

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

## Synthèse de Fluorosulfates D'Aryle Encombres

Mir Hedayatullah<sup>ab</sup>, Alain Guy<sup>a</sup>, Leon Denivelle<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Organique, CNAM, Paris cedex 03 <sup>b</sup> Laboratoire de Chimie Organique Physique, Université de Paris VII, Paris

**To cite this Article** Hedayatullah, Mir , Guy, Alain and Denivelle, Leon(1980) 'Synthèse de Fluorosulfates D'Aryle Encombres', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 8: 1, 125 — 126

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648008078174

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648008078174>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## SHORT COMMUNICATION

### Synthèse de Fluorosulfates D'Aryle Encombres

MIR HEDAYATULLAH,† ALAIN GUY et LEON DENIVELLE

Laboratoire de Chimie Organique, CNAM, 292, rue Saint Martin, 75141 Paris cedex 03

(Received July 3, 1979)

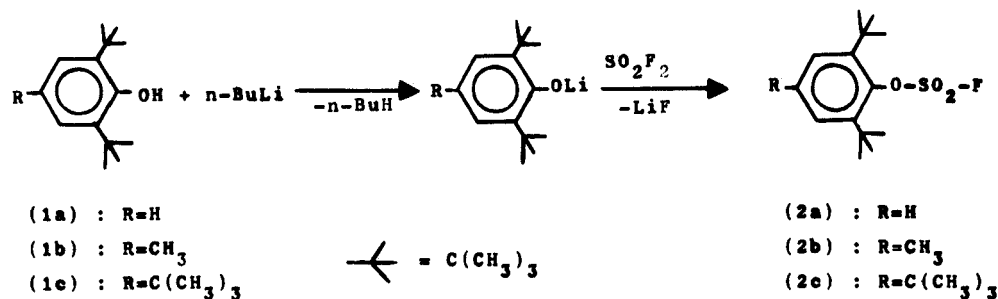
Par action du fluorure de sulfuryle sur les sels de lithium des phénols (1a-c), à  $-60^\circ$ , nous avons synthétisé, avec des rendements très élevés, les premiers fluorosulfates d'aryl encombrés (2a-c) renfermant en positions 2 et 6 un groupe tertiobutyle.

By reaction of sulfonyl fluoride with the lithium salts of phenols (1-c), at  $-60^\circ$ , we have synthesized, in high yield, the first sterically hindered aryl fluorosulfates (2a-c) having a *t*-butyl group in the 2 and 6 positions.

Les premiers fluorosulfates d'aryle dérivés de phénols simples ont été obtenus par décomposition thermique vers  $100^\circ$ , de fluorosulfates d'aryldiazonium secs.<sup>1</sup> Plus tard, l'action du chlorure de fluorosulfure à  $0^\circ$  sur les phénols, en présence de pyridine permet de synthétiser d'autres esters fluorosulfuriques.<sup>2</sup> Enfin, il a été signalé que l'action de l'acide fluorosulfurique sur les composés azoxy-aromatiques conduit, entre autres, à la formation de fluorosulfates d'aryle de la série azoïque avec de faibles rendements.<sup>3</sup>

Aucune de ces méthodes ne permet d'atteindre les fluorosulfates dérivés de phénols encombrés dont les positions 2 et 6 sont occupées par un groupe tertiobutyle.

Nous avons mis récemment au point deux autres modes de synthèse de fluorosulfates d'aryle.<sup>4</sup> Le premier consiste à faire réagir le fluorure de potassium sur les chlorosulfates d'aryle dans l'acide acétique à  $80^\circ$ . Le second fait intervenir l'action du fluorure de sulfuryle sur les phénates alcalins, à  $-60^\circ$ , en milieu de solvant dipolaire aprotique comme le *N,N*-diméthylformamide ou le *N,N*-diméthylacétamide. C'est par cette dernière méthode que nous avons pu synthétiser les fluorosulfates d'aryle encombrés (2a-c) dérivant respectivement du ditertiobutyl-2,6 phénol (1a), du ditertiobutyl-2,6 méthyl-4 phénol (1b) et du tritertiobutyl-2,4,6 phénol (1c). Les dérivés lithiens de ces phénols obtenus par action du *n*-butyl-



† Nouvelle adresse: Laboratoire de Chimie Organique Physique Université de Paris VII, 1, rue Guy de la Brosse, 75005 Paris.

lithium, réagissent en effet avec le fluorure de sulfuryle pour fournir les fluorosulfates correspondants avec des rendements très élevés.

## PARTIE EXPERIMENTALE

A une solution de phénol (1) (25 mmol) dans 50 ml de tétrahydrofurane anhydre maintenue à  $-30^{\circ}$ , on ajoute, sous agitation et sous atmosphère d'azote, une solution de butyllithium à 20% dans l'hexane (11 ml, 26 mmol). Après avoir ajouté 50 ml de N,N-diméthylacétamide anhydre, on refroidit à  $-60^{\circ}$  et on fait barboter du fluorure de sulfuryle (3 g, 30 mmol). On laisse revenir à la température ambiante puis on verse le mélange réactionnel sur de l'eau glacée et extrait l'huile surnageante par de l'éther de pétrole. On sèche sur sulfate de sodium, évacue le solvant sous vide et reprend le résidu par de l'éther de pétrole. Par refroidissement de cette solution à  $-40^{\circ}$ , on recueille les cristaux incolores de fluorosulfate d'aryle désiré (2).

*Fluorosulfate de ditertiobutyl-2,6-phényle (2a)* F =  $59^{\circ}\text{C}$ , rendement = 98%. Calculé pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{FO}_3\text{S}$ : C 58.30; H 7.34; S 11.11; Trouvé % C 58.24; H 7.18; S 11.15.  
IR(KBr):  $\nu_{\text{SO}_2}$ : 1440 et  $1230\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{S-F}}$ :  $810\text{ cm}^{-1}$ .

*Fluorosulfate de ditertiobutyl-2,6 méthyl-4 phényle (2b)* F =  $56^{\circ}\text{C}$ , rendement 98%. Calculé pour  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{FO}_3\text{S}$ : C 59.57; H 7.67; S 10.6. Trouvé % C 59.40; H 7.62; S 10.5.  
IR(KBr):  $\nu_{\text{SO}_2}$ : 1440 et  $1230\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{S-F}}$ :  $810\text{ cm}^{-1}$ .

*Fluorosulfate de tritertiobutyl-2,4,6 phényle (2c)* F =  $90^{\circ}\text{C}$ , rendement = 100%. Calculé pour  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{FO}_3\text{S}$ : C 62.80; H 8.49; S 9.27. Trouvé % C 62.68; H 8.32; S 9.25.  
IR(KBr):  $\nu_{\text{SO}_2}$ : 1425 et  $1225\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{S-F}}$ :  $810\text{ cm}^{-1}$ .

## BIBLIOGRAPHIE

1. W. Lange et E. Müller, *Ber. btsch. Chem. Ges.*, **63**, 2653 (1930).
2. R. Cramer et D. D. Coffman, *J. Org. Chem.*, **26**, 4164 (1961).
3. T. E. Stevens, *J. Org. Chem.*, **33**, 2667 (1968).
4. M. Hedayatullah, A. Guy, et L. Denivelle, *C. R. Acad. Sci. Série C*, **278**, 57 (1974).