

Des thiocyanates d'aryles et de leur action sur l'acide thioacétique et le sulfhydrate d'éthyle et du thiocyanate d'acétyle

Autor(en): **Spahr, Albert**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **30 (1901-1902)**

PDF erstellt am: **17.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-88474>

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.

Séance du 23 mai 1902

DES THIOCYANATES D'ARYLES

ET DE LEUR ACTION

SUR

L'ACIDE THIOACÉTIQUE ET LE SULFHYDRATE D'ÉTHYLE

ET

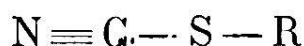
DU THIOCYANATE D'ACÉTYLE

PAR ALBERT SPAHR

INTRODUCTION

Les thiocyanates de la formule générale CNSR forment deux classes de dérivés isomères.

1^o Les thiocyanates normaux, dont la constitution est exprimée par la formule :



2^o Les isothiocyanates ou thiocarbimides, ayant pour formule de constitution :



Suivant la nature du radical, on distingue les thiocyanates alkyliques et les thiocyanates aryliques; les premiers s'obtiennent facilement par double décomposition d'un halogène-alkyle ou d'un alkylsulfate avec un thiocyanate alcalin. Les seconds ne peuvent pas être préparés d'une manière analogue.

C'est en 1875 que M. Billeter indiqua une méthode de préparation des thiocyanates d'aryles, qu'il obtient en faisant agir le chlorure de cyanogène sur les mercaptides de plomb; cette réaction est très nette. En outre, le même auteur constata qu'il se produit aussi des thiocyanates aryliques en traitant un sel de diazobenzène par l'acide thiocyanique, mais que la réaction n'est pas nette, vu qu'elle est accompagnée de la formation de produits secondaires en proportion assez considérable.

Plus tard, M. Gattermann¹, et à peu près en même temps M. Thurnauer² recommandèrent, comme méthode de préparation des thiocyanates aryliques, une modification de la seconde méthode de M. Billeter, en appliquant à la transformation des diazoïques la réaction de Sandmeyer. Cette méthode donnerait, d'après ces auteurs, de meilleurs résultats que les procédés employés par M. Billeter; elle est indiquée dans l'ouvrage de Beilstein comme méthode de préparation.

Or, à l'occasion de quelques articles de M. Berthelot sur les chaleurs de combustion des thiocyanates et des sénévols³, M. Billeter, appelé à s'occuper de nouveau de ces corps, remarqua que les méthodes de préparation de M. Gattermann et de M. Thurnauer donnent des résultats bien moins favorables que ceux de son premier procédé et qu'il est à peu près impossible d'obtenir des corps purs. Il m'a alors engagé à faire une comparaison entre sa méthode et celle de MM. Gattermann et Thurnauer. J'ai profité de l'occasion pour préparer quelques thiocyanates aromatiques nouveaux.

¹ Ber. XXIII, 738.

² Ber. XXIII, 769.

³ Comptes rendus CXXX, 441; CXXXII, 57.

au moyen du chlorure de cyanogène agissant sur les mercaptides de plomb, et d'appliquer cette réaction à la préparation du thiocyanate d'acétyle qui n'est pas encore connu; enfin, j'ai étudié les produits d'addition et de décomposition de ces thiocyanates avec l'acide thioacétique et le sulfhydrate d'éthyle. C'est le résultat de ce travail que je vais exposer dans les pages suivantes.

APERÇU THÉORIQUE ET HISTORIQUE

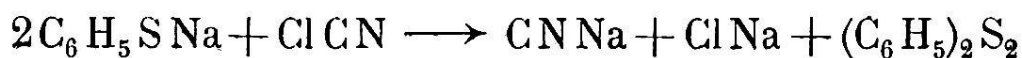
Des méthodes de préparation des thiocyanates d'aryles.

Préparation des thiocyanates par le chlorure de cyanogène et les mercaptides de plomb.

Pour obtenir le thiocyanate de phényle, M. Billeter essaya d'abord l'action du chlorure de cyanogène sur le sulfhydrate de phényle, combinaison contenant déjà l'atome de soufre lié au radical aromatique; mais il constata qu'une partie du sulfhydrate se transforme en bisulfure de phényle,



Clemm¹ avait déjà montré que le thiophénate de sodium se décompose avec le chlorure de cyanogène en donnant du bisulfure de phényle, du cyanure et du chlorure de sodium:



¹ J. pr. Ch. II, 1, 147.

M. Billeter emploie alors le sel de plomb, qu'il met en suspension dans l'alcool, et il introduit le chlorure de cyanogène. La réaction principale donne le thiocyanate de phényle et le chlorure de plomb. Comme produit secondaire, il se forme un peu de bisulfure de phényle. Par ce procédé, il a préparé, avec d'excellents rendements, les thiocyanates de phényle et de β naphthyle. Gabriel¹ a aussi obtenu le thiocyanate de métaphénylène.

Soit dans le but d'examiner le procédé en lui-même, en vue de la comparaison avec la méthode par diazotation, soit pour me procurer la matière première dont j'avais besoin pour mes recherches ultérieures, j'ai préparé au moyen de ce procédé le thiocyanate de phényle un grand nombre de fois et j'ai constaté que les uniques produits de la réaction entre le chlorure de cyanogène et le thiophénate de plomb sont le thiocyanate de phényle et une très petite quantité de bisulfure de phényle.

Une seule distillation suffit pour éliminer le bisulfure, qui forme le résidu de la distillation (point d'ébullition 310°), et pour obtenir le thiocyanate de phényle parfaitement pur. En effet, dès la première distillation, la totalité du produit passe dans l'intervalle de quelques degrés et plus de 90 % entre $231^{\circ},4$ et $231^{\circ},8$. Le liquide distillé est absolument incolore.

Avec tout autant de succès, j'ai préparé par cette méthode les thiocyanates suivants :

1. *Le thiocyanate d'orthotolyle.* — L'huile brute, qui a donné les 98,8 % de la quantité théorique, calculée en thiocyanate, contenait 94,5 % de thiocyanate et :

¹ Ber. X, 184.

4,3 % de bisulfure de tolyle. Ce thiocyanate a été décrit par M. Thurnauer comme étant une huile de couleur orangée, de mauvaise odeur, ayant à la pression de 765,5^{mm} un point d'ébullition de 243-246°. Pur, préparé par la méthode du chlorure de cyanogène, c'est un liquide incolore, mobile, odeur caractéristique des thiocyanates. A la pression de 10^{mm}, il bout à 117°,2 et à la pression de 717^{mm} il bout de 242,8-243°,4 en dégageant un peu d'acide cyanhydrique. Sa densité à 15° est 1,1266.

2. *Le thiocyanate de paratolyle* (huile brute 99 %; thiocyanate 95,1 %; bisulfure 3,8 %). — D'après la description de Thurnauer, c'est une huile à odeur douceuse désagréable, ayant un point d'ébullition de 245-250° à la pression de 765,5^{mm}. Pur, c'est un liquide mobile, incolore, odeur intense assez agréable; à la pression de 11^{mm} son point d'ébullition est 118° et à 717^{mm} 244,4-245°,1; sa densité à 15° est 1,1196.

3. *Le thiocyanate de chlorophényle*. — Corps solide se présentant à l'état de magnifiques aiguilles blanches, d'un éclat soyeux; solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène; point de fusion 31°,8.

4. *Le thiocyanate de parabromophényle* est un corps solide, blanc, cristallisant en aiguilles d'un éclat soyeux; soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène. Point de fusion, 50°,2. J'ai obtenu les 93 % de la quantité théorique.

5. *Le thiocyanate de paranitrophényle* (83 % de la quantité théorique) est un corps solide, légèrement coloré en jaune, soluble dans l'alcool et l'éther et cristallisant en petites aiguilles. Point de fusion 124°,2.

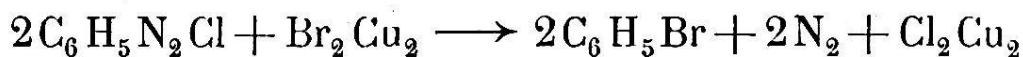
Le côté faible de la méthode consiste dans la nécessité de travailler avec le chlorure de cyanogène. Comme je le ferai voir dans la partie expérimentale, je crois avoir réussi à simplifier cette préparation, de manière à en faire une opération qui n'offre plus aucun inconvénient sérieux.

Préparation des thiocyanates par la méthode des diazoïques.

M. Billeter constata qu'il se forme du thiocyanate de phényle en faisant agir l'acide thiocyanique sur le sulfate de diazobenzène, mais que le rendement est très faible :



Lorsque Sandmeyer eut montré que les composés diazoïques, chauffés avec le chlorure ou le bromure cuivreux, échangent leur groupe diazoïque contre un atome de chlore ou de brome avec une grande facilité, et que la réaction s'accomplit avec beaucoup de netteté, conformément à l'équation :

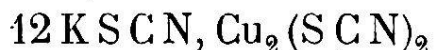


il était naturel de penser que le thiocyanate cuivreux devait agir d'une manière analogue sur les diazoïques et que la réaction serait beaucoup plus nette qu'avec l'acide thiocyanique.

MM. Gattermann et Haussknecht, et quelque temps après M. Thurnauer, ont employé le thiocyanate cuivreux pour la préparation des thiocyanates aromatiques. M. Gattermann diazote le sulfate d'aniline par la méthode habituelle et introduit dans la solution du sulfate de diazobenzène une solution aqueuse de thio-

cyanate de potassium, puis, peu à peu, en remuant continuellement, une pâte de thiocyanate cuivreux. Il affirme que le rendement est supérieur à celui que donne la méthode de M. Billeter.

