

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL — FACULTÉ DES SCIENCES
LABORATOIRE DE CHIMIE ORGANIQUE

DE L'ACTION DES
CHLOROCARBONATES ET DES CHLOROTHIOCARBONATES
SUR LA DIMETHYLANILINE

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
POUR OBTENIR LE
GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

PAUL RICHARD

Ingénieur-Chimiste diplômé de l'École Polytechnique Fédérale



NEUCHÂTEL
IMPRIMERIE PAUL ATTINGER S. A.
1925

Action du chlorure de l'acide p-diméthylaminobenzoïque sur le mercaptide de plomb.

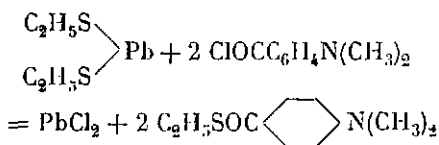
On met dans un ballon rond à 3 tubulures 80 gr. de chloroforme exempt d'alcool et bien sec, auquel on ajoute 11 gr. de chlorure de l'acide p-diméthylaminobenzoïque (2 mol). On agite le tout énergiquement (fig. 4) et peu à peu on introduit 9,8 gr. de mercaptide de plomb (1 mol). En peu de temps la couleur jaune du mercaptide disparaît pour faire place à la couleur blanche du chlorure de plomb formé. Il se produit pendant l'opération une légère élévation de température.

Après deux heures on filtre à la trompe. On traite la solution chloroformique avec un peu d'acide chlorhydrique, afin d'éliminer la diméthylaniline encore contenue dans le chlorure de l'acide. On sépare les deux couches, puis on évapore la solution chloroformique dans le vide.

On obtient par cristallisation dans l'alcool un produit presque incolore et fondant à 61°-63°.

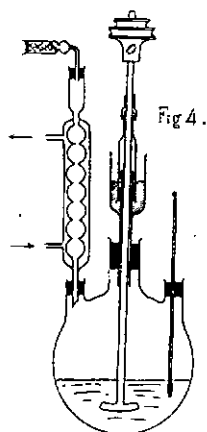
Ce corps donne la réaction du soufre et celle de l'azote.

La réaction doit se passer suivant l'équation :



Il y a formation de « p-diméthylaminothiolbenzoute d'éthyle ». *Analyse.*

I.	0,1186 gr. de subst.	donne 7,8 cm ³ de N ₂	(26° 727,2 mm.).
II.	0,1168 gr.	»	7,5 cm ³ de N ₂ (23° 731,0 mm.).
	Calculé pour C ₁₁ H ₁₅ ONS*	... N ₂	= 6,70 %.
	Trouvé	»	... N ₂ = 6,94 % 6,92 %.



Picrate.

On dissout quelques granules de cet ester dans de l'alcool à chaud et on ajoute à cette solution la quantité correspondante d'acide picrique dissous dans l'alcool. La solution devient jaune foncé et peu à peu il se forme de belles aiguilles jaunes ; le point de fusion de ce corps est de 125°-126°.

Analyse.

0,0611 gr. de subst. donne 7,0 cm³ de N₂ (19° 733,2 mm.).

Calculé pour C₁₇H₁₈O₈N₄S . . . N₂ = 12,78 %.

Trouvé » » . . . N₂ = 12,64 %.

Action du chlorure de l'acide p-diméthylaminobenzoïque sur le thiophénate de plomb.

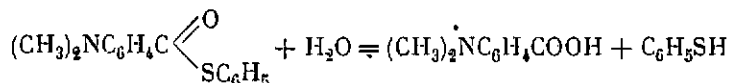
On met dans un ballon rond à trois tubulures (fig. 4) 70 gr. de chloroforme exempt d'alcool et bien sec auquel on ajoute 16 gr. de chlorure de l'acide p-diméthylaminobenzoïque (2 mol) et on agite le tout énergiquement. On introduit alors peu à peu 19 gr. de thiophénate de plomb (1 mol) et on laisse agir environ 2 heures. La couleur jaune du thiophénate de plomb disparaît et on obtient du chlorure de plomb blanc. Il se produit pendant la réaction une élévation de température assez notable et il est prudent de refroidir.

L'opération une fois terminée, on filtre le chlorure de plomb formé et on obtient un corps blanc par évaporation du chloroforme dans le vide.

J'ai obtenu quelques cristaux en forme de paillettes et par une cristallisation de plusieurs semaines de belles aiguilles sentant très fort le thiophénol, preuve de la décomposition facile de ce corps.

Ne pensant pas pouvoir travailler avec une combinaison aussi peu stable, je l'ai immédiatement transformée en picrate.

La décomposition de cet ester se produit d'après la réaction :



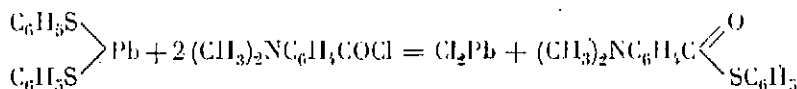
Picrate.

On prend quelques grammes du corps ci-dessus que l'on dissout à chaud dans le moins possible d'alcool. On ajoute à cette solution la quantité correspondante d'acide picrique dissous à chaud dans de l'alcool ; la couleur du liquide passe au jaune-orangé et peu à peu il se forme de petites aiguilles jaunes ; la solution alcoolique du picrate sent assez fortement le thiophénol lorsqu'elle est chaude. Le point de fusion est de 132°-133°.

Analyse.

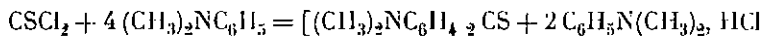
I. 0,0953 gr. de subst. donne 10,05 cm³ de N₂ (19° 731,8 mm.).
 II. 0,1196 gr. " " " 12,50 cm³ de N₂ (19° 731,5 mm.).
 Calculé pour C₂₁H₁₈O₈N₄S ... N₂ = 11,52 %.
 Trouvé " " " ... N₂ = 11,60 % 11,49 %.

Il y a donc bien formation de « p-diméthylaminothiolbenzoate de phényle », d'après l'équation :



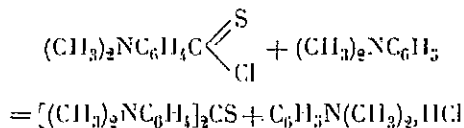
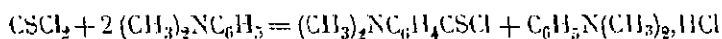
J'ai encore étudié l'action de la diméthylaniline sur le thiophosgène, afin de compléter ces résultats.

