, SZAREK et JONES de détecter dans un mélange, la présence d'un azidosulfate qui n'a pas été isolé (5).

La structure des azidosulfates d'aryle que nous avons synthétisés a été déterminée par analyse élémentaire et spectroscopie infrarouge. En effet, ils présentent tous, les vibrations caractéristiques du groupe $-\text{N}_3$ à $2140\text{-}2160\text{ cm}^{-1}$ (6) et celles du groupe $-\text{SO}_2^-$ vers 1200 et 1410 cm^{-1} (voir tableau).

Nous avons ensuite noté que les azidosulfates soumis à l'action du méthanol à ébullition, durant 6 heures, en présence de cuivre en poudre, se réduisent aisément en aminosulfates d'aryle (ou esters phénoliques de l'acide sulfamique) 3a à 3d formés avec des rendements relativement bons, à côté de petites quantités de phénols résultant de la méthanolyse des azidosulfates. Les aminosulfates d'aryle ainsi obtenus sont purifiés par chromatographie sur gel de silice (éluant : chloroforme puis le mélange chloroforme-acétone 8:2) suivie de recristallisation dans CCl_4 .



TABLEAU

N°	Composé	Rendement %	F°C	22° n _D	Spectres IR		
					ν _{SO₂}	ν _{N₃} (cm ⁻¹)	
<u>2a</u>	C ₆ H ₅ -O-SO ₂ -N ₃	90		1,517	film	1410 1200	2140
<u>2b</u>	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -O-SO ₂ -N ₃	98		1,515		1410 1200	2140
<u>2c</u>	p-Cl-C ₆ H ₄ -O-SO ₂ -N ₃	98		1,537		1410 1200	2140
<u>2d</u>	p-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄ -O-SO ₂ -N ₃	97	100 (CCl ₄)			1410 1190	2160
<u>3a</u>	C ₆ H ₅ -O-SO ₂ -NH ₂	86	85 (CCl ₄) litt. 86 ⁴ (7)		KBr	1360 1170	ν _{NH₂} 3290 3310
<u>3b</u>	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -O-SO ₂ -NH ₂	58	80 (CCl ₄) litt. 80 ⁴ (7)			1350 1170	3260 3380
<u>3c</u>	p-Cl-C ₆ H ₄ -O-SO ₂ -NH ₂	47	104 (CCl ₄) litt. 105 ⁴ (7)			1355 1180	3260 3380
<u>3d</u>	p-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄ -O-SO ₂ -NH ₂	70	165 (CCl ₄) litt. 165 ⁴ (7)			1365 1175	3300 3420

Références

- (1) E. BUNCEL, Chem. Rev., 70 (3), 323 (1970)
- (2) E. BUNCEL et A. RAOULT, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 210 (1973)
E. BUNCEL, A. RAOULT et L.A. LANCASTER, J. Amer. Chem. Soc., 95, 5964, (1973)
- (3) M. HEDAYATULLAH, J.C. LEVEQUE et L. DENIVELLE, C.R. Acad. Sc. (C), 274, 1937 (1972)
- (4) M. HEDAYATULLAH, A. GUY et L. DENIVELLE, C.R. Acad. Sc. (C), 278, 57 (1974)
- (5) H. PAROLES, W.A. SZAREK et J.K.N. JONES, Carbohydr. Res., 19, 97 (1971)
- (6) S. PATAI, The chemistry of the azido group, Interscience, 507 (1971)
- (7) G. LOHAUS, Chem. Ber., 105, 2791 (1972)
- (8) H. KWART et A.A. KHAN, J. Am. Chem. Soc., 89, 1950 (1967)
- (9) W. LWOWSKY, Nitrenes, Interscience, 284 (1970)
- (10) M. HEDAYATULLAH, A. GUY et L. DENIVELLE, C.R. Acad. Sc. (C), 280, 835 (1975)
- (11) M. HEDAYATULLAH, J.C. LEVEQUE et L. DENIVELLE, C.R. Acad. Sc. (C), 273, 1444 (1971)