M. Thurnauer, au lieu de thiocyanate cuivreux, emploie la solution d'un sel double de thiocyanate cuivreux et de thiocyanate de potassium ayant la formule :



Il a préparé les thiocyanates de phényle, d'ortho- et de para-tolyle. C'est seulement avec celui d'ortho-tolyle qu'il a examiné les rendements; dans l'opération la mieux réussie, il obtient 6g de thiocyanate, à partir de 10g de toluidine, ce qui fait un rendement de 40 %.

J'ai examiné les deux méthodes en variant les conditions de l'opération, mais sans sortir des indications données par les auteurs et j'ai obtenu les résultats suivants :

Le procédé de MM. Gattermann et Haussknecht a été exécuté six fois pour le thiocyanate de phényle, la méthode de M. Thurnauer a été appliquée deux fois à la préparation du thiocyanate de phényle, deux fois à celle du thiocyanate d'ortho-tolyle et une fois à celle du thiocyanate de para-tolyle.

Les deux méthodes ont donné des résultats semblables.

On obtient, en huile brute, distillée à la vapeur d'eau, de 40 à 50 % (dans le cas de la paratoluidine encore beaucoup moins) de la quantité théorique calculée pour le thiocyanate. Mais les produits sont loin d'être purs et ce n'est qu'après un fractionnement

méthodique qu'on parvient à en extraire un produit à peu près pur, encore coloré et distillant dans l'intervalle de plusieurs degrés. Les rendements définitifs sont naturellement assez faibles et n'atteignent, par exemple pour le thiocyanate de phényle, que les 27 % de la théorie.

Il résulte donc de mes nombreux essais qu'au point de vue de la netteté des réactions, des rendements et surtout de la pureté des produits, le procédé par diazotation ne soutient pas, même dans sa nouvelle forme, la comparaison avec le procédé par le chlorure de cyanogène et les mercaptides de plomb.

Ce n'est que lorsqu'il s'agit de préparer rapidement une petite quantité d'un thiocyanate aryle à peu près pur, à partir d'une amine facilement accessible, que le procédé par diazotation se recommandera. Mais dès qu'on voudra se procurer des quantités plus grandes d'un produit très pur, la méthode de M. Billerter seule se recommande.

Lorsque le commerce ou l'industrie offriront à bon marché les acides sulfoniques ou même les sulfochlorures — comme c'est le cas pour les sulfochlorures d'ortho- et de para-tolyle qui se fabriquent en vue de la préparation de la saccharine Fahlberg — cette dernière méthode est de toute manière préférable.

MM. Gattermann et Haussknecht recommandent même de préparer les thiophénols par la décomposition, au moyen du sulfhydrate de potassium, des thiocyanates obtenus par diazotation. Etant donné la facilité et la netteté avec laquelle les thiophénols s'obtiennent par réduction des sulfochlorures avec l'étain et l'acide chlorhydrique et, d'autre part, les

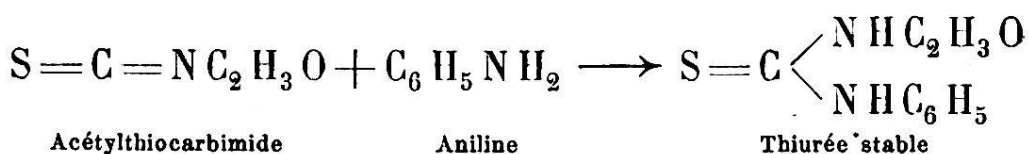
résultats insuffisants de la méthode par diazotation, il ne peut pas être question de prendre cette recommandation au sérieux.

Dans leur communication, MM. Gattermann et Haussknecht prétendent que leur méthode donne de meilleurs rendements que celle de M. Billeter et c'est sans doute pour cette raison que l'ouvrage de Beilstein indique, comme méthode de préparation des thiocyanates aromatiques, la décomposition des diazoïques par le thiocyanate cuivreux. Or, d'après ce que nous venons de voir, il est évident que MM. Gattermann et Haussknecht entendent par la méthode de M. Billeter celle de la décomposition du diazobenzène par l'acide thiocyanique; mais M. Billeter ne donne pas cette décomposition comme méthode de préparation, il indique seulement qu'il se forme un peu de thiocyanate dans cette réaction.

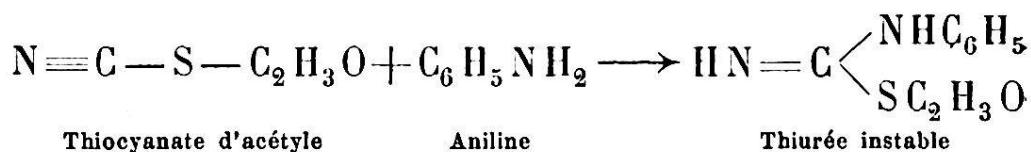
Du thiocyanate d'acétyle.

Le corps qui résulte de l'action du thiocyanate de plomb sur le chlorure d'acétyle figure dans les ouvrages modernes sous le nom de thiocyanate d'acétyle. Il y a trente ans, lorsqu'on ne distinguait pas les thiocyanates des sénévols, on l'appelait sénévol, tandis que plus tard, conformément à sa formation on le considérait comme un thiocyanate. Dixon, qui a préparé des thiurées par l'action de ce corps sur les amines et qui a décrit des dérivés analogues qu'il a obtenus avec les chlorures d'autres acyles, les traite de thio-carbimides sans que nous ayons pu trouver un passage dans lequel il discute spécialement la constitution de

ce corps. Avant d'avoir eu connaissance des travaux de Dixon, M. Billeter était aussi arrivé à la conclusion que ce thiocyanate d'acétyle n'est pas un thiocyanate, mais bien un sénévol, et cela pour deux raisons. D'abord, parce que sa décomposition en sulfure de carbone et probablement en diacétyl-cyanamide, ne s'explique qu'en lui donnant la constitution des thiocarbimides. Secondement : le fait qu'il se combine avec l'aniline en formant l'acétylphénylthiurée stable de M. Hugershoff ne s'explique également qu'avec cette constitution :

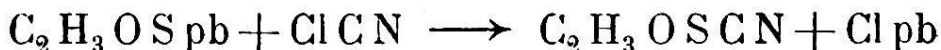


Avec le thiocyanate d'acétyle, nous aurions :



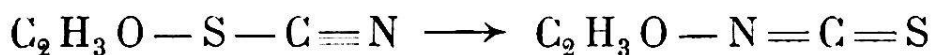
M. Billeter donne à la thiurée instable la formule que je viens d'indiquer.

M. Billeter a supposé qu'on obtiendrait le thiocyanate d'acétyle en traitant le thioacétate de plomb par le chlorure de cyanogène; le soufre étant déjà lié au radical acétyle, CN remplacera le plomb :



En faisant un essai dans ce sens, il constata la présence du bisulfure d'acétyle comme produit principal. Reprenant cet essai, j'ai obtenu un liquide dont l'odeur excessivement piquante rappelle tout à fait l'acétylthiocarbimide. Dans un mélange réfrigérant,

une partie de ce liquide se prend en belles tables blanches, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et ayant un point de fusion de 60-61°; elles sont formées par du sulfure de cyanogène. Le liquide est un mélange de thiocyanate d'acétyle et d'acétylthiocarbimide, mais il est impossible de les séparer, car le thiocyanate se transforme déjà à la température ordinaire et plus rapidement pendant la distillation en son isomère. Le chlorure de cyanogène donne donc le thiocyanate, qui se transforme en acétylthiocarbimide :



Stabilité du thiocyanate de phényle.

Certains thiocyanates sont moins stables que les thiocarbimides isomères, de sorte que sous l'influence de la chaleur ils se transforment en leurs isomères. Tels sont les thiocyanates d'allyle et de méthyle. M. Berthelot¹ explique cette différence de stabilité par des relations thermochimiques, la transformation des thiocyanates en isothiocyanates étant accompagnée d'un changement exothermique. Dans sa première publication, il dit ne pas avoir fait de comparaisons sur les composés phényliques, à cause de la transformation spontanée du normal en sénévol. M. Billeter lui ayant fait remarquer que le thiocyanate de phényle est plus stable qu'on ne le pense en général, et lui ayant envoyé un échantillon de ce composé, il a fait des essais sur les chaleurs de combustion des deux isomères. Avec le phénylsénévol, il a trouvé que la

¹ Comptes rendus CXXX, 441; CXXXII, 57.

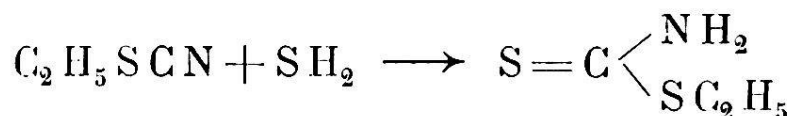
chaleur de formation à partir des éléments est de $-46^{\text{cal}},5$. Dans un premier essai sur le thiocyanate de phényle, il trouva que cette chaleur de formation à partir des éléments était de $-63^{\text{cal}},7$. Un mois plus tard, en traitant ce même thiocyanate, il ne trouva plus que -50^{cal} pour la formation par les éléments. De ces chiffres, il conclut que le produit avait été transformé, en majeure partie, en phénylsénévol, dans l'intervalle d'un mois d'été. Or, si nous examinons les points d'ébullition des liquides sur lesquels il a opéré, nous voyons que le phénylsénévol avait un point d'ébullition fixe de $221^{\circ},5$; le thiocyanate bout à $231-232^{\circ}$. Le produit qui s'était transformé en sénévol avait le soir avant la combustion, d'après M. Berthelot lui-même, un point d'ébullition fixe de 232° .