Kern a du reste déjà entrepris l'étude de cette question et il a fait breveter un procédé (D. R. P. 37 730) ¹ concernant la fabrication de la thiocétone de Michler. Cette thiocétone devait du reste être transformée en cétone ; ce procédé est évidemment beaucoup moins commode et plus cher au point de vue technique que le procédé à partir du phosgène. Le brevet indique que l'on peut obtenir la thiocétone en une fois, en employant 4 molécules de diméthylaniline pour une de thiophosgène :



¹ Friedländer. 1. 94. 1877-1887.

ou qu'on peut l'obtenir par deux réactions successives :



La formation de thiochlorure de l'acide p-diméthylaminobenzoïque était donc aussi brevetée, bien que Kern dise qu'il n'ait jamais réussi à l'isoler par tous les moyens essayés. Cependant ce thiochlorure existe puisqu'on peut le transformer en acide p-diméthylaminothiobenzoïque, corps déjà connu par d'autres travaux.

J'ai repris cette question ; il n'est malheureusement pas possible d'opérer dans les mêmes conditions que pour la préparation du chlorure de l'acide p-diméthylaminobenzoïque, le thiophosgène réagissant beaucoup trop violemment avec la diméthylaniline.

Action du thiophosgène sur la diméthylaniline.

J'ai fait agir 24 gr. de diméthylaniline (2 mol) dissous dans 110 gr. de sulfure de carbone bien sec, sur 11,5 gr. de thiophosgène (1 mol) dans 20 gr. de sulfure de carbone. Après avoir laissé reposer quelques jours (3-4) jusqu'à ce que l'odeur du thiophosgène ait disparu, j'ai chassé le sulfure de carbone à la vapeur d'eau, alcalinisé par la soude caustique et extrait de l'excès de diméthylaniline par l'éther. La solution qui reste est jaune-orangée et contient du p-diméthylaminothiobenzoate de sodium. Pour obtenir l'acide libre, il suffit de traiter la solution par de l'acide acétique dilué.

Le rendement en acide est très faible (6-8 %) ; son point de fusion, pas très net d'ailleurs car il y a décomposition, est de 205°-208°. Ce corps se désulfure facilement et donne de l'acide p-diméthylaminobenzoïque (P. F. 233°).

J'ai fait avec la solution de p-diméthylaminothiobenzoate de sodium quelques sels de métaux lourds :

1. avec l'acétate de plomb. Ppté couleur chair devenant peu à peu couleur brique.
2. avec le nitrate de cobalt. Ppté brun-rouge foncé.
3. avec le chlorure ferrique. Ppté brun-noir.
4. avec le sulfate de nickel. Ppté vert-foncé.
5. avec le sulfate de cadmium. Ppté jaune-orange foncé.

Tous ces précipités ne sont du reste pas très stables et ils se transforment plus ou moins rapidement en sulfures.

Je n'ai pas non plus réussi à isoler le thioclorure de l'acide p-diméthylaminobenzoïque malgré les nombreux essais auxquels je me suis livré, mais j'ai pensé qu'il serait possible de l'employer à l'état brut, c'est-à-dire mélangé avec le chlorhydrate de la diméthylaniline.

En le faisant agir sur l'alcool, le phénate de sodium, le mercaptide de plomb et le thiophénate de plomb, j'espérais obtenir les esters des acides p-diméthylaminothiobenzoïque et p-diméthylaminodithiobenzoïque.



Action du phénate de sodium sur le thioclorure de l'acide p-diméthylaminobenzoïque.

On fait agir dans un ballon à trois tubulures (fig. 4) 24,2 gr. de diméthylaniline (2 mol) sur 11,5 gr. de thiophosgène (1 mol) dissous dans 50 gr. de chloroforme exempt d'alcool et bien sec. Au bout de trois jours le thiophosgène a réagi et le mélange est devenu bleu (dû à la présence de thiocétone de Michler).

J'ai ajouté 11,0 gr. de phénate de sodium. Il se produit une légère élévation de température. J'ai agité quelques heures.

J'ai traité par l'eau et l'éther après évaporation du chloroforme.

Solution aqueuse.

Couleur violette très intense. Peu à peu il se forme des paillettes bronzées se dissolvant dans l'eau avec une couleur violette.

La solution donne avec l'acide picrique un précipité bronzé. C'est du *violet cristallisé*.

Solution étherée.

Elle contient du phénol. Je l'ai traitée par l'acide chlorhydrique, séparée, alcalinisée : formation d'un précipité que deux cristallisations dans l'alcool sullisent pour obtenir pur. Le P. F. des cristaux est de 172°. C'est de la *cétone de Michler****.

*** Il s'est d'abord formé de la thiocétone de Michler et celle-ci par l'action de l'acide chlorhydrique s'est désulfurée.

Toutes les autres tentatives dans le but d'isoler un ester sont restées sans succès.

Le phénate de sodium ne réagit pas sur le thiochlorure de l'acide p-diméthylaminobenzoïque (ou s'il agit, ce n'est que momentanément) : il absorbe plutôt l'acide chlorhydrique du chlorhydrate de diméthylaniline et celle-ci ainsi mise en liberté, peut réagir à nouveau sur le thiochlorure pour donner de la thiocétone de Michler et un peu de violet cristallisé.

Du reste, ainsi que nous le faisons remarquer page 50, la proportion de thiochlorure formé doit être assez faible puisque les rendements en acide p-diméthylaminothiobenzoïque sont si mauvais.

Action de l'alcool, du mercaptide de plomb, du thiophénate de plomb sur le thiochlorure.

Mêmes résultats que pour les phénates : formation de thiocétone, de violet cristallisé sans qu'on puisse isoler un ester quelconque.

J'ai encore essayé de préparer la p-diméthylaminothiobenzamide afin de prouver l'existence du thiochlorure de l'acide p-diméthylaminobenzoïque. Schneider a préparé cette thioanilide ¹ en

DE L'ACTION DES
CHLOROCARBONATES ET DES CHLOROTHIOCARBONATES
SUR LA DIMETHYLANILINE

*La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel,
sur le rapport de MM. les Professeurs Rivier et Billeter,
autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer
d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.*

*Le Doyen,
H. RIVIER.*

Neuchâtel, mars 1925.

