

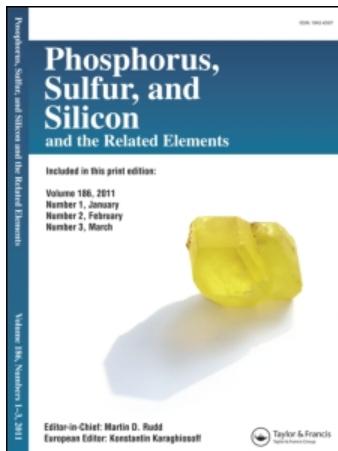
This article was downloaded by:

On: 29 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>

NOUVEAUX DECONTAMINANTS. DESTRUCTION OXYDATIVE D'UN SILIMI DE L'YPERITE: PHENYL-2 CHLORO-2' DIETHYLSULFURE PAR LE MONOPERSULFATE DE POTASSIUM

André Leblanc^a, Laurent Fosset^a; Gilbert Magnaud^a; Gérard Delmas^a; Michel Desgranges^a; Henri Sentenac-roumanou^b; Claude Lion^c; Claude Charvy^c; Ali Mohri^c

^a Centre d'Etudes du Bouchet, ^b DRET-Ministère de la Défense Nationale, ^c Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes de l'Université Paris, Paris

To cite this Article Leblanc, André , Fosset, Laurent , Magnaud, Gilbert , Delmas, Gérard , Desgranges, Michel , Sentenac-roumanou, Henri , Lion, Claude , Charvy, Claude and Mohri, Ali(1993) 'NOUVEAUX DECONTAMINANTS. DESTRUCTION OXYDATIVE D'UN SILIMI DE L'YPERITE: PHENYL-2 CHLORO-2' DIETHYLSULFURE PAR LE MONOPERSULFATE DE POTASSIUM', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 79: 1, 141 — 145

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308034407

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308034407>

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.

NOUVEAUX DECONTAMINANTS. DESTRUCTION OXYDATIVE D'UN SILIMI DE L'YPERITE: LE PHENYL-2 CHLORO-2' DIETHYLSULFURE PAR LE MONOPERSULFATE DE POTASSIUM

ANDRÉ LEBLANC,[†] LAURENT FOSSET,[†] GILBERT MAGNAUD,[†]
GÉRARD DELMAS,[†] MICHEL DESGRANGES,[†]
HENRI SENTENAC-ROUMANOU,[‡] CLAUDE LION,[§]
CLAUDE CHARVY[§] et ALI MOHRI[§]

[†]Centre d'Etudes du Bouchet, B.P.3-91710 Vert Le Petit; [‡]DRET-Ministère de la Défense Nationale, 26, Bd Victor-00460 Armees; and [§]Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes de l'Université Paris 7, URA 34, 1, rue Guy de la Brosse, 75005 Paris

(Received December 3, 1992; in final form January 12, 1993)

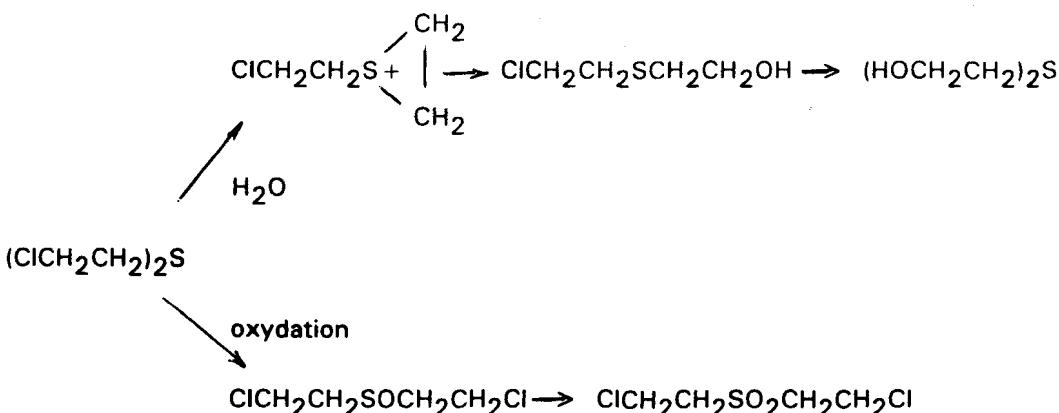
The reaction of potassium monopersulfate (CUROX or OXONE) with 2-phenyl 2'-chloro diethylsulfide $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ goes to completion in a very short time. The intermediate chlorinated sulfone $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ leads the phenethylvinylsulfone $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ by HCl elimination.