Il paraît pour le moins étrange de conclure à une transformation ensuite de la seule donnée thermochimique, alors que le point d'ébullition n'avait pas varié et sans que la transformation ait été vérifiée par des réactions chimiques. J'ai cependant fait quelques essais pour voir si cette transformation du thiocyanate en son isomère était réelle. Chauffé en tube scellé, à une température de 100° , le thiocyanate de phényle ne subit aucun changement, le point d'ébullition du liquide est toujours constant à 232° . Afin de trancher définitivement cette question, quelques grammes de thiocyanate ont été scellés dans un tube qui a été chauffé pendant 26 heures dans la vapeur de benzoate d'éthyle à 209° ; aucune transformation n'a pu être constatée. Le produit fut distillé et les premières gouttes qui auraient dû contenir le sénévol, s'il s'en était formé, furent additionnées d'une quantité équivalente d'aniline. Il ne se produisit aucune

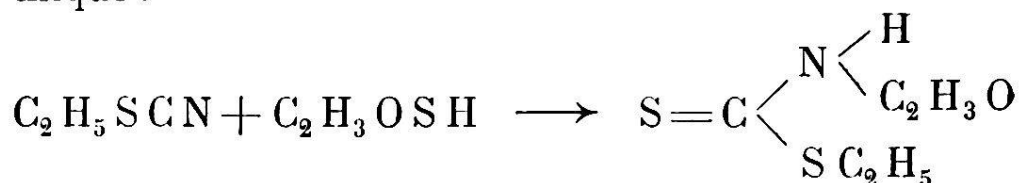
trace de thiocarbanilide. Nous pouvons donc affirmer que, sous l'influence de la chaleur seule, le thiocyanate de phényle ne se transforme pas en son isomère.

**Produit d'addition du thiocyanate de phényle
et de l'acide thioacétique.**

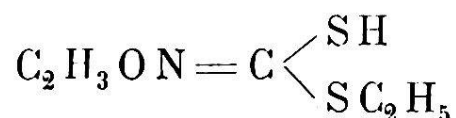
M. Chanlaroff¹ a constaté que le thiocyanate d'éthyle, chauffé avec l'acide thioacétique forme un produit d'addition. Il compare ce composé à celui que forme l'hydrogène sulfuré et le thiocyanate d'éthyle, l'ester éthyldithiocarbamique, auquel il donne la constitution suivante :



Il attribue à son produit d'addition une constitution analogue et l'appelle ester acétyléthyldithiocarbamique :

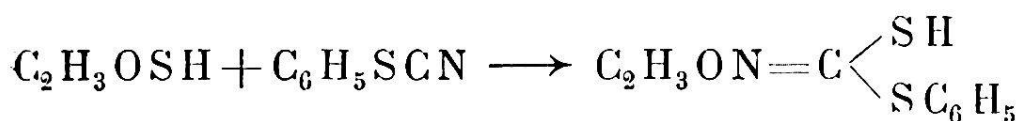


Sans discuter ici la question de la constitution des thiamides, qui n'a que des rapports éloignés avec notre sujet, nous préférons pour ce corps et pour les corps analogues la formule tautomérique :



¹ B. P., XV, 1987.

En appliquant la réaction de M. Chanlaroff aux thiocyanates aromatiques, j'ai obtenu, avec une grande facilité, les produits d'addition du thiocyanate de phényle et du thiocyanate de para-tolyle. Ces deux composés se présentent sous la forme de belles aiguilles jaunes, solubles dans l'alcool et l'éther, solvants dans lesquels ils cristallisent très facilement:

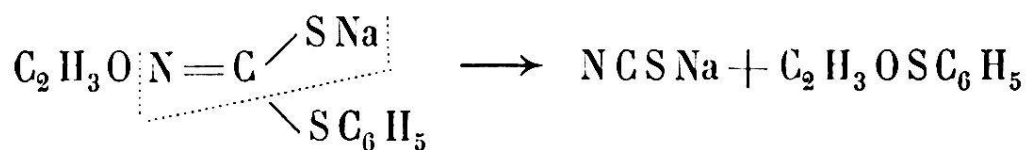


D'après la formule de constitution, nous pouvons appeler ce composé acide acétyliminophénylcarbondithioïque, et le produit d'addition de paratolyle: acide acétyliminocrésylcarbondithioïque.

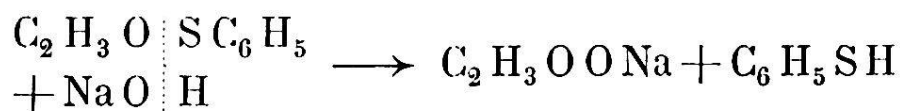
Pour obtenir des réactions aussi nettes que possible et des rendements supérieurs, j'ai utilisé l'acide thioacétique pur. J'ai remarqué, à cette occasion, comme M. Billeter l'avait du reste déjà constaté, que le point d'ébullition de ce corps est 85,8-86⁰,0 et non pas 92-96⁰ ainsi qu'il est indiqué dans les ouvrages de chimie.

**Décomposition par la chaleur
de l'acide acétyliminophénylcarbondithioïque
et de son sel de sodium.**

Lorsque, dans l'acide, on remplace l'hydrogène du groupe SH par un atome de sodium, on obtient des tables cristallines très hygroscopiques du sel de sodium. Soumises à la distillation, elles se décomposent complètement en donnant du thiocyanate de sodium et du thioacétate de phényle, d'après le schéma suivant:

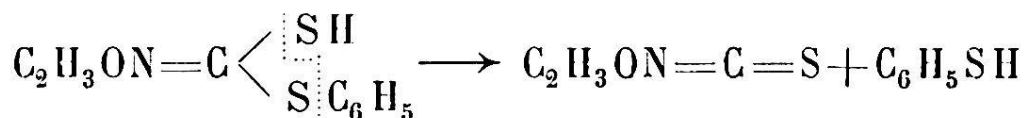


Ce dernier est un liquide incolore, qui bout entre 220-221° et qui se saponifie avec l'hydrate de sodium en donnant le thiophénol et l'acétate de sodium :

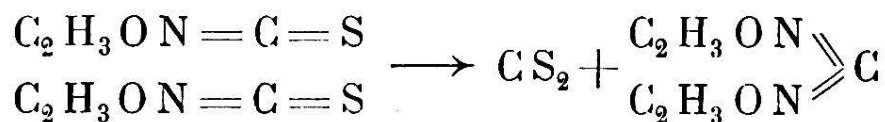


Lorsqu'on distille l'acide libre, les produits qui résultent de la décomposition permettent de conclure que la molécule se scinde de trois manières différentes :

1. En thiophénol, qui se forme en assez grande quantité, et en acétylthiocarbimide d'après le schéma suivant :



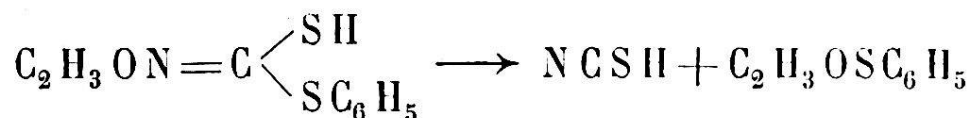
L'acétylthiocarbimide à son tour se décompose en majeure partie en sulfure de carbone, dont j'ai constaté la présence, et en une autre substance de couleur brune, non cristallisable, qu'on peut considérer comme un polymère ou un autre produit de transformation de la diacétylcyanamide, dont on doit admettre la formation en premier lieu :



L'acétylsénévol pur se décompose en effet lentement à la température ordinaire en donnant le sulfure

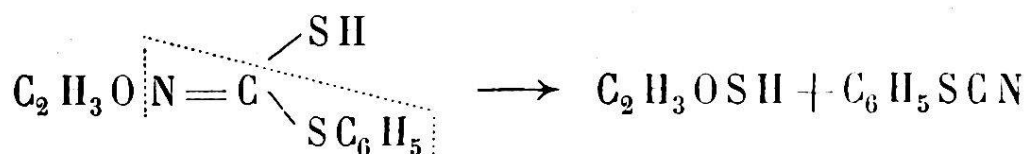
de carbone et cette même matière brune incristallisable.

2. En thioacétate de phényle et acide thiocyanique :



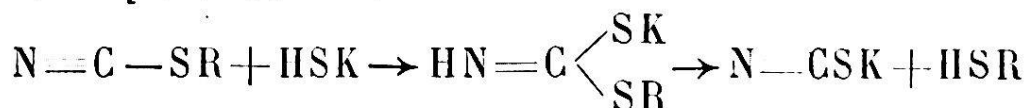
La présence de l'acide thiocyanique est indiquée par sa réaction avec le chlorure ferrique et celle du thioacétate de phényle par son point d'ébullition 220°. Cette décomposition est analogue à celle du sel de sodium, mais elle n'est que très secondaire.

3. En thiocyanate de phényle et en acide thioacétique, c'est-à-dire en les ingrédients :

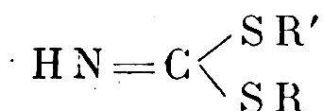


Action du sulfhydrate d'éthyle sur le thiocyanate de phényle.

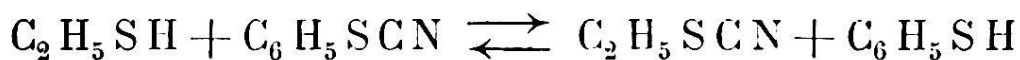
Elle a été étudiée dans l'espoir d'élucider le mécanisme de la réaction entre les thiocyanates organiques et les sulfhydrates alcalins, qui s'explique probablement par le schéma suivant :



On s'attendait donc à la formation d'un produit d'addition de la formule :



ou à la production d'un mélange, en équilibre, des deux thiocyanates et des deux sulfhydrates, conformément à l'équation :



En réalité la réaction est toute différente, les radicaux monoatomiques $\text{C}_6\text{H}_5\text{S} -$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{S} -$, s'unissent deux à deux pour former le bisulfure d'éthyle, le bisulfure de phényle et le bisulfure d'éthyle et de phényle. Le radical cyanogène du thiocyanate s'unit à l'hydrogène du mercaptan pour former l'acide cyanhydrique, facile à constater par son odeur, mais qui, à son tour, se décompose en majeure partie, en produisant de l'hydrogène, de l'ammoniaque et une masse noire charbonneuse composée en grande partie de paracyanogène.