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL — FACULTÉ DES SCIENCES

LABORATOIRE DE CHIMIE ORGANIQUE

DE L'ACTION DES
CHLOROCARBONATES ET DES CHLOROTHIOCARBONATES
SUR LA DIMETHYLANILINE

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

POUR OBTENIR LE

GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

PAUL RICHARD

Ingénieur-Chimiste diplômé de l'École Polytechnique Fédérale

NEUCHÂTEL

IMPRIMERIE PAUL ATTINGER S. A.

1925

Le présent travail a été exécuté dans le Laboratoire de chimie organique de l'Université de Neuchâtel. Je tiens à exprimer ici mes plus vifs remerciements à M. le Professeur Rivier pour l'intérêt constant qu'il m'a témoigné au cours de mes recherches et en signe d'attachement je lui dédie cette thèse.

Février 1925.

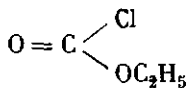
P. RICHARD.

DE L'ACTION
DES
Chlorocarbonates et des Chlorothiocarbonates
sur la Diméthylaniline

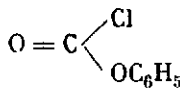
INTRODUCTION

Par les travaux de Salomon, Klason, Wilm, Hentschel, Delépine et Rivier, on connaît plusieurs chlorocarbonates d'alcoyle et d'aryle et quelques-uns dont l'oxygène est remplacé par un ou deux atomes de soufre.

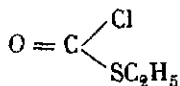
Voici du reste la liste des plus connus de ces corps :



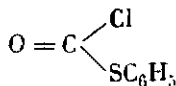
Chlorocarbonate d'éthyle ¹



Chlorocarbonate de phényle ²



Chlorothiocardbonate d'éthyle ³



Chlorothiocardbonate de phényle ⁴

¹ Wilm, *A.* **147**. 150. 1868.

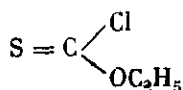
² Hentschel *J. pr.* **36**. 316. 1886.

Barral & Morel, *Bl.* (3), **21**. 722. 1899.

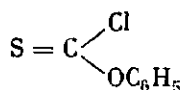
Auwers & Schaich, *C.* **3**. 1243. 1921.

³ Salomon, *J. pr.* (2), **7**. 252. 1873.

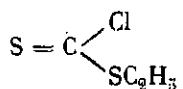
⁴ Rivier, *Bl.* (4), **1**. 733. 1907.



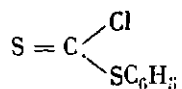
Chlorothionecarbonate d'éthyle¹



Chlorothionecarbonate de phényle²



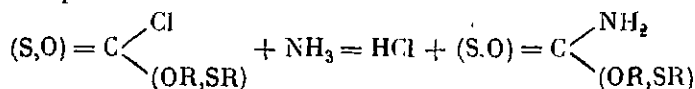
Chlorodithiocarbonate d'éthyle³



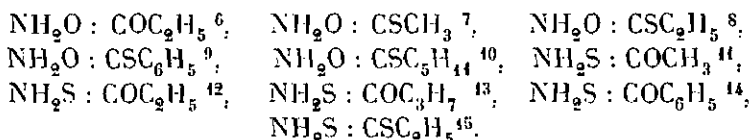
Chlorodithiocarbonate de phényle⁴

On connaît encore d'autres dérivés; par ex. : les dérivés méthyl-
liques, propyliques, naphtyliques, ⁵ etc.

L'action de ces corps sur l'ammoniaque a, en général, été étudiée
et on a trouvé qu'ils donnaient des dérivés carbamiques et thio-
carbamiques.



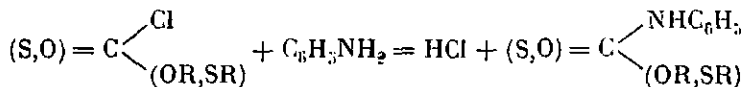
On connaît ainsi :



On obtient par l'action du chlorodithiocarbonate de phényle sur
l'ammoniaque : du thiocyanate d'ammonium et du trithiocarbo-
nate de phényle.

(Pour plus de détails, voir *Bl.* (4). 1. 739. 1907.)

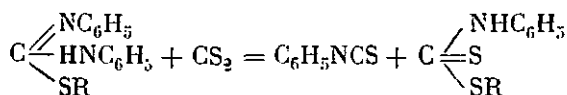
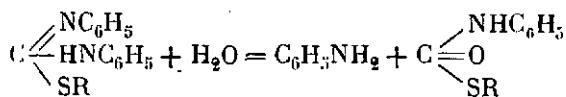
L'action de ces chlorocarbonates sur des amines primaires
aromatiques peut s'exprimer par :



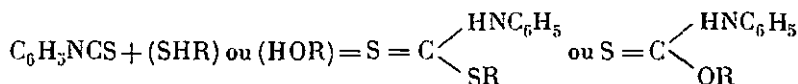
¹ Klason. *B.* 20. 2384. 1887.
Delépine. *Bl.* (4). 8. 901. 1911.
Schalch. *Helv.* 8. 612. 1923.
² Rivier. *Bl.* (3). 35. 837. 1906.
³ Klason. *B.* 20. 2384. 1887.
Rumpf. *C.* 2. 1363. 1902.
⁴ Rivier. *Bl.* (4). 1. 737. 1907.
⁵ Delépine. *Bl.* (4). 8. 901. 1911.
⁶ Beilstein. (3). 1. 466.

⁷ *J. pr.* (2). 16. 375. 1877.
⁸ Beilstein. (4). 3. 134.
⁹ Rivier. *Bl.* (4). 1. 736. 1907.
¹⁰ Schöne. *J. pr.* (2). 32. 247. 1885.
¹¹ Salomon. *J. pr.* (2). 8. 115. 1873.
¹² Beilstein. (4). 3. 134.
¹³ *B.* 5. 976. 1872.
¹⁴ Rivier. *Bl.* (3). 35. 839. 1906.
¹⁵ Salomon. *J. pr.* (2). 10. 29. 1874.

Will a préparé ces corps en faisant agir l'eau ou le sulfure de carbone sur les esters de l'ac. phényliminophénylthiocarbamique.