La réaction du monopersulfate de potassium (CUROX ou OXONE) avec le Phényl-2 chloro-2' diéthylsulfure $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ est une réaction très rapide. Le produit formé est essentiellement la chlorosulfone $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ qui par perte d'acide chlorhydrique conduit à la vinylsulfone correspondante $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

Key words: decontamination; potassium monopersulfate; yperite.

L'ypérite (dichloro-2,2' diéthylsulfure) d'utilisation potentielle comme toxique de guerre, a depuis son emploi dans les conflits, posé de grands problèmes en décontamination. La destruction s'effectue par hydrolyse¹⁻³ ou par oxydation.⁴⁻⁸

On admet généralement que l'hydrolyse conduit au thiodiglycol via l'ion sulfonium cyclique^{1,2} alors que l'oxydation fournit le sulfoxide correspondant, ce dernier fournit par oxydation la sulfone qui présente encore une certaine toxicité⁹:

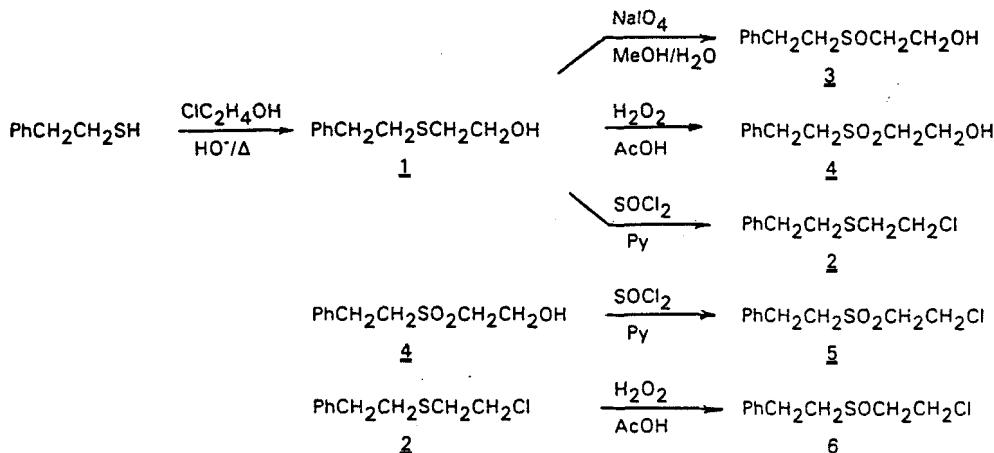


Les oxydants utilisés dans la destruction de l'ypérite sont habituellement l'hypochlorite de calcium,⁵ les peroxydes divers,⁶ les N-sulfonyloxaziridines,⁷ les peracides,⁸ par exemple.

Dans cet article, nous étudions la destruction d'un simili de l'ypérite, le phénol-2 chloro-2' diéthylsulfure 2¹⁰ par le persulfate de potassium (acide de Caro)¹¹ oxydant bien connu des composés soufrés.¹² Nous montrons que la destruction est instantanée dans l'eau et analysons les produits formés.

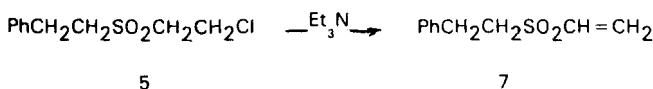
RESULTATS ET DISCUSSION

1. *Synthèse du phényl-2 chloro-2' diéthylsulfure 2 et des produits d'oxydation.* Le schéma de synthèse des produits est donné ci-dessous:



On utilise un protocole décrit pour des produits de structures analogues.^{10,13,14} L'action du phénéthylmercaptopan commercial sur le chloro-2 éthanol conduit au phénéthylthio-2 éthanol 1. Ce dernier est chloré par SOCl_2 dans la pyridine en composé 2.^{10,14,15}

L'oxydation douce du phénéthylthio-2 éthanol par le métapériodate de sodium conduit au sulfoxyde 3^{16,17} alors qu'une oxydation plus poussée par H_2O_2 donne la sulfone hydroxylée 4 dont la chloration conduit à la sulfone chlorée 5.¹⁸ L'oxydation du phenyl-2 chloro-2' diethylsulfure 2 par H_2O_2 donne le sulfoxyde chloré 6. L'action de Et_3N sur la chlorosulfone 5 fournit la phénéthylvinylsulfone 7.



2. Cinétique de destruction du phényl-2 chloro-2' diéthylsulfure 2.

La chromatographie en phase gazeuse permet dans des conditions de séparation optimale de suivre les cinétiques.¹⁰ Deux moyens de détection ont été utilisés: détecteur à ionisation de flamme et détecteur de masse.