Le thiocyanate d'éthyle et le sulfhydrate de phényle chauffés ensemble donnent exactement les mêmes résultats.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation des thiocyanates à partir des amines.

1. Thiocyanate de phényle.

Des nombreux essais qui ont été faits dans des conditions variées, je ne décrirai que les deux derniers, dans lesquels les prescriptions de Gattermann et Haussknecht ont été appliquées exactement :

1. 31g ($\frac{1}{3}$ de molécule) d'aniline dissous dans 100g d'acide sulfurique et 200g d'eau ont été diazotés à 0°.

Le vase fut sorti du mélange réfrigérant, et après avoir ajouté une solution de 35g de thiocyanate de potassium, une pâte de thiocyanate cuivreux fut introduite peu à peu, dans l'intervalle d'une heure et demie. Le dégagement d'azote commence aussitôt; la température monte peu à peu et atteint 25°. A ce moment, elle fut maintenue constante par l'introduction de petits morceaux de glace. Le dégagement d'azote avait cessé, bien avant que la totalité de la pâte fût introduite. L'agitateur mécanique fonctionnait pendant toute la durée de l'opération. Deux heures plus tard: distillation à la vapeur d'eau. Le produit huileux de la distillation pesait 17g.

Distillation fractionnée.

Jusqu'à 228°	2g,8
De 228 à 232°,5	8g,5
De 232,5 à 235°	3g,2
De 235 à 240°	1g,4
Reste	1g,2
	<hr/>
	17g,1

2. Mêmes proportions qu'en (1). La pâte de thiocyanate cuivreux fut introduite en 40 minutes; pendant cette introduction la masse fut maintenue à une température au-dessous de 0°. Ensuite, on laissa la température s'élever d'elle-même et une heure plus tard elle avait atteint + 4°. Le dégagement d'azote avait commencé aussitôt et il continua assez vivement au moins pendant 5 heures. Le lendemain, distillation à la vapeur d'eau.

Huile brute obtenue 22g.

Distillation fractionnée.

Jusqu'à 227°	4g,2
De 227 à 232°,5	8g,8
De 232 à 235°	3g,6
De 235 à 240°	2g,6
Résidu	<u>3g,0</u>
	22g,2

Les fractions correspondantes furent réunies et soumises, les unes après les autres, à un fractionnement méthodique, comprenant en tout 17 distillations.

Résultat final.

Une portion de 27g,5 recueillie entre 227 et 233° distilla enfin comme suit :

Jusqu'à 228°	2g,6
De 228 à 233°	24g,5

Point d'ébullition le plus constant de 230 à 232°.

Le point d'ébullition du thiocyanate de phényle pur est dans ces mêmes conditions de 231°,6. Le produit avait une coloration légèrement jaunâtre.

Rendement (calculé pour 24g,5 de produit) 27,2%.

Pour les thiocyanates d'ortho- et de para-tolyle, j'ai employé exactement les prescriptions de Thurnauer. Je ne décrirai ici que l'opération ayant donné les meilleurs résultats.

2. Thiocyanate d'ortho-tolyle.

36g d'ortho-toluidine sont dissous dans 36g d'acide sulfurique à 92% et 50g d'eau, refroidis à 0° et dia-

zotés par une solution de 23g de nitrite de sodium. D'autre part, on prépare le thiocyanate cuivreux en précipitant, par 28g de thiocyanate d'ammonium, une solution de 80g de sulfate de cuivre et 150g de sulfate ferreux. Ce thiocyanate cuivreux est dissous dans 180g de thiocyanate d'ammonium. Lorsque la solution de sulfate de diazobenzène eut pris la température de la chambre, la solution de thiocyanate cuivreux fut introduite par petites portions pendant deux heures, en remuant par l'agitateur mécanique. Le lendemain, le thiocyanate fut extrait à l'éther secoué avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis avec une solution d'hydrate de sodium. Le résidu d'évaporation de la solution étherée était une huile foncée pesant 27g,5. Rendement brut 56 %.

Ces 27g,5 furent ajoutés à 13g,5, provenant d'un autre essai et distillés dans le vide à la pression de 12mm.

Distillation fractionnée. — Pression 12mm.

Jusqu'à 115 ^o ,5	5g
De 115 ^o ,5 à 121 ^o	14g,5
De 121 ^o à 135 ^o	4g
Résidu.	17g
	<hr/>
	40g,5

La fraction ayant passé de 115,5 à 121^o est une huile orangée.

3. Thiocyanate de para-tolyle.

Pour le thiocyanate de para-tolyle, l'opération qui a donné les meilleurs résultats a été exécutée dans les mêmes conditions que celles décrites plus haut

pour le thiocyanate d'ortho-tolyle. Le thiocyanate cuivreux avait été dissous dans 200g de thiocyanate de potassium et le thiocyanate de para-tolyle formé fut extrait de la masse par la vapeur d'eau. Rendement brut 32 %, soit 15g,5 à partir de 36g de paratoluidine.

Ces 15g,5 furent additionnés de 7g provenant d'une autre opération et soumis à la distillation fractionnée à la pression de 10^{mm}.

Distillation fractionnée de 22g,5.

Jusqu'à 115°	4g,5
De 115 à 125°	3g,8
De 125 à 140°	3g,1
Résidu pâteux	<u>10g,8</u>
	22g,2

Redistillées, la première et la seconde fraction donnent un liquide huileux assez fortement coloré, qui est loin d'être le thiocyanate pur.

Substances employées à la préparation des thiocyanates par la méthode du chlorure de cyanogène.

Thiophénol. Ortho- et para-thio-crésylol. Para-chloro- et para-bromo-thiophénol. — Le thiophénol et ses deux dérivés para-chloré et para-bromé, les ortho- et para-thiocrésylol furent préparés par réduction des sulfochlorures correspondants au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, méthode qui donne d'excellents résultats. Les sulfochlorures furent introduits par petites portions dans le mélange d'étain et d'acide

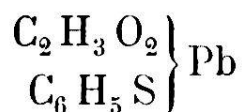
chlorhydrique bouillant au réfrigérant ascendant, en attendant après chaque introduction que le liquide, d'abord trouble, se fût clarifié. Pour une molécule de sulfochlorure, j'ai toujours employé trois atomes d'étain, puisque le chlorure stanneux contribue également à la réduction. Le produit de la réaction fut distillé à la vapeur d'eau. Les thiophénols, séparés de l'eau dans l'entonnoir à robinet ou, s'ils sont solides, par filtration, sont, après dessiccation, immédiatement purs. Ils s'obtiennent avec des rendements variant de 80 à 94 %. Toutes ces opérations doivent être faites aussi rapidement que possible pour éviter la transformation des sulfhydrates en bisulfures, par l'oxygène de l'air.

Les chlorures des acides benzènesulfonique, para-chloro- et para-bromobenzènesulfonique ont été préparés par la méthode habituelle (action du pentachlorure de phosphore sur les sels de sodium des acides respectifs). En employant les sels purs, il suffit d'ajouter le pentachlorure de phosphore, par petites portions, au sel de sodium, en remuant continuellement et peu à peu la masse devient liquide.

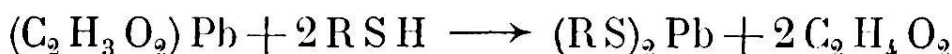
Les chlorures des acides ortho- et para-toluènesulfonique m'ont été fournis, à titre gracieux, par la fabrique de produits chimiques Sandoz & C^{ie}, à Bâle. Ils ont été purifiés par une distillation fractionnée dans le vide.

Mercaptides de plomb. — Ces composés se préparent en ajoutant une solution d'acétate de plomb dans l'alcool dilué à une solution alcoolique de sulfhydrate, contenant un léger excès de sulfhydrate. Il vaut mieux ne pas introduire le sulfhydrate dans l'acétate de

plomb, car il se précipite, en opérant ainsi, un produit intermédiaire :



qui ne se transforme que très lentement en mercaptide de plomb.



Exemple : 55g de thiophénol ($1/2$ molécule) sont dissous dans 200^{cm}³ d'alcool et la solution est additionnée d'une solution de 94g d'acétate de plomb dans 500^{cm}³ d'eau et 1000^{cm}³ d'alcool. Il se produit un volumineux précipité jaune, qui est filtré, lavé à l'alcool et séché dans le vide. Tous ces thiophénates de plomb se présentent à l'état de belles poudres jaune d'or. Les rendements ne laissent évidemment rien à désirer.

Paranitro-thiophénol. — Le paranitro-thiophénol se prépare, d'après Willgerodt¹, à partir du sulfure de potassium et du parachloronitrobenzène, lequel s'obtient par la méthode de Riche², en nitrifiant le chlorobenzène et en séparant le dérivé para de son isomère ortho par cristallisations successives dans l'alcool. Il est à l'état de belles paillettes fondant à 83°. Le rendement en produit para- est de 50 %. Chauffé deux à trois minutes à l'ébullition avec une solution alcoolique de sulfure de potassium, ce parachloronitrobenzène se transforme en nitrothiophénate de potassium, qui est séparé d'un reste de chloroni-

¹ Ber., XVIII, 331.

² Ann. 121, 357.

trobenzène et du bisulfure formé en versant la solution dans l'eau froide. L'acide chlorhydrique, ajouté à la solution aqueuse, précipite le nitrothiophénol, qui est purifié par dissolution dans l'hydrate de sodium et reprécipitation par l'acide chlorhydrique. Il n'est pas possible de le purifier par cristallisations dans l'alcool, sa transformation en bisulfure étant trop rapide.