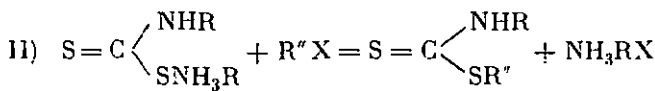
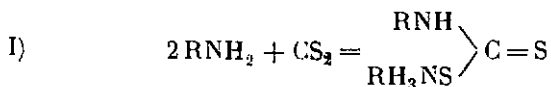


On peut aussi faire agir les sénévols sur des alcools ou des thioalcools.

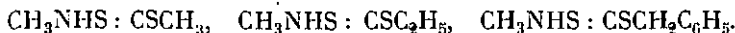


On a préparé par ces trois méthodes les corps suivants :
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHO} : \text{CSC}_3\text{H}_3$ ¹, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHO} : \text{CSC}_2\text{H}_5$ ², $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHO} : \text{CSC}_5\text{H}_{11}$ ³,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHO} : \text{CSC}_6\text{H}_5$ ⁴, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHS} : \text{COC}_3\text{H}_7$ ⁵, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHS} : \text{COC}_4\text{H}_9$ ⁶,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHS} : \text{COC}_6\text{H}_5$ ⁷, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHS} : \text{CSC}_3\text{H}_3$ ⁸, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHS} : \text{CSC}_5\text{H}_9$ ⁹,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHS} : \text{CSC}_6\text{H}_5$ ¹⁰.

Les dérivés des amines primaires aliphatiques sont aussi connus. M. Rivier a préparé le méthylthionecarbamate de phényle ¹¹ ($\text{CH}_3\text{NHS} : \text{COC}_6\text{H}_5$), corps peu stable et qu'il n'a jamais pu isoler à l'état pur. Delépine a préparé par la méthode suivante : ¹²



les corps suivants :



¹ Will. *B.* **15**. 339. 1882.

² Will. *B.* **23**. 272. 1890.

³ Schöne. *J. pr.* (2). **32**. 249. 1885.

⁴ Rivier. *Bl.* (4). **1**. 736. 1907.

⁵ Ornsdorff. *Am.* **22**. 464. 1899.

⁶ Ornsdorff. *Am.* **22**. 468. 1899.

⁷ Rivier. *Bl.* (3). **35**. 840. 1906.

⁸ Will. *B.* **15**. 342. 1882.

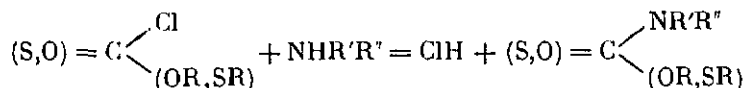
⁹ Hofmann. *B.* **2**. 120. 1869.

¹⁰ Rivier. *Bl.* (4). **1**. 740. 1907.

¹¹ *Bl.* (3). **35**. 840. 1906.

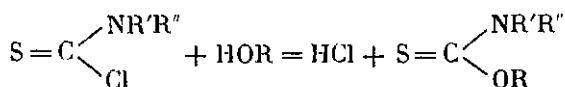
¹² *Bl.* (3). **27**. 812.-818. 1902.

L'action des chlorocarbonates et des chlorothiocarbonates sur les bases secondaires aromatiques peut s'exprimer par l'équation :

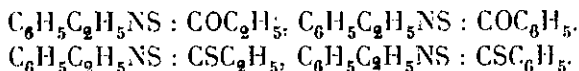


M. Rivier a préparé par cette méthode les trois corps suivants :
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{NO} : \text{CSC}_6\text{H}_5^1$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{NS} : \text{COC}_6\text{H}_5^2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{NS} : \text{CSC}_6\text{H}_5^3$

Par l'action des chlorures thiocarbamiques sur des combinaisons hydroxylées ou contenant le groupe -SH, MM. Billeter et Strohl ont pu préparer une série de corps analogues. ⁴

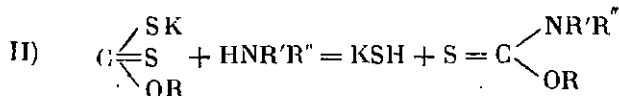
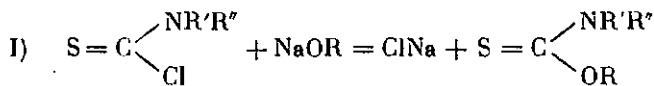


On a préparé par cette méthode :



Wheeler et Dustin ont encore trouvé plusieurs de ces corps. (Voir *Am.* **24**. 433. 1900.)

Les dérivés des chlorocarbonates et des chlorothiocarbonates qu'on obtiendrait en faisant agir ces derniers sur des bases secondaires aliphatiques, ont été étudiés par M. Billeter qui les a préparés par d'autres méthodes ⁵ : soit à partir des chlorures thiocarbamiques qu'il a fait agir sur des alcoolates, soit à partir des esters de l'ac. xanthogénique qu'il a fait agir sur des dialcoylamines :



¹ *Bl.* (4). **1**. 737. 1907.

² *Bl.* (3). **35**. 842. 1906.

³ *Bl.* (4). **1**. 740. 1907.

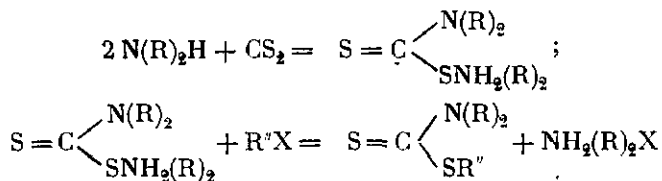
⁴ Billeter. *B.* **21**. 105. 1888.

⁵ Billeter. *B.* **43**. 1853. 1910.

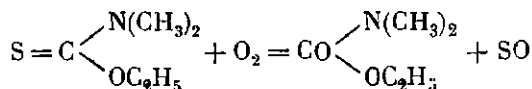
Par exemple : $(\text{CH}_3)_2\text{NS} : \text{COCH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{NS} : \text{COC}_2\text{H}_5$,
 $(\text{CH}_3)_2\text{NS} : \text{COC}_3\text{H}_7$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NS} : \text{COCH}_3$.

