Condensations nucléaires des thiophénols et de leurs éthers

Autor(en): **Bistrzycki, A. / Kuba, Franz**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **41 (1916)**

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-742649

Nutzungsbedingungen

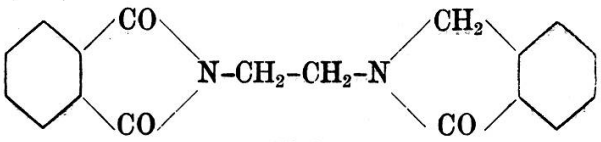
Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

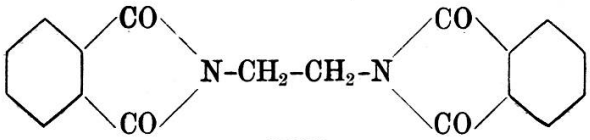
Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

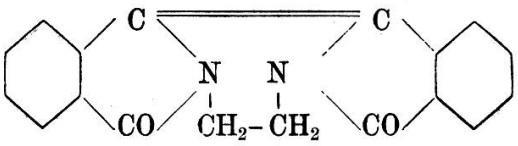
http://www.e-periodica.ch



VII



VIII

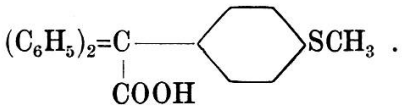


IX

La lactone 5-méthyl-2-oxy-triphénylacétique n'est entrée en réaction avec aucune des diamines mentionnées, après avoir été soumise avec elles à un simple chauffage.

A. Bistrzycki et Franz Kuba. — *Condensations nucléaires des thiophénols et de leurs éthers.*

Ces condensations ne semblent pas avoir été étudiées jusqu'ici; elles sont cependant faciles à réaliser. Lorsque, par exemple, on chauffe, en solution benzénique, l'acide benzilique et le thioanisol en présence de chlorure stannique anhydre, il se forme l'*acide méthyl-mercapto-triphénylacétique* (très probablement para) :



Cet acide se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge-violet et se laisse décarbonyler de la même manière que l'acide p-oxy-triphénylacétique (Bistrzycki et Herbst). On obtient alors le carbinol

$$(C_6H_5)_2{=}\underset{\underset{OH}{|}}{C}{-}C_6H_4{-}SCH_3$$

qui est coloré en jaune et se convertit en chlorométhane

$$(C_6H_5)_2{=}CCl{-}C_6H_4{-}SCH_3$$

lorsqu'on traite sa solution éthérée par le gaz chlorhydrique sec.

Malheureusement, ce dérivé chloré ne perd pas du chlorure de méthyle, mais du gaz chlorhydrique, lorsqu'on le chauffe dans

une atmosphère d'anhydride carbonique. On ne peut donc obtenir de cette manière la thiofuchsone

$$(C_6H_5)_2{=}C{=}C_6H_4{=}S\ .$$

L'élimination du méthyle par l'acide chlorhydrique ou le chlorure d'aluminium s'est montrée extrêmement difficile, comme du reste cela a été observé dans des cas semblables.

Lorsqu'on ajoute 4 mol. de brome (dissous à froid dans la potasse étendue) à une solution diluée de méthylmercapto triphénylacétate de potasse, qu'on chauffe à 80° et qu'on neutralise par l'acide sulfurique, il se précipite l'*acide méthylsulfoxytriphénylacétique:*

$$(C_6H_5)_2{=}\underset{\underset{COOH}{|}}{C}{-}C_6H_4{-}SO{-}CH_3\ .$$

Celui-ci fournit, par oxydation au moyen du permanganate, le dérivé sulfoné correspondant, lequel, soumis à la décarbonylation par l'acide sulfurique, se convertit en *méthyl-sulfo-triphénylcarbinol*

$$(C_6H_5)_2{=}\underset{\underset{OH}{|}}{C}{-}C_6H_4{-}SO_2{-}CH_3\ .$$

Ce dernier se présente sous deux modifications, fusibles à 132° et à 178°.

Le thiophénol se condense avec l'acide benzilique lorsque, sur la solution de ces deux corps dans l'acide acétique glacial, on fait agir l'acide sulfurique concentré en maintenant la température à 40-45°. Le produit de cette réaction constitue très probablement l'*acide p-mercapto-triphénylacétique*

$$(C_6H_5)_2{=}\underset{\underset{COOH}{|}}{C}{-}C_6H_4{-}SH\ .$$

Il donne par décarbonylation un carbinol que l'on n'a pas réussi jusqu'ici à obtenir à l'état cristallisé. Lorsqu'on le laisse dans le vide sur de l'acide sulfurique, ou lorsqu'on le chauffe, il prend une couleur rouge-cerise très prononcée ; il passe probablement par déshydratation à l'état de thiofuchsone.

On peut aussi condenser le thio-anisol avec l'acide diphénylène-glycolique. D'autres essais de condensations semblables sont actuellement en cours.