Le *nitrothiophénate de plomb* $(C_6H_4NO_2S)_2Pb$ s'obtient de la manière suivante : On dissout le nitrothiophénol dans un excès d'hydrate de sodium, on filtre sur du coton de verre pour séparer un peu de bisulfure, dont la formation ne peut jamais être évitée, on neutralise l'excès d'hydrate de sodium par l'acide acétique (lorsque la solution est neutre, il se forme un léger trouble) et on ajoute la quantité théorique d'acétate de plomb. Le mercaptide forme un volumineux précipité jaune brun; on le filtre, on le lave avec de l'eau et on le sèche dans le vide. Le nitrothiophénate de plomb est une poudre semblable aux autres mercaptides de plomb, mais de couleur plus foncée. La composition du produit a été vérifiée par un dosage de plomb.

Substance employée . . .	0g,1632
Sulfate de plomb obtenu.	0g,0971
Plomb déduit	40,45 %
Théorie	40,19 %

Chlorure de cyanogène ClCN. — La préparation du chlorure de cyanogène constitue l'un des principaux inconvénients de la méthode de M. Billeter, aussi j'ai mis tous mes soins à la simplifier autant que possible. La méthode employée ordinairement consiste à intro-

duire le chlore dans l'acide cyanhydrique aqueux ; elle nous paraît, en effet, préférable à l'action du chlore sur le cyanure de mercure pour plusieurs raisons et à l'introduction du cyanure de potassium dans l'eau de chlore, qui donne une solution trop diluée, mais elle se complique par la nécessité de préparer l'acide cyanhydrique. Sur le conseil de M. Billeter, j'ai réduit cette préparation à sa plus simple expression en employant une solution de cyanure de potassium additionnée de la quantité équivalente d'acide chlorhydrique. Le cyanure de potassium (1 molécule) est dissous dans 100^{cm}3 d'eau, et à la solution, refroidie par un mélange réfrigérant, on ajoute un équivalent d'acide chlorhydrique d'une concentration de 18 %₀. Pour activer l'absorption du chlore, j'ai fixé le ballon contenant l'acide cyanhydrique à une machine à secouer ; le tube abducteur communique avec un grand flacon laveur cylindrique rempli d'eau et on règle le courant de chlore de manière que le niveau de l'eau, dans le flacon laveur, indique toujours une certaine pression, sans que des bulles de gaz s'en échappent. Dans ces conditions, un courant de chlore assez rapide est complètement absorbé. Il est bon de refroidir le ballon en l'entourant d'un linge mouillé qu'on renouvelle fréquemment ou qu'on attache de manière à pouvoir refroidir par des morceaux de glace. J'ai ordinairement intercalé, entre le flacon laveur et le ballon contenant l'acide cyanhydrique, un récipient placé dans un mélange réfrigérant, destiné à recueillir les vapeurs de chlorure de cyanogène qui s'échappent pendant l'introduction du chlore. Dans ce cas, j'ai préféré également condenser tout le chlorure de cyanogène dans ce même réci-

vient avant de l'employer. En sortant le récipient du mélange réfrigérant, le chlorure de cyanogène commence bientôt à bouillir, et il est facile de régler le courant du gaz, soit en chauffant avec la main, soit en refroidissant avec de l'eau glacée. De cette façon, la chloruration d'une molécule de cyanure de potassium demande environ deux heures et demie. J'ai préparé le chlorure de cyanogène une vingtaine de fois sans aucun inconvénient, et toute l'opération, y compris le montage de l'appareil à chlore et l'introduction du chlorure de cyanogène dans le ballon contenant le mercaptide ne dure pas plus de quatre heures.

Préparation des thiocyanates.

Toutes ces combinaisons se préparent d'une façon analogue, et comme type de toutes les opérations, je décrirai la manière de procéder pour le thiocyanate de phényle.

Thiocyanate de phényle.



On introduit dans le mercaptide de plomb, en suspension dans l'éther (750^{cm}³ pour une demi-molécule de sulfhydrate), le chlorure de cyanogène auquel on a enlevé l'excès de chlore en le faisant passer dans une tour remplie d'antimoine. Le chlorure gazeux se dissout dans le liquide et agit peu à peu sur le mercaptide en le transformant en thiocyanate et chlorure de plomb. On laisse en contact jusqu'à ce que le précipité soit devenu absolument blanc, ce qui arrive environ au bout de deux jours. On filtre à la pompe, on lave le précipité avec l'éther et on distille la solu-

tion étherée au bain-marie. Le résidu de la distillation forme le thiocyanate brut.

M. Billeter introduisait le mercaptide de plomb dans l'alcool, mais divers essais ont prouvé qu'il est préférable d'employer l'éther, quoique la réaction soit un peu plus lente, car la quantité de bisulfure qui se forme comme produit secondaire est plus faible.

En partant de 55g de thiophénol, une première opération a donné 66g,5 de produit brut, soit un rendement de 98,5 %. Ce produit brut ne contient, outre le thiocyanate de phényle, qu'une minime quantité de bisulfure; en effet, il distille presque en entier dans un intervalle de quatre dixièmes de degré, soit de 231^o,4 à 231^o,8 à la pression de 726^{mm}. Le résidu de 1g,5 présente, après une seule recristallisation dans l'alcool, le point de fusion 59^o,8 du bisulfure de phényle.

Le thiocyanate de phényle, déjà décrit par M. Billeter, est un liquide incolore, mobile, à odeur étherée caractéristique; son point d'ébullition est 231^o,6 à la pression de 726^{mm}. Sa densité a été vérifiée par le piknomètre de Sprengel: elle est de 1,1527 à 15^o.

M. Thurnauer avait constaté que le thiocyanate de phényle et ses homologues provoquent sur la peau une violente démangeaison, assez douloureuse, ce qui l'a empêché de continuer l'étude de ces combinaisons. Ennuyé aussi par cette démangeaison que provoquent à un degré même plus fort les nouveaux thiocyanates décrits plus loin, j'ai trouvé que pour en atténuer les effets, il suffit de se tremper les mains, pendant quelques minutes, dans une solution de sulfhydrate d'ammonium, qui transforme le thiocyanate en thiophénol, inoffensif à cet égard.

Thiocyanates de para- et d'ortho-tolyle.



En opérant exactement comme pour le thiocyanate de phényle, il faut laisser le chlorure de cyanogène plus longtemps en contact avec les mercaptides de plomb, car la transformation est encore plus longue. Le thiocyanate para-, brut, a été obtenu avec un rendement de 99 %, dont il faut déduire 3,8 % de bisulfure, ce qui fait un rendement pur de 95,1 %; il doit être purifié par distillation dans le vide. C'est un liquide incolore qui bout à 118-118^o,3 à la pression de 11^{mm}; à la pression de 717^{mm} son point d'ébullition est 244,4-245^o,1; en distillant à cette pression il se dégage un peu d'acide cyanhydrique. Son odeur intense est plus agréable que celle du thiocyanate de phényle. Sa densité à 15^o est 1,1196.

Le dérivé ortho- a été obtenu avec un rendement de 94,5 % après déduction du bisulfure formé. Pur, il ressemble à son isomère; à la pression ordinaire (717^{mm}) il bout de 242,8-243^o,4 en dégageant un peu d'acide cyanhydrique et à la pression de 10^{mm} à 117^o,2. Sa densité à 15^o est 1,1262.

Thiocyanate de chlorophényle.



Il convient de mettre le mercaptide en suspension dans l'alcool, car dans l'éther la transformation est beaucoup trop lente. Avec l'alcool, il faut deux jours et deux nuits, pour que le mercaptide soit entièrement transformé. Après filtration, on chauffe le pré-

cipité de chlorure de plomb avec de l'alcool pour dissoudre tout le thiocyanate, on filtre et on lave avec de l'alcool chaud. Après évaporation d'une partie de l'alcool, on ajoute de l'eau qui précipite le thiocyanate à l'état de beaux cristaux blancs, ressemblant à des flocons de neige. Filtrés et séchés, leur point de fusion est 31^o,4; après deux cristallisations dans l'alcool, le point de fusion des cristaux est 31^o,8, de sorte que le produit brut est déjà très pur. Ayant perdu une partie du produit, par un accident, je ne peux pas indiquer de rendements.

Le thiocyanate de chloro-phényle se présente à l'état de magnifiques aiguilles blanches, soyeuses, solubles dans l'alcool, l'éther, la ligroïne. Point de fusion 31^o,8. Son odeur rappelle celle du thiocyanate de phényle, mais elle est moins intense.

Dosage du chlore et du soufre d'après Carius.

Substance employée	0g,2684
Chlorure d'argent obtenu	0g,2279
Chlore déduit	21,01 %
Théorie pour Cl C ₆ H ₄ S C N	20,93 %
Sulfate de baryum obtenu	0g,3656
Soufre déduit	18,72 %
Théorie pour Cl C ₆ H ₄ S C N	18,88 %

Dosage de l'azote, d'après Dumas.

Il ne me paraît pas inutile de faire ici quelques observations concernant le mode opératoire employé. J'ai constaté, par de nombreux essais, qu'il est impossible d'éviter, en opérant en tube fermé d'un côté, que l'oxyde de cuivre fin mélangé à la substance ne

dégage par lui-même une certaine quantité de gaz non absorbée par la potasse caustique. Cet inconvénient se présente même si, immédiatement avant l'analyse, l'oxyde de cuivre a été chauffé au rouge dans un courant d'oxygène puis dans un courant de dioxyde de carbone et s'il a été refroidi dans le courant de gaz carbonique. Il est par contre évité complètement lorsqu'on opère en tube ouvert dans un courant de gaz carbonique, comme le recommandent MM. Bernthsen, Kreuzler et d'autres auteurs ¹.

Substance employée	0g,2450	0g,2294
Azote obtenu	18cm ³ ,1	17cm ³ ,6
Température	20 ^o	20 ^o
Pression barométrique	726mm	726mm
D'où azote en poids	0g,01976 soit 8,7 %	0g,01922 soit 8,42 %
Théorie pour C ₆ H ₄ Cl S C N	8,21 %	

Thiocyanate de bromophényle.