On connaît encore les corps suivants :

$(\text{CH}_3)_2\text{NS} : \text{COC}_6\text{H}_5$ ¹, $(\text{CH}_3)_2\text{NS} : \text{CSCH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{NS} : \text{CSC}_2\text{H}_5$,
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NS} : \text{CSCH}_3$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NS} : \text{CSCH}_3$, dont les quatre derniers
ont été préparés par Delépine de la manière suivante :²



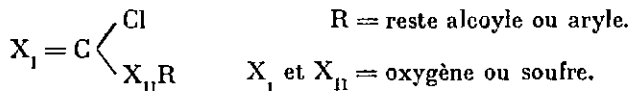
Le diméthylthionecarbamate d'éthyle est un corps autoxydable et luminescent. M. Billeter et ses élèves, par leurs recherches sur ce phénomène, ont pu établir qu'il se passait la réaction suivante :³



Il se forme du thiosulfate et d'autres sels d'oxacides du soufre.

Il était donc intéressant, afin de compléter ces données sur les dérivés des chlorocarbonates et des chlorothiocarbonates, d'étudier l'action de ceux-ci sur des bases tertiaires aromatiques. C'est le but d'une partie de ce travail.

Il paraissait probable que l'atome de chlore des corps de la formule générale :

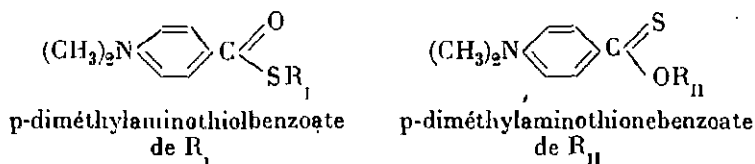


réagirait avec l'atome d'hydrogène, situé en para, par rapport au groupe $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ de la diméthylaniline. On devait obtenir ainsi des esters des acides : p-diméthylaminobenzoïque, p-diméthylaminothiobenzoïque, et p-diméthylaminodithiobenzoïque.

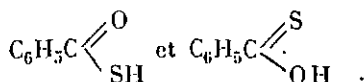
¹ Rivier. *Bt.* (3). **35**. 842. 1906.
² C. r. **134**. 714-716. 1902.

³ B. **43**. 1853. 1910.

Une question intéressante se posait alors au sujet des esters de l'acide p-diméthylaminothiobenzoïque. Était-il possible d'isoler des esters d'un acide p-diméthylaminothiolbenzoïque et ceux d'un acide p-diméthylaminothionebenzoïque ?



L'existence indépendante des acides libres :



et à fortiori celle des acides diméthylaminés est absolument improbable d'après nos connaissances actuelles, bien que Beilstein la mentionne encore d'après un travail de Fleischer¹, mais les deux séries d'esters sont connues.

Si l'on étudie le spectre d'absorption des composés :



on peut constater que l'absorption est plus forte dans les premiers corps que dans les seconds. Cette différence est due au groupe C = S.

Or Hantzsch a pu formuler les règles suivantes :²

a) la courbe d'absorption d'un sel est semblable et très voisine de celle de l'acide correspondant (absorption un peu plus faible) ;

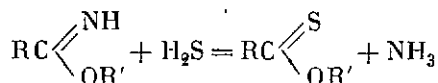
b) la courbe d'absorption d'un ester est semblable et très voisine de celle de l'ac. correspondant (absorption un peu plus forte).

Hantzsch a établi que *la courbe d'absorption du sel de potassium de l'acide thiobenzoïque est située entre celle de l'ester thiobenzoïque*

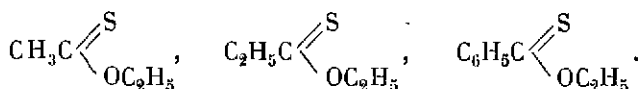
¹ A. **140**, 236. 1866. La lecture même de ce travail montre l'impossibilité de préparer un acide thionebenzoïque par une telle méthode. ² B. **46**. 3570-3588. 1913.

et celle d'un dérivé de forme thionique (thiobenzamide). Mais il a ignoré au cours de ses recherches :

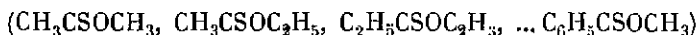
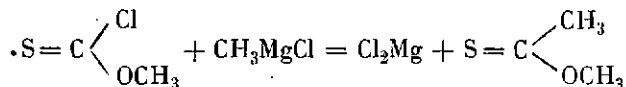
1. le travail de Matsui ¹ qui a préparé par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les iminoéthers correspondants :



les corps suivants :

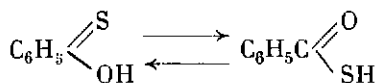


2. ceux de Delépine ² qui a préparé beaucoup de ces corps par l'action des chlorocarbonates sur des combinaisons organomagnésiennes.



Il aurait pu situer la courbe d'absorption du sel de potassium de l'ac. thiobenzoïque par rapport à celle de ses esters thioliques et thioniques et n'aurait pas ainsi eu besoin de faire intervenir la thiobenzamide comme représentant d'une forme thionique.

En appliquant les deux règles a) et b), on voit qu'on a un équilibre pouvant se formuler comme suit :



Cet équilibre est déplacé vers la gauche par l'alcool et vers la droite par l'eau.

Ce travail nécessitait la préparation, sur une échelle relativement grande, de tous ces chlorocarbonates et chlorothiocarbonates. J'en ai profité, sur la demande de M. Rivier, pour remettre au point toutes ces réactions, quelques-unes d'entre elles n'étant pas décrites avec suffisamment de détails.

¹ C. II. 423. 1909.

² C. r. 153. 279-282. 1911.
Bl. 9. 904. 1911.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Chlorocarbonate d'éthyle.¹

Ce corps étant un produit technique assez employé, j'ai renoncé à le préparer moi-même ; il s'obtient facilement par l'action du phosgène sur l'alcool absolu maintenu à basse température.

Action du chlorocarbonate d'éthyle sur la diméthylaniline. /

J'ai employé l'appareil ci-après (fig. 1).

Les gaz se dégageant dans cette réaction, refroidis par le réfrigérant à reflux, passent dans un tube en U, plongeant dans un mélange réfrigérant de glace et de sel, puis dans deux tubes (A et B) refroidis par de la neige carbonique et de l'éther. Le flacon laveur F contient de l'eau de baryte.

J'ai employé 20 gr. de diméthylaniline (1 mol) et 27 gr. de chlorocarbonate d'éthyle (2 mol). Afin de voir si la réaction se produisait déjà à froid, j'ai abandonné le mélange des deux corps pendant deux jours dans le ballon à réaction ; après ce temps, il ne s'était rien passé d'appréciable (couleur, odeur, température du mélange inchangées).