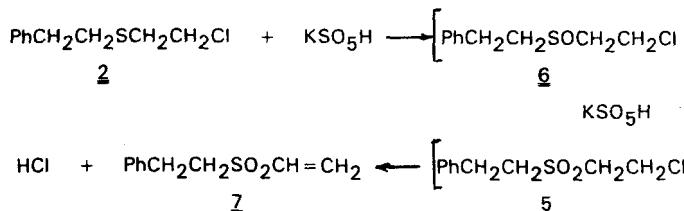
Cette méthode d'analyse possède l'inconvénient de ne pas être applicable au dosage des solutions aqueuses, d'où la nécessité d'extraire les produits par CCl_4 avant l'analyse pour la molécule hydrophobe 2.

L'extraction des molécules formées par oxydation est souvent délicate et incomplète, on fait appel à la chromatographie en phase liquide, la détection est effectuée dans ces cas à l'aide d'un détecteur UV.

Pour les cinétiques, on se place à $P_H = 10$ à 25° avec un excès de réactif, on utilise 20 fois plus de monopersulfate de potassium que de sulfure 2.

Le premier prélèvement au bout de 15 secondes d'un aliquote montre que tout le sulfure a disparu, la réaction est totale.

La même opération effectuée avec le chlorosulfoxyde 6 indique que la réaction est aussi rapide avec formation de la sulfone 5, cette dernière ne peut être isolée et évolue très rapidement dans le milieu en phénéthylvinylsulfone 7 (rdt. = 97%)²¹:



La phénéthylvinylsulfone est un produit non toxique. Les résultats mettent en évidence l'intérêt du monopersulfate de potassium dans la *destruction du phényl-2 chloro-2' diéthylsulfure avec essentiellement oxydation et attaque du site soufré*. On isole très peu de produits d'hydrolyse dans le milieu (Rdt < 1%).

Avec le dichloro-2,2' diéthylsulfure (ypérite - HD) la réaction est tout à fait analogue. *Elle est toutefois spécifique des organosoufrés*. En effet, avec des composés comme le VX [O-Ethyl S-(diisopropylamino-2) éthyl méthylphonothiolate] la réaction de destruction est possible.²² Par contre, étendue à des insecticides du type paraoxon (O,O-diéthyl O-paranitrophénylphosphate), cette destruction est impossible. Le monopersulfate de potassium est un mauvais nucléophile contrairement aux autres oxydants du type peracides.⁸

PARTIE EXPERIMENTALE

Généralités. Les spectres de RMN du proton sont enregistrés sur un spectromètre Varian 60 MHz, les solutions étant préparées dans le chloroforme deutérié avec le TMS comme référence interne.

Les spectres Infra-rouge sont effectués sur un spectrophotomètre IR Brücker, les solutions étant préparées dans le tétrachlorure de carbone. Les mentions (IR) (RMN) indiquent que les spectres ont été enregistrés, qu'ils sont en accord avec la structure mais ne présentent pas d'intérêt particulier.

--Les dosages en chromatographie gazeuse sont faits sur un appareil de CPV Varian 3600 ou sur un chromatographe Perkin Elmer 8500 couplé à un détecteur de masse ITD 800.

—Le système utilisé pour les déterminations en chromatographie liquide est l'Integral 4000 de chez Perkin Elmer.

Phénéthylthio-2 éthanol 1. A une suspension de β phénéthyle mercaptan (5 ml, 37 mmol) et de soude aqueuse (10 g/100 ml, 37,5 mmol), on ajoute en dix minutes à 20°C (2,8 ml, 42 mmol) d'éthylène chlorhydrine sous agitation efficace et sous atmosphère inerte d'azote. Le mélange est abandonné 30 minutes à 20°C puis porté à 70°C en 15 minutes pendant une heure. On laisse revenir lentement à

température ambiante. Après 13 heures d'agitation à température ambiante (20°C), le mélange réactionnel est extrait par trois fois 25 ml d'éther éthylique. La phase organique est lavée trois fois par 10 ml d'eau puis séchée sur sulfate de sodium anhydre. Le brut réactionnel est ensuite distillé Eb.: 181–183°/10 mm. On isole sous forme d'huile incolore le composé 1 (31 mmol.) Rdt.: 83% (IR) (RMN) (Masse).

