

CCA - 90

547.541 - 146:542.91

Préparation de α -magnésyl- α -toluènesulfonate de sodium et quelques synthèses avec

D. Ivanoff et N. Marécoff

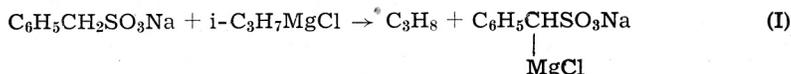
Chaire de Chimie organique, Faculté des sciences, Université de Sofia, Sofia, Bulgarie

Manuscrit reçu le 3. 6. 1957

L'acide α -toluènesulfonique, $C_6H_5CH_2SO_3H$, qui est un analogue sulfonique de l'acide phénylacétique, $C_6H_5CH_2COOH$, peut être transformé en un réactif organomagnésien polyfonctionnel I. Au moyen de ce réactif on peut introduire dans des composés organiques le groupe sulfonique aliphatiquement lié. Ainsi avec la benzophénone et la cyclohexanone on obtient les acides β -hydroxysulfoniques correspondants II et III avec de bons rendements.

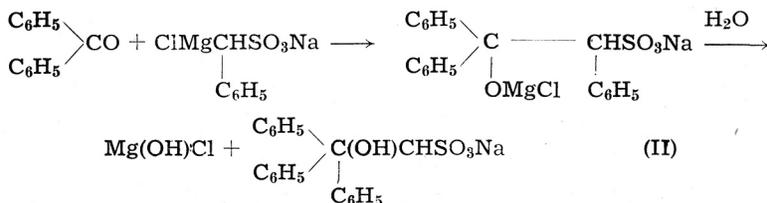
Par l'acide obtenu avec la benzophénone il a été montré que les acides β -hydroxysulfoniques subissent un dédoublement alcalin tout comme les acides β -hydroxycarboxyliques substitués.

L'acide α -toluènesulfonique, $C_6H_5CH_2SO_3H$, (également appelé benzylsulfonique) possède un groupe méthénique, placé entre deux groupes activants — phénilique et sulfonique, c'est à dire la position de ce groupe est analogue à celle de l'acide phénylacétique. On peut s'attendre par conséquent que ce groupe contienne un atome d'hydrogène labile, ce qui permet l'obtention d'un réactif magnésien polyfonctionnel, par ex:



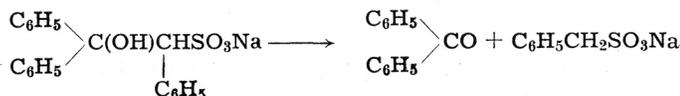
Ce réactif s'obtient donc d'une manière analogue à celle de l'acide phénylacétique avec la seule différence que la réaction est plus lente, c'est à dire que le dégagement du propane est plus prolongé. Au lieu l' $i-C_3H_7MgCl$ on peut employer le C_2H_5MgBr , mais la réaction est encore plus lente.

Au moyen de ce réactif, contenant un groupe sulfonique aliphatiquement lié, on peut introduire ce groupe dans d'autres combinaisons. Ainsi avec la benzophénone, la réaction s'effectue d'après le schéma:



Le rendement brut de l'acide triphényl-1,2,2-hydroxy-2-éthanesulfonique obtenu est 73% par rapport à la benzophénone. Cet acide chauffé avec une

solution de soude caustique d'une manière analogue aux acides β -hydroxy-carboxyliques substitués subit un dédoublement en benzophénone et acide benzylsulfonique¹.



La quantité d'acide benzylsulfonique, à cause de la décomposition qu'il subit dans ces conditions, est moindre.

Le même réactif avec la cyclohexanone donne le sel de sodium de l'acide phényl-(hydroxy-1-cyclohexyl-1)-méthanesulfonique, $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OH})\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SO}_3\text{Na}$ (III), avec un rendement brut de 70%.

PARTIE EXPERIMENTALE

L'acide benzylsulfonique sous forme de sel de sodium est préparé d'après Fromm et de Seixas Palma² à partir de chlorure de benzyle et de sulfite de sodium.

Le mode opératoire pour la préparation du réactif ainsi que pour les réactions dans lesquelles il entre est presque identique à celui du réactif de l'acide phénylacétiques^{3,4}. A la solution étherée de $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgCl}$ (le réactif magnésium est pris en petit excès) on ajoute le benzylsulfonate de sodium sec et très finement broyé. Le mélange est énergiquement brassé par un agitateur électromagnétique. Le dégagement gazeux commence aussitôt et dure environ 2 heures, tout en chauffant le mélange à l'ébullition. Au réactif ainsi préparé on ajoute le composé carbonylé et on chauffe environ 3 heures. L'hydrolyse se fait au moyen de la glace et d'une solution saturée de chlorure d'ammonium. L'acide hydroxysulfonique sous forme de sel se sépare à l'état insoluble, qu'on filtre et lave à l'éther et avec un peu d'eau.