M. Farine a pourtant observé que la réaction se produisait lentement en plusieurs semaines.

J'ai alors chauffé au bain d'huile.

A 120°... Dégagement d'anhydride carbonique (très lent).

A 155°... idem.

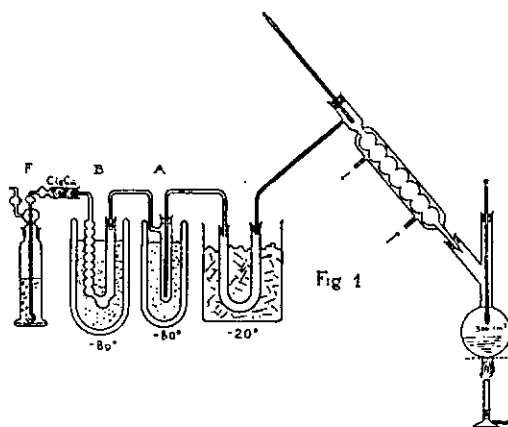
A 190°... dégagement terminé.

Durée de l'opération : 2 heures.

¹ Wilm. A. 147. 150. 1868.

Résultats. — Un liquide incolore, à odeur étherée et brûlant avec une flamme verte s'est condensé dans le tube en U. Ce liquide distillé donne deux fractions, dont une en quantité extrêmement faible (P. E. -23°) et l'autre en quantité importante (P. E. 12°). La première fraction est du chlorure de méthyle, la seconde du chlorure d'éthyle.

Le résidu dans le ballon est rouge, avec fluorescence verte. Ce liquide distillé ne donne qu'une seule fraction, passant à 189° - 193° .



C'est de la diméthylaniline qui n'a pas réagi. Pour m'en assurer, je l'ai rectifiée et j'en ai fait le picrate. Ce corps, après plusieurs cristallisations, a un P. F. = 163° . Mélangé à du picrate de diméthylaniline, je n'obtiens pas d'abaissement du point de fusion : c'est donc bien le picrate de la diméthylaniline.

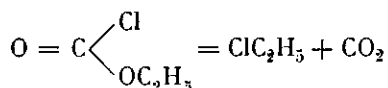
Un deuxième essai m'a donné des résultats absolument identiques. On obtient donc par l'action du chlorocarbonate d'éthyle sur la diméthylaniline les produits suivants :



La diméthylaniline n'est pas attaquée ou du moins très faiblement et son rôle est plutôt celui d'un catalyseur favorisant la

décomposition du chlorocarbonate d'éthyle. On sait que celui-ci se dédouble à 155° seulement. ¹

La réaction peut donc se formuler :



Préparation du chlorocarbonate de phényle.

Barral et Morel écrivent ² : « On verse par petites portions, dans « une solution à 20 % dans le toluène d'une molécule de phosgène, « une solution aqueuse à 5 % d'une mol. de phénol et d'une mol. « de soude caustique. On agit à chaque introduction de la solution « aqueuse ; celle-ci prend d'abord un aspect laiteux puis redevient « claire après une agitation convenable, par dissolution du chloro- « carbonate dans le toluène. La réaction est terminée quand toute « la solution est limpide. On décante alors la solution toluénique, « on la sèche complètement sur du chlorure de calcium et l'on « élimine le toluène ainsi que le phosgène en excès par distillation « sous pression réduite ; le résidu est distillé dans le vide. »

On recueille ce qui passe entre 100°-120° et on rectifie ; cette préparation ne doit pas être décrite avec exactitude, car je n'ai jamais eu un rendement supérieur à 35,2 % même en variant les conditions de l'expérience.

Cette observation a déjà été formulée par Auwers et Schaich ³ qui n'ont pu préparer ce corps, ni par la méthode de Hentschel, ni par celle de Barral et Morel. Ces derniers auteurs indiquent des rendements de 70 % (en produit rectifié). Ce chiffre me paraît exagéré, car voici ceux que j'ai obtenus (calculé sur le phénol) :

35,2 % 30,4 % 33,6 %.

Schaich, prétendant que la méthode de Barral est inutilisable, propose celle-ci : « A une suspension de sodium dans le toluène on

¹ Wilm. A. **147**. 152. 1868.

³ B. **54**. 1768-1769. 1921.

² C. R. **128**. 1579. 1889.

ajoute la quantité équimoléculaire de phénol ; on chauffe et on ajoute peu à peu ce produit de réaction à deux molécules de phosgène dans le toluène (20 %), en chauffant et en agitant légèrement. On distille le toluène puis le chlorocarbonate dans le vide. Rendements 45 %.

Un brevet (D. R. P. 282134) indique que l'emploi d'autres solvants que le toluène, permet d'obtenir de meilleurs rendements (presque quantitatifs) ; j'ai fait des essais avec du trichloroéthylène, mais les résultats n'ont pas été meilleurs.

Carbonate de phényle et d'éthyle.

Il existe deux méthodes pour préparer ce corps :

I. A partir du chlorocarbonate d'éthyle qu'on fait agir sur le phénate de potassium (Fatianow) ; ¹

II. A partir du chlorocarbonate d'éthyle et du phénol qui agissent l'un sur l'autre en présence de chlorure d'aluminium (Pawlewski). ²

J'ai obtenu ce corps par une troisième méthode, en mélangeant du chlorocarbonate de phényle et de l'alcool absolu.

On chauffe le mélange au bain-marie ; on élimine par distillation l'excès d'alcool et on obtient après une première rectification un corps distillant entre 200°-205° : c'est le carbonate de phényle et d'éthyle.

Action du chlorocarbonate de phényle sur la diméthylaniline.

Un essai préliminaire ayant montré qu'il ne se formait pas de chlorure de méthyle, j'ai supposé que l'atome de chlore formait une molécule d'acide chlorhydrique, et de ce fait, j'ai employé pour chaque molécule de chlorocarbonate deux molécules de diméthylaniline.

On mélange 15 gr. de chlorocarbonate de phényle et 25 gr. de diméthylaniline (5 % d'excès). La réaction commence déjà sans

¹ J. 477. 1864.

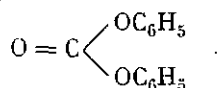
² B. 17. 4205. 1884.

chauffer, car la température s'élève d'elle-même jusqu'à 35°. La solution passe du jaune au vert intense ; après 10 min., j'ai chauffé au bain-marie. Vers 55° le mélange devient violet puis bleu ; j'ai interrompu après deux heures de chauffage.