Sulfure de phénéthyle et de 2-chloroéthyle 2. A (4 ml, 21 mmol) du sulfure 1, on ajoute 1,1 équivalent de pyridine (1,75 ml) puis 1,1 équivalent de chlorure de thionyle (1,6 ml) en maintenant la température entre 0 et 5°C en 30 minutes. On agite le mélange à 0°C puis on laisse revenir à 23°C. On porte le mélange à 50°C pendant une heure puis on laisse agiter 3 heures à 23°C. On ajoute 25 ml de dichlorométhane et on lave rapidement à l'aide de 3 fois 15 ml d'eau glacée. On séche la phase organique sur sulfate de sodium anhydre puis on élimine le solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif. Après distillation (Eb = 100–101°C/4 mm), on isole sous forme d'huile jaunâtre 2,9 g (14,5 mmol) de composé 2 pur. Rdt: 69%

Analyse: Calculé %C = 59,82, H = 6,47, Cl = 17,66
Trouvé %C = 59,51, H = 6,47, Cl = 18,10

Sulfoxyde de Phénéthyle et de 2-hydroxyéthyle 3. A une solution de sulfure 1 (5,1 g, 28 mmol) dans 25 ml de méthanol, on additionne à 0°C une solution aqueuse de métapériodate de sodium (6,2 g, 29 mmol) en 2 heures. Le mélange réactionnel est agité 72 heures à 3°C. On filtre la suspension obtenue afin d'éliminer l'iodate formé puis on extrait la phase aqueuse à l'aide de 3 fois 60 ml de dichlorométhane. Les phases organiques sont jointes, lavées avec 3 fois 10 ml d'eau salée puis séchées sur sulfate de sodium anhydre. Après élimination du solvant à l'évaporateur rotatif, on isole le composé 3 solide pur orangé (F = 48,5°C) de masse 3,3 g. (16, mmol). Rdt: 60% (IR) (RMN).

Analyse: Calculé %C = 60,58, H = 7,06
Trouvé %C = 59,75, H = 7,29

Sulfone de phénéthyl et de 2-hydroxyéthyle 4. A une solution de sulfure (Phénéthylthio-2 éthanol) (2,75 g, 15 mmol) dans 10 ml d'acide acétique, on additionne en une heure à 3°C, 3 équivalents d'eau oxygénée 30% (4 ml, 40 mmol) à 0°C. On laisse revenir à 23°C puis on rajoute 2 équivalents d'eau oxygénée (2,7 ml, 27 mmol) à 0°C. Le mélange réactionnel est agité 10 heures à 23°C. On détruit l'excès d'eau oxygénée par une solution de soude à 10% puis on extrait la phase aqueuse par trois fois 40 ml d'éther éthylique. Les phases organiques sont jointes, lavées avec trois fois 10 ml d'eau salée puis séchées sur sulfate de sodium anhydre. L'éther est chassé à l'aide de l'évaporateur rotatif. Le solide 4 obtenu est recristallisé dans un mélange éther de pétrole-éthanol F = 60–61°C. On obtient 2 g (9,35 mmol) Rdt: 62% (IR) (RMN).

Analyse: Calculé %C = 56,05, H = 6,53
Trouvé %C = 56,22, H = 6,87

Sulfone de phénéthyl et de 2-chloroéthyle 5. A une solution 1,3 g (5,80 mmol) de sulfone 4 dans 5 ml de dichlorométhane, on ajoute 1,1 équivalent de pyridine (0,5 ml) puis 1,1 équivalent de chlorure de thionyle (0,45 ml) en 15 minutes à 0°C. On laisse revenir à 25°C puis on chauffe 5 minutes à 40°C. On laisse agiter 4 heures à 25°C puis on lave la phase organique par 3 fois 10 ml d'eau glacée. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium anhydre et le solvant est chassé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Après recristallisation dans un mélange éther de pétrole-éthanol, on obtient 1,2 g (5,17 mmol) Rdt: 89% de cristaux blancs 5 (IR) (RMN).

Analyse: Calculé %C = 51,6, H = 5,58, Cl = 15,23
Trouvé %C = 51,49, H = 5,89, Cl = 15,70

Sulfoxyde de phénéthyle et de 2-chloroéthyle 6. A une solution de sulfure 4 (1,8 g, 9 mmol) dans 1,1 ml d'acide acétique glacial, on ajoute en une heure 1 équivalent d'eau oxygénée 30% (1 ml) à 23°C. On laisse agiter une nuit à 3°C puis 8 heures à 23°C. La phase aqueuse est extraite par trois fois 20 ml de dichlorométhane. Les phases organiques sont jointes, lavées par 3 fois 10 ml d'eau glacée puis séchées sur sulfate de sodium anhydre. Le solvant est chassé à l'évaporateur rotatif sans chauffage. On isole

1,78 g (8,24 mmol) de cristaux blancs correspondant au composé 6 pur F = 51,4°C. Rdt: 92% (RMN) (IR).