Après avoir introduit le chlorure de cyanogène comme d'habitude, il est préférable de secouer fréquemment l'Erlenmeyer qui contient le mercaptide de plomb, pour activer la transformation. Pour extraire tout le thiocyanate, il faut épuiser, à plusieurs reprises, avec l'alcool chaud. L'eau, ajoutée à la solution alcoolique, concentrée par évaporation, précipite le thiocyanate de bromophényle à l'état de belles aiguilles fondant à 50^o,2. Ces aiguilles, recristallisées dans l'alcool, conservent le même point de fusion, ce

¹ L'oxyde de cuivre fin doit être préparé comme précédemment.

qui montre la grande pureté du produit brut. Le rendement a été de 93 %.

Le thiocyanate de bromophényle est un beau corps, solide, blanc, cristallisant en belles aiguilles; soluble dans l'alcool, l'éther, l'éther de pétrole. Point de fusion 50°,2.

Dosage du soufre et du brome, d'après Carius.

Substance employée	0g,3408
Sulfate de baryum obtenu	0g,3800
Soufre déduit	15,02 %
Théorie	14,95 %
Bromure d'argent obtenu	0g,3003
Brome déduit	37,48 %
Théorie	37,38 %

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Le carbone et l'hydrogène ont été dosés en brûlant la substance au moyen de l'oxyde de cuivre; le dioxyde de soufre est absorbé par une nacelle remplie de peroxyde de plomb, et les oxydes d'azote formés sont réduits par une spirale de cuivre désoxydée dans un courant d'hydrogène¹.

Matière employée	0g,2015
Eau obtenue	0g,0401
Hydrogène déduit	2,21 %
Théorie	1,87 %
Acide carbonique déduit	0g,2931
Carbone déduit	39,66 %
Théorie	39,26 %

¹ Le brome est retenu par la spirale de cuivre si elle est chauffée modérément; cependant les résultats un peu forts en carbone et hydrogène s'expliquent par la présence d'un peu de brome.

Dosage de l'azote, d'après Dumas.

Matière employée	0g,2279	0g,5522
Azote obtenu	12cm ³ ,9	33cm ³
Température	18°	18°,5
Pression barométrique	730mm,5	729mm
D'où azote en poids	0g,0144	0g,0364
Soit	6,31 %	6,59 %
Théorie	6,50 %	

Détermination du poids moléculaire.

J'ai fait la détermination des poids moléculaires par la méthode de Raoult, d'après l'abaissement du point de congélation de la solution dans le benzène, avec l'appareil de Beckmann¹. Le poids moléculaire se déduit de l'abaissement du point de congélation observé par la formule

$$m = 100 K \frac{g}{\Delta G}$$

Δ désigne l'abaissement du point de congélation.

g le poids du corps dissous.

G le poids du dissolvant.

K une constante que Raoult indique pour le benzène comme égale à 50 en prenant la moyenne de ces observations, mais qui, calculée d'après la chaleur de fusion, doit être égale à 53. Nous verrons que les poids moléculaires trouvés correspondent mieux, en employant la constante théorique 53 que la constante 50.

¹ Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie, I, 768.

Quantité de benzène employée . . . G = 12g,45
 a. Quantité de thiocyanate dissous . . . g = 0g,2202
 Abaissement du point de congélation observé Δ = 0°,432

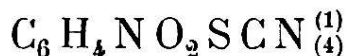
Ces chiffres donnent pour le poids moléculaire :

En calculant avec la constante 50 . . . m = 204

En calculant avec la constante 53 . . . m = 217

b. G = 12g,45 g = 0g,5219 Δ = 1,000
 Pour K = 50 m = 209
 Pour K = 53 m = 222
 Calculé pour Br S C N C₆ H₄ = 214

Thiocyanate de nitrophényle.



Il s'obtient absolument comme les autres thiocyanates. Le rendement a été de 83 %. Recristallisé dans l'alcool, le thiocyanate de paranitrophényle est moins beau que ses congénères, les thiocyanates de chloro- et de bromophényle. Il se présente à l'état de paillettes légèrement jaunâtres, assez solubles dans l'alcool, moins dans l'éther et ayant un point de fusion de 124°,2.

Dosage du soufre.

Matière employée	0g,2110
Sulfate de baryum obtenu	0g,2761
Soufre déduit	17,96 %
Théorie	17,77 %

Dosage de l'azote.

Matière employée	0g,1722
Azote obtenu	24 ^{cm} 3,2
Température	16 ^o
Pression barométrique . . .	733 ^{mm}
D'où azote en poids	0g,02719
Soit	15,77 %
Théorie	15,55 %

**Action du thiocyanate de phényle
sur l'acide thioacétique.**

Préparation de l'acide thioacétique.

L'acide thioacétique a été préparé, d'après Schiff¹, en chauffant l'acide acétique glacial avec le pentasulfure de phosphore.

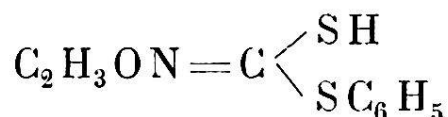
J'ai employé les proportions indiquées par Schiff, en augmentant la proportion des morceaux de verre, pour mieux utiliser l'action du pentasulfure, soit 300g d'acide acétique, 300g de pentasulfure et 300g de morceaux de verre. Un thermomètre plonge dans la masse pâteuse et un autre indique la température des vapeurs qui distillent. En chauffant très lentement au moyen d'un bec élargi pour ne pas surchauffer en un point et en agitant le ballon, il se produit une vive réaction, lorsque le thermomètre plongeant dans le mélange est à 100^o, et une partie du liquide distille. En recueillant ce qui passe au dessous de 112^o, j'ai obtenu 202g d'un liquide formé

¹ Ber., XXVIII, I, 1204.

essentiellement des acides acétique et thioacétique. Soumis à la distillation fractionnée avec une colonne de Lebel-Henninger à 4 boules, il commence à distiller à 85° et fournit, après deux distillations, un liquide légèrement jaunâtre, distillant entre 85 et 86°,5. Pour obtenir l'acide thioacétique tout à fait incolore, il faut le distiller une dernière fois sur une petite quantité de zinc en poudre. Le point d'ébullition le plus constant est compris entre 85,8 et 86° à la pression de 727^{mm}. Des 202^g obtenus, comme produit brut, j'ai recueilli 134^g d'acide thioacétique distillant entre 85 et 86°,5, soit un rendement de 37,2 %.

Les proportions de Schiff comportent un grand excès de pentasulfure de phosphore et j'ai essayé d'augmenter la proportion d'acide acétique; mais en employant la même quantité de pentasulfure que précédemment et une fois et demie plus d'acide acétique, on obtient la moitié moins d'acide thioacétique, de sorte que les proportions de Schiff sont bien les meilleures.

**Préparation du produit d'addition
ou acide acétyliminophénylcarbondithioïque.**



Pour obtenir ce produit d'addition, on mélange, dans un verre Erlenmeyer, des quantités équimoléculaires d'acide thioacétique et de thiocyanate de phényle et on chauffe au bain-marie pendant une demi-heure. Peu à peu le liquide se colore en rouge et par

refroidissement il se prend en une masse rougeâtre assez dure. Après refroidissement dans l'eau glacée, on étend la masse solide sur une assiette poreuse; après l'absorption de la partie liquide, la masse rougeâtre est devenue une belle poudre jaune. En dissolvant cette poudre dans l'alcool bouillant, il se dépose en refroidissant de belles paillettes jaune d'or très jolies, fondant sans décomposition à 146,4-146^o,6.

Un premier essai, dans lequel j'ai chauffé une demi-heure au bain-marie $\frac{1}{5}$ molécule, soit 27g de thiocyanate et 15g,2 d'acide thioacétique, a fourni 18g de produit d'addition, soit un rendement de 43 0/0. Un second essai, en chauffant quatre heures $\frac{1}{20}$ molécule de chaque composant, a donné un rendement de 80 0/0. Une nouvelle opération avec $\frac{1}{5}$ molécule n'a donné, en chauffant quatre heures, qu'un rendement de 50 0/0. En opérant avec une aussi grande quantité de substance, la réaction, dégageant de la chaleur, élève la température du mélange et diminue le rendement. Si les quantités employées sont plus faibles, la température est moins haute et le rendement devient meilleur. En effet, si on mélange $\frac{1}{5}$ molécule d'acide à $\frac{1}{5}$ molécule de thiocyanate et si on partage ce mélange en quatre portions avant de chauffer, le rendement atteint 88 0/0. Il ne faut donc pas chauffer ensemble plus de $\frac{1}{20}$ molécule de chaque composant pour obtenir de bons rendements.

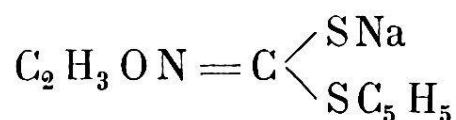
Dosage du soufre.

Matière employée	0g,2502
Sulfate de baryum obtenu	0g,5505
Soufre déduit	30,22 0/0
Théorie	30,33 0/0

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Matière employée . . .	0g,3338	0g,2708
Acide carbonique obtenu	0g,6287	0g,5073
Carbone déduit. . . .	51,36 %	51,10 %
Théorie	51,18 %	
Eau obtenue	0g,1308	0g,1053
Hydrogène déduit. . . .	4,38 %	4,32 %
Théorie	4,26 %	

Transformation de l'acide acétyliminophénylcarbondithioïque en son sel de sodium.



Le sel de sodium de notre produit d'addition se forme en ajoutant à une solution alcoolique du produit la quantité équivalente de sodium au moyen d'une solution titrée d'alcoolate de sodium. En évaporant une partie de l'alcool au bain-marie et le reste sous une cloche à vide, le sel de sodium cristallise en belles plaques blanches très hygroscopiques.