A. J'ai pris une partie de la solution que j'ai distillée sous pression normale :

a) 1^{re} fraction : 191°-193°, composée de diméthylaniline ;

b) 2^{me} " 280°-300°, liquide incolore se prenant par refroidissement en une masse cristalline. Je l'ai recristallisée dans l'alcool et ai obtenu un corps dont le point de fusion est 84°. C'est du carbonate de phényle



Pensant obtenir le diméthylaminobenzoate de phényle, j'ai supposé que ce corps ne supportait pas une distillation et j'ai opéré comme suit :

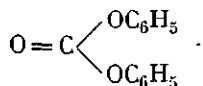
B. Ayant pris une partie du produit de réaction, que j'ai d'abord neutralisée avec de la soude caustique puis avec du carbonate de soude afin d'éviter les risques d'une saponification prématurée de l'ester, j'en ai traité :

a) une partie par l'éther de pétrole ; séparé la couche étherée et évaporée : résultats négatifs ;

b) une 2^{me} par d'autres solvants, sans plus de succès ;

c) une 3^{me} partie que j'ai distillée à la vapeur d'eau ; celle-ci entraîne un corps basique, dont le point d'ébullition est de 189°-192°, et dont le picrate fond à 163°. C'est de la diméthylaniline.

Il reste dans le ballon un liquide qui, après refroidissement, se prend en une masse cristalline ; par purification de ce produit, j'obtiens un corps fondant à 81°. Le mélange de ce corps avec du carbonate de phényle ne produit pas d'abaissement du point de fusion. C'est donc bien du carbonate de phényle.



C. Une partie du produit de réaction est additionnée d'acide chlorhydrique dilué, puis extraite par le chloroforme : dans le

résidu d'évaporation de la solution chloroformique, il se forme peu à peu des cristaux. Le point de fusion de ceux-ci est de 80°-81°. C'est de nouveau du carbonate de phényle.

Étant donné la solubilité relativement grande du chlorhydrate de diméthylaniline dans le chloroforme, il y avait un mélange des deux corps.

Ces différentes réactions ne suffisant pas pour expliquer le phénomène, j'ai fait agir à nouveau la diméthylaniline sur le chloro-carbonate de phényle, mais cette fois en ayant soin de maintenir la température à -5° — -10°.

On remarque alors si l'on attend un temps suffisant, la formation d'un corps solide.

J'ai fait l'analyse du produit de réaction selon la méthode de Staudinger ¹ et comme j'ai employé celle-ci au cours de la plupart de ces recherches, il est utile que j'en donne ici, en quelques mots, le principe.

Soit un mélange de substances organiques.

Tout d'abord, on distille au bain-marie ou mieux au bain d'huile le ou les solvants (distillant au-dessous de 130°). Le résidu est traité par l'eau et l'éther. On sépare à l'entonnoir à robinet et on traite la solution étherée (A) comme suit :

I. On ajoute une solution de carbonate de soude 2*n*.

Si la solution (A) contient des acides, ceux-ci passent à l'état de sels qu'on peut séparer soit par décantation, si ces sels sont solubles dans l'eau, soit par filtration s'ils sont insolubles ; en les traitant par l'acide chlorhydrique dilué, on met les acides organiques en liberté. Il faut remarquer cependant que si l'on a des amino-acides, il faudra aciduler avec de l'acide acétique. (Les acides minéraux forts dissolvent en effet les amino-acides.)

II. On ajoute de la soude caustique 2*n*. à la solution étherée.

Les phénols passent à l'état de phénates de sodium. On sépare la couche des phénates de la couche étherée. On traite les phénates par un acide minéral qui remet en liberté les phénols et on les extrait par l'éther.

¹ Pour plus de détails, voir : *Anleitung zur organischen qualitativen Analyse* von H. Staudinger. — Julius Springer. 1923. Berlin.

III. On ajoute de l'acide chlorhydrique $2n$. à la solution étherée.

On forme ainsi les chlorhydrates des bases. On les sépare de la couche étherée ; on traite la solution aqueuse des chlorhydrates par la soude caustique diluée qui remet les bases en liberté et on les extrait par l'éther.

IV. Il ne reste plus maintenant dans la solution étherée que les corps neutres qu'on obtient simplement par évaporation de l'éther.

Cette manière de procéder permet une séparation du mélange initial en : ACIDES-PHENOLS-BASES-CORPS NEUTRES.

La solution aqueuse est traitée d'une manière assez analogue, mais que seul un essai préliminaire permet de fixer avec certitude.

J'ai donc pris 30 gr. du produit de réaction auquel j'ai ajouté 50 gr. d'eau.

Une partie du corps se dissout : cette solution aqueuse a une réaction acide et donne avec de l'azotate d'argent un précipité de chlorure d'argent. Traitée par la soude caustique diluée, il se sépare une huile qui n'est autre que de la diméthylaniline. La partie insoluble dans l'eau est soluble dans l'éther.

A. J'ajoute du carbonate de sodium $2n$, je sépare la couche aqueuse et je l'acidifie : 1. avec HCl } Je traite cette solution
2. » CH_3COOH } par l'éther ; je sépare et évapore l'éther ... rien.

B. La couche étherée est traitée par la soude caustique $2n$.

J'ai séparé la couche contenant les phénates, je l'ai acidifiée puis j'ai extrait par l'éther. Par évaporation, j'ai obtenu une huile brunâtre sentant fortement le phénol. Il se forme par refroidissement des aiguilles fondant à 38° environ... 2,8 gr.

Il se forme par addition d'eau de brome en excès à ce corps un précipité jaunâtre de tétrabromophénol qui chauffé avec de l'alcool donne du tribromophénol. Ce sont des aiguilles qui fondent à 91° . (Théoriquement 92° .)

Nous avons donc bien du *phénol*.

C. J'ai traité la solution étherée par de l'acide chlorhydrique $2n$.

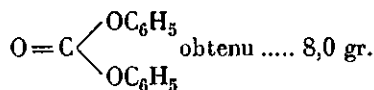
J'ai séparé la couche contenant les chlorhydrates ; après l'avoir alcalinisée, j'ai extrait les bases par l'éther ; il reste par évaporation

de celui-ci une huile verdâtre, qui, rectifiée, donne un picrate fondant à 162°. C'est de la diméthylaniline... 19,2 gr.

