

PREPARATION DE PEROXYDES D'ARENESULFONYLE  
LEUR ADDITION SUR DES DOUBLES LIAISONS ETHYLENIQUES

J. Bolte, A. Kergomard et Mme S. Vincent  
Laboratoire de Chimie Organique 3  
Faculté des Sciences - Clermont-Ferrand

(Received 23 March 1965)

La préparation classique (1) du peroxyde de benzène-sulfonyle (seul peroxyde d'arènesulfonyle décrit dans la littérature), par action du chlorure de benzènesulfonyle sur le peroxyde de sodium en milieu aqueux, conduit à de mauvais rendements. Ces faibles rendements pourraient s'expliquer par l'insolubilité du chlorure d'acide dans le milieu réactionnel. Dans les cas analogues des préparations des acides perbenzoïque et p.nitroperbenzoïque, les solvants mixtes eau-alcool (2) et eau-tetrahydrofurane (3) permettent d'éviter ces difficultés. L'utilisation de solvants mixtes nous a également permis de préparer facilement des peroxydes d'arènesulfonyle.

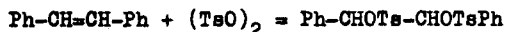
En maintenant la température au-dessous de 0°, on ajoute 30 cm<sup>3</sup> d'eau oxygénée à 110 vol. (30 %) à une solution de 12 g de soude dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau.

En maintenant la température au-dessous de -5°, on ajoute alors à cette solution 5 g de chlorure de paratoluène-sulfonyle préalablement dissous dans 5 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofurane.

On obtient alors de 3,5 à 4 g (80 % de rendement environ) de peroxyde para-toluènesulfonyle insoluble que l'on sépare par filtration et lave à l'eau. Ce peroxyde est instable à la température ordinaire et se décompose assez rapidement. On peut néanmoins prendre un point de fusion  $F_{\text{inst}} = 50^\circ$  (déc). La même réaction s'applique, avec des rendements analogues, à la préparation des peroxydes de p. chlorobenzènesulfonyle ( $F_{\text{inst}} = 75^\circ$  déc). On prépare aussi le peroxyde de benzènesulfonyle, mais les rendements atteignent 20 % dans le meilleur des cas. L'amélioration du rendement par rapport au procédé de Weinland peut paraître peu importante, la réaction est pourtant beaucoup plus rapide.

L'instabilité des peroxydes rend leur analyse pondérale impossible. Cependant, on peut les doser par iodométrie sur leur solution chloroformique obtenue immédiatement après les préparations.

Une propriété de ces peroxydes vient confirmer leur structure. En effet, ils s'additionnent sur les doubles liaisons du stilbène et du styrolène en donnant les arènesulfonates des glycols correspondants. Exemple :



Cette propriété était attendue : les arènesulfonates d'alcoyle réagissant comme des halogénures correspondants, les peroxydes d'arènesulfonyle sont les équivalents des halogènes. L'analogie n'est donc pas uniquement formelle.

Les additions dont on va donner les résultats ont été obtenus par dissolution des peroxydes dans le benzène ou le chloroforme (solution M/160 environ). On y ajoute alors une solution de stilbène dans le même solvant (solution 3 M/100) ;

l'addition est faite à froid.

Résultats obtenus

1) - Addition du peroxyde de p.toluènesulfonyle au trans-stilbène. Nous obtenons, avec un rendement de 20 à 30 %, un dérivé qui se décompose à la fusion. Le point de fusion est alors difficile à déterminer avec exactitude (même sous tube scellé sous vide), il est compris entre 140 et 150°. L'analyse correspond au ditosylate de l'hydrobenzoïne. Le spectre de RMN (sur Varian A 60) confirme cette analyse. Il comprend un pic à 2,32 ppm du TMS (6 protons, des deux méthyle des groupements tosylates) un pic à 5,56 ppm (2 protons équivalents fixés sur les carbone porteurs des groupes tosyloxy) un groupe complexe compris entre 6,7 et 7,7 ppm (protons aromatiques).

Un dérivé analogue a été décrit dans la littérature (4), il s'agit du ditosylate de l'hydrobenzoïne-méso préparé par tosylation de ce glycol. Les auteurs donnent un point de fusion  $F = 145,5^\circ$  (déc). Nous pensons qu'il s'agit du même dérivé.

Le cis-stilbène additionne également le peroxyde de p.toluènesulfonyle en donnant le même dérivé.

2) - Addition du peroxyde de p. bromobenzènesulfonyle au trans-stilbène. On obtient un dérivé d'addition  $F = 135^\circ$

Analyse  $C_{26}H_{20}Br_2S_2O_6$

Calc. %	C 47,86	H 3,09	S 9,83
Tr.	47,60	3,03	9,79

3) - Addition du peroxyde de benzènesulfonyle au trans-stilbène. On obtient un dérivé d'addition  $F = 124^\circ$ .

Analyse  $C_{26}H_{22}S_2O_6$

Calc. %	C 63,14	H 4,48	S 12,97
Tr.	63,01	4,40	12,96

4) - Addition du peroxyde de p.chlorobenzènesulfonyle au trans-stilbène. On obtient un dérivé d'addition F = 126-127°.

Analyse  $C_{26}H_{20}Cl_2S_2O_6$

Calc. %	C 55,42	H 3,58	S 11,38	Cl 12,58
Tr.	55,55	3,58	11,54	12,69

5) - Addition du peroxyde de p.toluènesulfonyle au styrolène. On obtient un dérivé d'addition F = 116-117°.

Analyse  $C_{22}H_{22}S_2O_6$

Calc. %	C 59,19	H 4,97	S 14,36
Tr.	58,94	4,98	14,00

Le spectre de RMN correspond bien au dérivé

$C_6H_5-CHOTs-CH_2OTs$ . Il comprend 13 protons aromatiques et les protons des méthyles des groupes tosyles (2,35 et 2,38 ppm).

Le reste du spectre est un spectre du type ABX. Le proton X (triplet centré à 5,55 ppm) correspond au proton secondaire, la partie AB centrée vers 4,2 ppm aux deux protons primaires. Ces derniers ne sont pas équivalents, le carbone voisin de groupe  $CH_2OTs$  étant asymétrique (5).

Nous avons l'intention de poursuivre l'étude de la préparation et des propriétés de ces peroxydes. Leur analogie avec les halogènes se manifeste par l'addition décrite et également par une réaction de substitution décrite dans la littérature (6) (le peroxyde de benzènesulfonate de phényle). Il reste néanmoins à préciser les mécanismes de ces réactions.

Remerciements - Les spectres de RMN ont été déterminés dans le service de M. le Professeur Gagnaire (Grenoble). Nous le remercions également très vivement pour d'utiles suggestions.

## REFERENCES

- (1) R.F. Weinland et H. Lewkowitz, Ber., 36, 2702 (1903)
- (2) A. Kergomard et J. Philibert-Bigou  
Bull. Soc. Chim. France, 334 (1958)
- (3) M. Vilkas, Bull. Soc. Chim. France, 1401 (1960)
- (4) D.Y. Curtin et Y.G. Hendrickson  
J. Org. Chem., 21, 1260 (1956)
- (5) L.M. Jackman, Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy,  
p. 102. Pergamon Press, London (1959)  
F. Csakvary et D. Gagnaire, J. Chim. Phys., 60, 546 (1963)
- (6) R.N. Haszeldine, R.B. Haslop et J.W. Lethbridge  
J. Chem. Soc., 4901 (1964)