Décomposition par la chaleur du sel de sodium.

Le sel de sodium est introduit dans un ballon à fractionner et chauffé au bain d'huile. Le sel se décompose; quelques gouttes distillent entre 105 et 125°, puis le thermomètre monte subitement à 200°. De 200-225° passe une assez grande quantité d'un liquide faiblement jaunâtre; soumis à la distillation fractionnée, avec perles dans le col du ballon, il com-

mence à distiller à 200°, le thermomètre monte rapidement à 220° et de 220-222°. on recueille un liquide qui ne précipite pas l'acétate de plomb et n'est donc pas le thiophénol. Chauffé avec l'hydrate de sodium en solution aqueuse, il se dissout et se saponifie; l'acide chlorhydrique, ajouté à cette solution, précipite une huile jaunâtre sentant le thiophénol qui, extraite par l'éther, est identifiée au thiophénol en précipitant par l'acétate de plomb. La solution aqueuse alcalinisée fut évaporée à sec et le résidu distillé avec l'acide sulfurique concentré; le produit de la distillation n'était autre chose que de l'acide acétique. Le produit volatil de la décomposition du sel de sodium de notre produit d'addition est donc composé presque exclusivement d'un liquide qui se saponifie en donnant le thiophénol et l'acide acétique et ne peut donc être autre chose que le thioacétate de phényle. C'est un liquide incolore à odeur étherée, point d'ébullition 220-222°. Sa densité à 15° est 1,127.

La composition de ce corps fut confirmée par l'analyse et la détermination du poids moléculaire.

Dosage du soufre.

Matière employée	0g,2037	0g,2227
Sulfate de baryum obtenu	0 ^g ,3134	0 ^g ,3432
Soufre déduit	21,12 %	21,16 %
Théorie	21,05 %	

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Matière employée	0g,2555	0g,2044
Acide carbonique obtenu .	0g,5887	0g,4725
Carbone déduit	62,84 %	63,05 %
Théorie	63,15 %	

Eau obtenue	0g,1291	0g,0993
Hydrogène déduit	5,61 %	5,39 %
Théorie	5,26 %	

Détermination du poids moléculaire.

- a. Quantité de benzène employé. . . . G = 12g,076
 Quantité de thiocyanate dissous . . . g = 0g,1290
 Abaissement du point de congélation
 observé Δ = 0°,370
 En calculant avec la constante 50 . . m = 144
 En calculant avec la constante 53 . . m = 153
- b. G = 12g,076 g = 0g,2934 Δ = 0°,850
 Pour K = 50 m = 143
 Pour K = 53 m = 152
 Calculé pour C₈H₈O S = 152

Le résidu de la décomposition est une masse blanche, très soluble dans l'eau, qui, acidifiée, donne, avec le chlorure ferrique, la coloration rouge sang, caractéristique de l'acide thiocyanique.

Le sel de sodium de l'acide acétyliminophénylcarbonyldithioïque se décompose donc par la chaleur en thiocyanate de sodium et thioacétate de phényle d'après l'équation suivante :



**Décomposition par la chaleur
de l'acide acétyliminophénylcarbonyldithioïque.**

En chauffant ce corps dans un ballon à fractionner, au bain d'huile, il fond, puis, peu après, se décompose. Les produits de la distillation ont été recueillis

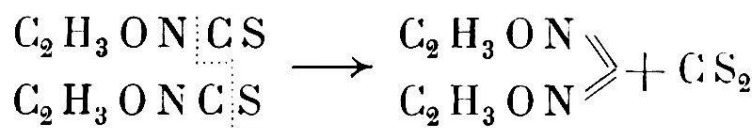
en trois fractions. La première fraction de 38-70° donne la réaction de l'acide thiocyanique et sent un peu l'acide thioacétique; soumise à la distillation fractionnée, la fraction principale distille de 46-50° et est essentiellement formée de sulfure de carbone. La seconde fraction recueillie entre 120 et 150° a l'odeur piquante et les propriétés de l'acétylsénévol; elle se décompose peu à peu en donnant une masse solide jaune. La troisième fraction, de couleur jaunâtre, a passé de 165-225°; soumise à la distillation fractionnée, une grande partie distille à 167-170°. C'est donc le thiophénol. Une petite portion passé dans le voisinage du point d'ébullition du thioacétate de phényle et est sans doute formée principalement de ce corps. Dans cette fraction, on distingue nettement par son odeur caractéristique le thiocyanate de phényle. Le ballon à fractionner contient un résidu assez volumineux, brun, que l'on ne peut pas cristalliser et qui est absolument analogue à celui que l'on obtient dans la décomposition de l'acétylsénévol.

Les phénomènes observés s'expliquent comme suit :

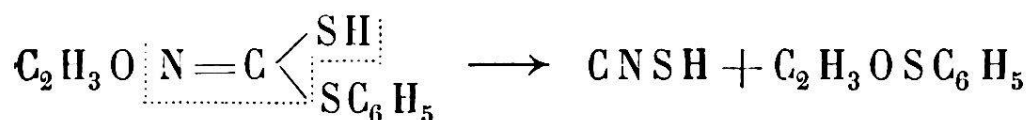
La décomposition principale se fait d'après l'équation suivante :



c'est-à-dire qu'il se forme de l'acétylsénévol et du thiophénol. L'acétylsénévol, à son tour, se décompose en grande partie en produisant le sulfure de carbone et la diacétylcyanamide, laquelle donne naissance au résidu incristallisable :

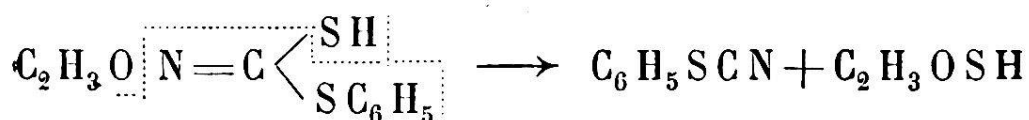


Une autre portion, plus faible, se décompose dans le même sens que le sel de sodium, c'est-à-dire en acide thiocyanique et thioacétate de phényle.



Un des liquides obtenus donne la réaction de l'acide thiocyanique et quelques gouttes distillent à la même température que le thioacétate de phényle.

Enfin, une troisième fraction se décompose en les ingrédients, soit en thiocyanate de phényle et en acide thioacétique.



Préparation et décomposition de l'acétylthiocarbimide.

Pour confirmer l'interprétation donnée ci-dessus, quant à la décomposition de l'acétylsénévol, j'ai étudié cette combinaison. Préparée, d'après Miquel¹, par la décomposition du thiocyanate de plomb avec le chlorure d'acétyle, c'est un liquide à odeur excessivement piquante, attaquant les yeux, et qui, en effet, aussi bien à froid qu'à chaud, subit petit à petit une décomposition qui se manifeste à l'œil par l'apparition d'un trouble, puis, par la formation d'un dépôt brun de plus en plus considérable. En soumettant la partie liquide à la distillation fractionnée, elle se divise facilement en sulfure de carbone et en acétylsénévol non décomposé. Le résidu ne cède presque rien à

¹ Ann. (5) 11, 295.

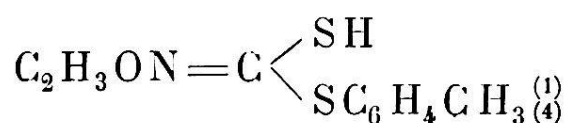
l'éther et à l'alcool et il est également insoluble dans les autres dissolvants organiques; il se dissout, par contre, dans les alcalis, d'où il est reprecipité par les acides, à l'état de poudre orangée, amorphe. Il n'était pas possible d'en tirer un corps ayant les propriétés d'un individu chimique bien caractérisé, mais rien n'empêche de considérer cette matière comme un produit de transformation de la diacétylcyanamide, sinon même comme un polymère de cette substance.

A l'occasion de l'étude de cette décomposition, j'ai fait une autre constatation qui me paraît digne d'attention. Croyant avoir observé que l'acétylsénévol brut se décompose plus rapidement que le corps pur, j'ai abandonné pendant quelque temps le produit direct de la distillation du chlorure d'acétyle. En soumettant à la distillation fractionnée le liquide séparé du dépôt formé par la décomposition du sénévol, j'obtins comme première fraction un liquide incolore, mobile, bouillant entre $36^{\circ},8$ et $37^{\circ},4$. Redistillé, il montra finalement un point d'ébullition assez constant de $36^{\circ},5-36^{\circ},8$; ce liquide n'est autre chose qu'un mélange de sulfure de carbone et de chlorure d'acétyle. En effet, en secouant avec l'eau, il cède à cette dernière de l'acide chlorhydrique et de l'acide acétique, et il reste le sulfure de carbone pur. Etonné que ce mélange de deux liquides ait un point d'ébullition inférieur à celui du plus volatil, j'ai étudié ce mélange et je l'ai constitué à partir des ingrédients; après plusieurs tâtonnements, j'ai constaté qu'en mélangeant $59\text{cm}^3,9$ de sulfure de carbone et $40\text{cm}^3,1$ de chlorure d'acétyle, on obtient un point d'ébullition de $36^{\circ},5-36^{\circ},8$. En soumettant à la distillation fractionnée un mélange en d'autres proportions, on finit toujours

par obtenir un mélange ayant le point d'ébullition le plus bas. C'est un nouvel exemple à ajouter au petit nombre de ceux déjà connus qui ont un point d'ébullition inférieur à celui du plus volatil des composants.

**Produit d'addition de l'acide thioacétique
et du thiocyanate de paratolylo.**

Acide acétyliminocrésylcarbondithioïque.



Il se prépare exactement comme son homologue, en chauffant parties équimoléculaires d'acide thioacétique et de thiocyanate de paratolylo, et en séchant sur une assiette poreuse. Le rendement est de 92 %. C'est un beau corps cristallin, jaune d'or, soluble dans l'alcool, l'éther, très peu soluble dans le benzène.