Acide triphényl-1,2,2-hydroxy-2-éthanesulfonique (II)

A partir de 0,60 g (0,025 a/g) de Mg, 2 g (0,025 mol/g) de $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$, 3,88 g (0,02 mol/g) de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ et 3,65 g (0,02 mol/g) de benzophénone ont été obtenus 5,55 g de triphényl-1,2,2-hydroxy-2-éthanesulfonate de sodium et 0,85 g de benzophénone (23%). Après recristallisation du sel dans de l'alcool et de l'eau on obtient 4,85 g ou avec un rendement de 64% par rapport à la benzophénone. Le produit est cristallin et fond à 150—160° avec décomposition. Le sel S-benzylthiuronium de l'acide se purifie par recristallisation dans de l'alcool dilué; F. 200—202°. Il est identifié par analyse.

Anal.:	I Subst. 27,54 mg:	65,67 mg CO_2 ,	13,75 mg H_2O
	II Subst. 32,04 mg:	75,67 mg CO_2 ,	15,72 mg H_2O
	I Subst. 39,99 mg:	1,48 ml 0,1 N HCl	
	II Subst. 43,94 mg:	1,67 ml 0,1 N HCl	

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}_2\text{N}_2$ (520,36)	Calculé: C 64,60, H 5,53, N 5,42%
	Trouvé I: C 65,05, H 5,57, N 5,20%
	II: C 64,50, H 5,46, N 5,33%

Dédoublement alcalin. 1,25 g de sel de sodium est chauffé pendant 1 heure au reflux avec 10 ml de soude caustique à 10%. On extrait à l'éther et obtient 0,35 g de benzophénone (70%). Elle a été identifiée comme 2,4-dinitrophénylhydrazone. De la solution aqueuse, après neutralisation avec de l'acide chlorhydrique en présence de phénolphtaléine et traitement avec du chlorure de S-benzylthiuronium, on obtient 0,80 g de sel thiuronium de l'acide benzylsulfonique; F. 163—4°. Le point de fusion mixte avec le sel de S-benzylthiuronium de l'acide benzylsulfonique ne donne pas de dépression.

Acide phényl-(hydroxy-1-cyclohexyl-1)-méthanesulfonique (III)

A partir de 0,60 g (0,025 a/g) de Mg, 2 g (0,025 mol/g) de *i*-C₃H₇Cl, 3,88 g (0,02 mol/g) de C₆H₅CH₂SO₃Na et 2,5 g (0,02 mol/g) de cyclohexanone ont été obtenus (rendement 70%) et 0,5 g de cyclohexanone (20%). Ce sel est soluble dans de l'alcool à chaud, mais ne cristallise pas complètement après refroidissement. C'est pourquoi il a été transformé directement en sel S-benzylthiuronium. On a obtenu 4,4 g ou avec un rendement de 52% par rapport à la cyclohexanone. Le sel S-benzylthiuronium de l'acide se purifie facilement par recristallisation dans de l'alcool dilué; F. 213—214°. Il est identifié par analyse.

Anal.: Subst. 37,86 mg: 80,36 mg CO₂, 22,07 mg H₂O
40,71 mg: 1,87 ml 0,1 N HCl

C₂₁H₂₈O₄S₂N₄ (436,36): Calculé: C 57,80, H 6,47, N 6,43%
Trouvé: C 58,15, H 6,53, N 6,44%

BIBLIOGRAPHIE

1. D. Ivanoff et J. Popoff, *Bull. Soc. Chim.* **49** (1931) 1547.
2. E. Fromm et J. Seixas Palma, *Ber.* **39** (1906) 3314.
3. D. Ivanoff et Al. Spassoff, *Bull. Soc. chim.* **49** (1931) 371.
4. D. Ivanoff et N. Nikoloff, *Bull. Soc. Chim.* **51** (1932) 1325, 1331.

IZVOD

Priprava natrijeva α -magnezil- α -toluensulfonata i neke sinteze s tim spojem

D. Ivanov i N. Marekov

Iz α -toluensulfonske kiseline, C₆H₅CH₂SO₃H, koja je sulfonski analogon fenil-octene kiseline, C₈H₅CH₂COOH, može se pripraviti polifunkcionalni organomagnezijski reagens I. Pomoću ovog reagensa uvodi se u organske spojeve alifatski vezana sulfonska skupina. Tako su iz benzofenona i cikloheksanona dobivene β -hidroksisulfonske kiseline II i III u dobrom iskorištenju.

Na primjeru kiseline dobivene iz benzofenona pokazano je, da kod β -hidroksisulfonskih kiselina dolazi do alkalnog cijepanja kao i kod supstituiranih β -hidroksikarbonskih kiselina.

KATEDRA ORGANSKE KEMIJE
PRIRODOSLOVNI FAKULTET
UNIVERZITET SOFIA
SOFIA, BUGARSKA

Primljeno 3. lipnja 1957.