Analyse: Calculé %C = 55,41, H = 6,00, Cl = 16,35
Trouvé %C = 55,36, H = 6,16, Cl = 16,28

Sulfone de phénéthyle et de vinyle 7. A une solution de sulfone de 2 chloroéthyle et de phénéthyle 2 (4 g, 17,1 mmol) dans 40 ml de toluène, on ajoute en 15 minutes, en maintenant la température entre 0 et 10°C, 4 ml, (29 mmol) de triéthylamine. Le mélange est abandonné 15 heures à 25°C puis filtré pour éliminer le chlorhydrate formé. La phase organique est lavée par HCl 5%, H₂O, NaHCO₃ 5% et finalement par H₂O. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre, le solvant est chassé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le solide obtenu est recristallisé dans l'éthanol. On isole sous forme de paillettes blanches, 3,3 g (16,8 mmol) de composé 7 pur F = 89°C. Rdt: 97% (RMN) (IR).

Cinétique de destruction du sulfure de phénéthyle et de 2-chloroéthyle 2. On dissout 10 mg (5.10⁻⁴ mole) de sulfure dans 5 ml de dioxane. A 0,5 ml de cette solution on ajoute 24,5 ml de solution aqueuse de persulfate de potassium (10⁻⁴ mole). La solution contient 2% de dioxane, avec une concentration 2.10⁻⁴ M de sulfure et 4.10⁻³ M environ de persulfate (rapport reactif/toxique = 20).

A différents temps, on effectue des prélevements de 0,5 ml auxquels on ajoute 0,5 ml de CCl₄. On stoppe la réaction par addition d'un réducteur puissant minéral (FeSO₄) ou organique (PPh₃) et analyse le sulfure résiduel de la phase organique.

Remerciements

Les auteurs remercient la Direction des Recherches et Etudes Techniques (DRET) de son soutien financier.

BIBLIOGRAPHIE

1. K. E. Jackson, *Chem. Rev.*, **15**, 425 (1934).
2. P. D. Bartlett et G. Swain, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1406 (1949).
3. Y. C. Yang, J. R. Ward et R. Sutern, *J. Org. Chem.*, **51**, 2756 (1986).
4. C. C. Price, *J. Org. Chem.*, **12**, 238 (1947).
5. B. Jadot et S. Vassart, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **74**, 565 (1965).
6. A. Robertson et L. Johnaton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1894 (1944).
7. Y. Ch. Yang, L. L. Szafraniec et W. T. Beaudry, *J. Org. Chem.*, **55**, 3664 (1990).
8. a) C. Lion, J. P. Boukou-Poba, M. Hedayatullah, B. Despagne, G. Delmas et H. Sentenac Roumanou, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **56**, 213 (1991). b) C. Lion, C. Charvy, M. Hedayatullah, P. Bauer, H. Sentenac-Roumanou, B. Despagne et G. Delmas, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **99**, 127 (1990).
9. F. A. Davis, R. H. Jenkins et S. G. Yocklovich, *Tetrahedron Letters*, 517 (1978).
10. C. Lion, M. Hedayatullah, P. Bauer, J. P. Boukou-Poba, C. Charvy, G. Delmas, G. Magnaud, L. Fosset, B. Despagne, V. Jault et H. Sentenac-Roumanou, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **100**, 617 (1991).
11. L'acide de Caro est un sel triple KHSO₅-KHSO₄-K₂SO₄ vendu sous le nom d'Oxone.
12. B. M. Trost et D. P. Curran, *Tetrahedron Letters*, **22**, 1287 (1981).
13. G. M. Bennett et W. A. Berry, *J. Chem. Soc.*, 1677 (1927).
14. W. R. Kirner et G. A. Richter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 3409 (1929).
15. F. G. Bordwell et W. T. Brannen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 4645 (1964).
16. J. L. Leonard et C. R. Johnson, *J. Org. Chem.*, **27**, 282 (1962).
17. C. R. Johnson et J. E. Keiser, *Org. Synth.*, **46**, 78 (1966).
18. J. K. Kinke Patent 247077 (1948).
19. R. B. Thompson, J. A. Chencik et T. Symon, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 797 (1958).
20. L. Fosset Thèse Université de Montpellier Septembre 1991.
21. L'étude toxicologique effectuée au CEB par l'équipe de M. L. Coppet que nous remercions donne les valeurs suivantes pour la DL₅₀: 2: 810 mg/kg 6: >2000 mg/kg 5: >1000 mg/kg 7: non toxique.
22. Y. Ch. Yang, L. L. Szafraniec, W. T. Beaudry et D. K. Rohrbough, *J. Amer. Chem. Soc.*, **112**, 6621 (1990).