Dosage du soufre.

Matière employée	a) 0g,2009	b) 0g,2156
Sulfate de baryum obtenu	0g,3695	0g,4508
Soufre déduit	28,61 %	28,72 %
Théorie	28,44 %	

Action du mercaptan sur le thiocyanate de phényle.

En chauffant au bain-marie, à 45°, pendant 48 heures, en tube scellé, un mélange (équimoléculaire) de 10g d'éthylmercaptan et de 22g de thiocyanate de phényle, il ne se forme pas de produit d'addition, car le liquide ne se prend pas dans un mélange réfrigérant; il n'y a pas de pression dans le tube. 1g,1

du produit évaporé au bain-marie laisse un résidu de thiocyanate de phényle pesant 0g,71 ; 0g,39 s'est évaporé. Ces proportions sont les mêmes que celles du mélange primitif; il n'y a donc pas eu de réaction. En scellant de nouveau, après avoir introduit un excès de 4g de mercaptan, et en chauffant dans l'eau bouillante, le liquide est encore absolument incolore après 20 heures; après 26 heures il est légèrement rosé et 4 heures plus tard, il s'est formé un dépôt noir. A l'ouverture du tube, on constate une assez forte pression, l'odeur de l'acide cyanhydrique, et de l'ammoniaque et une réaction alcaline. La partie liquide distillée par une pression de 10^{mm} donne de 50 à 65° un liquide incolore, puis la distillation s'arrête, reprend à 120° et est terminée à 135°. La fraction 50-65° redistillée à la pression ordinaire (729^{mm}) passe à 149-150°. C'est un liquide incolore, à odeur rappelant les sulfures; ce n'est autre chose que le bisulfure d'éthyle¹. La seconde fraction redistillée dans le vide passe en majeure partie entre 125 et 127°; c'est un liquide coloré en jaune, à odeur sulfurée très pénétrante.

L'analyse qualitative a révélé la présence du soufre et l'absence de l'azote.

Dosage du soufre.

Matière employée	0g,3472	0g,2845
Sulfate de baryum obtenu	0g,9690	0g,7880
Soufre déduit	38,25 %	38,10 %

¹ Ber., XV, 2882.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Matière employée	0g,2540
Acide carbonique obtenu	0g,5251
Carbone déduit	57,17 %
Eau obtenue	0g,1479
Hydrogène déduit	6,46 %

Ces analyses correspondent à un corps de la formule brute $C_8H_{10}S_2$, qui est celle du bisulfure d'éthyle et de phényle.

Calculé pour	$C_8H_{10}S_2$	Trouvé
Carbone	56,47 %	57,17 %
Hydrogène	5,88 %	6,46 %
Soufre	37,64 %	38,1 % 38,2 %

Cette formule est confirmée par la détermination du poids moléculaire.

a. $G = 12g,4599$	$g = 0g,2005$	$\Delta = 0^0,489$
	Pour $K = 50$	$m = 164,5$
	Pour $K = 53$	$m = 174,5$
b. $G = 12g,4599$	$g = 0g,4441$	$\Delta = 1^0,084$
	Pour $K = 50$	$m = 165$
	Pour $K = 53$	$m = 175$

Calculé pour $C_8H_{10}S_2 = 170$

Otto et Rössing¹ ont décrit, sous le nom de bisulfure d'éthyle et de phényle, un liquide bouillant entre 150 et 250°, qui était évidemment loin d'être un individu chimique, de sorte qu'il ne me paraît pas inutile de décrire ce corps. C'est un liquide très

¹ Ber., XIX, 3135.

stable, à odeur pénétrante rappelant les mercaptans, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène. Distillé à la pression ordinaire, son point d'ébullition n'est pas constant, car il subit une décomposition; mais il bout sans décomposition de 125 à 127° par une pression de 11^{mm}. Sa densité à 15° est de 1,1172.

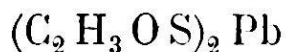
Le ballon dans lequel la distillation de la partie liquide a été faite contient un résidu qui se prend en refroidissant. Recristallisé plusieurs fois dans l'alcool avec emploi du noir animal, il montre un point de fusion constant de 60°,0. C'est le point de fusion du bisulfure de phényle, dont le corps a d'ailleurs toutes les propriétés.

Le thiocyanate de phényle et l'éthylmercaptan réagissent donc l'un sur l'autre en donnant les trois bisulfures d'éthyle, de phényle et d'éthylphényle. La masse noire, charbonneuse, est un produit de décomposition de l'acide cyanhydrique.

Si on chauffe un mélange équimoléculaire de thiophénol et de thiocyanate d'éthyle, dans les conditions décrites dans l'opération précédente, on obtient aussi les trois bisulfures d'éthyle, de phényle et d'éthylphényle, à côté du dépôt provenant de la décomposition de l'acide cyanhydrique.

Du thiocyanate d'acétyle.

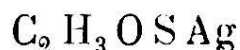
Préparation du thioacétate de plomb.



Le thioacétate de plomb est un sel qu'il est assez difficile d'obtenir blanc, car l'acide thioacétique peut précipiter une petite quantité de sulfure de plomb,

colorant en noir le thioacétate qui est blanc par lui-même. Pour l'obtenir aussi pur que possible, on ajoute en une seule fois une solution refroidie dans la glace de 15g,2 d'acide thioacétique dans 400^{cm}³ d'eau, à une solution refroidie dans la glace de 37g d'acétate de plomb dans 600^{cm}³ d'eau. Le thioacétate de plomb est un précipité volumineux, légèrement gris, se filtrant très facilement; lavé avec l'eau, l'alcool et l'éther absolu et séché dans le vide sur de l'hydrate de potassium solide, il se présente à l'état de poudre blanc grisâtre ne s'altérant à l'air que très lentement. On ne peut pas le sécher sur l'acide sulfurique concentré, parce que le thioacétate de plomb devient entièrement noir en quelques heures et la cloche se remplit de dioxyde de soufre. L'éther que l'on emploie pour laver doit être distillé sur le pentoxyde de phosphore, l'éther ordinaire noircissant le thioacétate de plomb au bout de quelques heures.

Thioacétate d'argent.



Ce sel, qui n'a point encore été décrit, se forme à partir du thioacétate de potassium et de l'azotate d'argent. $\frac{2}{10}$ de molécule d'acide thioacétique, fraîchement distillés, sont dissous dans 100^{cm}³ d'eau et neutralisés par une solution titrée d'hydrate de potassium. La solution, légèrement alcaline, (elle rougit le papier de phénolphtaléine) est acidifiée par quelques gouttes d'acide thioacétique et amenée à deux litres. D'autre part, $\frac{2}{10}$ de molécule d'azotate d'argent sont dissous dans deux litres d'eau distillée. Les deux solutions sont refroidies dans l'eau glacée et on verse

brusquement la solution de thioacétate dans l'azotate d'argent. Au bout de cinq minutes, il se dépose un beau précipité blanc de thioacétate d'argent et le liquide devient orangé. Le précipité est filtré, lavé avec l'eau, l'alcool et l'éther absolu, puis séché dans le vide sur de l'hydrate de potassium. Préparé dans ces conditions, le thioacétate d'argent est une poudre parfaitement blanche. Si les solutions sont plus concentrées, il se produit une assez grande quantité de sulfure d'argent qui rend le thioacétate complètement noir.

Action du chlorure de cyanogène sur le thioacétate de plomb.

Cette action a été étudiée en introduisant un excès de chlorure de cyanogène dans l'éther absolu tenant en suspension le thioacétate de plomb. Au bout de deux jours, le précipité, qui était gris, est devenu blanc, ce que j'ai considéré comme étant la fin de la réaction; le précipité est du reste facilement soluble dans l'eau chaude, de sorte qu'il est formé par le chlorure de plomb; la transformation est donc complète. Après filtration et lavage, l'éther a été distillé sous pression réduite pour ne pas élever la température. Le résidu est un liquide à odeur très piquante, irritant les yeux, contenant donc un peu d'acétylthiocarbimide. Soumis à la distillation fractionnée à la pression de 10^{mm}, la plus grande partie distille de 25-68°, en donnant un liquide incolore à odeur piquante, dont une partie se prend dans un mélange réfrigérant. Séparée du liquide dans le mélange même, la partie solide, purifiée par cristallisations dans l'alcool, montre un point de fusion de 60°,8 et

se présente à l'état de plaques blanches, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ce corps solide est donc le sulfure de cyanogène.

La partie liquide, soumise à une seconde distillation, passe de 26-48° et montre ainsi qu'elle est composée de deux combinaisons ayant des points d'ébullition voisins; l'un est l'acétylsénévol, l'autre, le thiocyanate d'acétyle. Il est impossible de séparer ce dernier, car la distillation des fractions supérieures donne toujours une quantité de plus en plus grande du liquide inférieur, le thiocyanate se transformant au fur et à mesure de la distillation en acétylsénévol. Après avoir chauffé pendant une demi-heure au bain-marie le mélange des deux isomères, le produit distille à la pression de 10^{mm} à la même température que l'acétylsénévol, c'est-à-dire à 28-31°, ce qui prouve que, sous l'action de la chaleur, tout le thiocyanate se transforme en sénévol.

Le chlorure de cyanogène agit donc sur le thioacétate de plomb en produisant le thiocyanate d'acétyle, mais celui-ci se transforme très rapidement, déjà à la température ordinaire, en son isomère, de sorte qu'il est impossible de le séparer.

En faisant agir le chlorure de cyanogène sur le thioacétate d'argent dans les mêmes conditions que sur le sel de plomb, la partie liquide séparée de l'éther est entièrement formée d'acétylsénévol, puisque son point d'ébullition est 29-32° pendant la première distillation dans le vide.