Si le chlorocarbonate avait réagi en para, on aurait pu obtenir la cétone de Mischler et on l'aurait retrouvée dans ce groupe puisqu'elle se dissout dans les acides ; mais je n'ai pas réussi à identifier de groupe cétonique.

D. J'ai évaporé la solution éthérée et j'ai obtenu des cristaux (aiguilles) fondant à 79°-80°.

C'est du carbonate de phényle

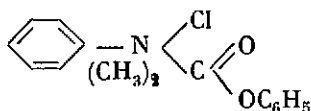


Des 30 gr. de substance employés, j'ai extrait :

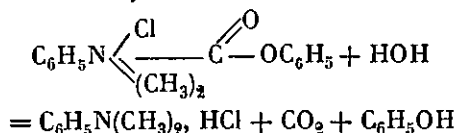
- 19,2 gr. de diméthylaniline ;
- 8,0 gr. de carbonate de phényle ;
- 2,8 gr. de phénol.
- 30,0 gr. au total.

Rien ne s'est donc perdu au cours de l'analyse (une perte de 3 % est tolérée).

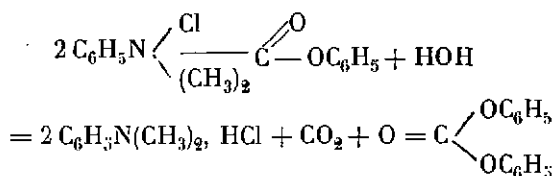
Résultats. — La formation de phénol et de carbonate de phényle ne peut s'expliquer qu'en admettant la formation d'un produit intermédiaire extrêmement peu stable. (C'est peut-être le corps qui se forme dans la réaction à froid : voir page 20.) Ce serait un produit d'addition détruit au cours de l'analyse par la soude et qui permettrait d'expliquer d'une façon logique la réaction. Il aurait pour formule :



On pourrait alors formuler l'équation suivante :



et



Nous observons de nouveau une destruction de la molécule du chlorocarbonate, mais pas dans le même sens que précédemment puisque cette fois la diméthylaniline a bien l'air d'entrer en jeu dans la réaction.

On obtient comme produits finaux :

1. du phénol ;
2. du carbonate de phényle ;
3. de l'anhydride carbonique ;
4. de l'acide chlorhydrique qui se combine à la diméthylaniline.

Préparation du thiophénol.¹

J'ai préparé ce corps à partir du chlorure benzènesulfonique. A 125 gr. d'étain on ajoute 250 gr. d'acide chlorhydrique conc. et on chauffe ; dès que l'hydrogène commence à se dégager on ajoute peu à peu 50 gr. de chlorure benzènesulfonique. Il faut laisser agir jusqu'à dissolution presque complète de l'étain. Ensuite on distille à la vapeur d'eau, on reprend par l'éther, on sèche la solution étherée, on évapore l'éther et on rectifie.

J'ai obtenu un rendement de 68 %.

Préparation du thiophénate de plomb.

On emploie 220 gr. de thiophénol (2 mol) pour 379 gr. (une mol) d'acétate de plomb. On dissout celui-ci dans le moins possible d'alcool à chaud, puis on ajoute le thiophénol en agitant énergiquement.

Le thiophénate de plomb précipite ; on filtre et sèche le corps dans le vide.

Le rendement est quantitatif.

¹ Vanino. *Präparative Chemie* II. 439.

Préparation du chlorothiolcarbonate de phényle.¹

A 100 gr. ($\frac{2}{10}$ de mol) d'une solution à 20 % de phosgène dans le toluène, on ajoute peu à peu en agitant 42,5 gr. de thiophénate de plomb ($\frac{1}{10}$ de mol). Pendant l'opération, on refroidit le ballon extérieurement en le maintenant dans l'eau froide.

« Lorsque le thiophénate jaune a disparu complètement pour « être remplacé par un résidu blanc de chlorure de plomb, on filtre « à la trompe, on chasse le toluène par distillation et on rectifie « sous pression réduite le chlorothiolcarbonate de phényle qu'une « seconde distillation dans le vide suffit pour obtenir pur avec un « rendement de 70 % environ. » A 13 mm. le P. E. est de 104°.

Il reste dans le ballon à fractionner un faible résidu huileux qui se prend par refroidissement en cristaux incolores. C'est le dithiolcarbonate de phényle (41°).

Remarque. — J'ai obtenu dans la préparation du chlorothiolcarbonate de phényle un rendement de 97,5 %. L'opération se faisait à 10° et elle durait 2 heures.

Étude de l'action du chlorothiolcarbonate de phényle sur la diméthylaniline.

Pour les mêmes raisons que précédemment, j'ai employé deux molécules de diméthylaniline par molécule de chlorothiolcarbonate ; j'ai pris 20 gr. de diméthylaniline (2 mol) et les ai fait agir sur 13,8 gr. de chlorothiolcarbonate de phényle (1 mol) dans le même appareil que précédemment (fig. 1).

Comme il ne se passait rien de spécial à froid et après plusieurs heures, j'ai commencé à chauffer.

A 210° (bain d'huile)... commencement d'un dégagement gazeux.

A 130°... dégagement assez vif ; la température monte d'elle-même jusqu'à 160°, puis baisse avec la fin du dégagement. J'ai

¹ Rivier. *Bl.* (4). 1. 733. 1907.

encore chauffé pendant 2 heures à 170°, pour être certain que la réaction était bien terminée.

Pendant la réaction, la solution a passé du jaune au bleu puis au rouge intense. Le poids de la substance entrant dans la réaction a diminué de 3,5 gr. ; j'avais employé 13,8 gr. ($\frac{4}{50}$ de mol) de chlorothiolcarbonate de phényle. Il s'est condensé dans le mélange éther-anhydride carbonique environ 0,8 gr. d'un liquide distillant à -24° — -25° : celui-ci brûle avec une flamme verte. C'est du chlorure de méthyle ; 2,7 gr. d'un gaz se sont échappés ; celui-ci brûle avec une flamme bleue, très pâle ; il ne se condense pas à -80°. C'est de l'oxyde de carbone. ($\frac{4}{50}$ de mol de C = O font 2,3 gr., ce qui correspond assez bien à la quantité trouvée.)

Un deuxième essai fait dans les mêmes conditions que celui-ci m'a donné les mêmes résultats.

J'ai obtenu, au groupe des bases, au cours de l'analyse du produit de réaction, un mélange comprenant deux fractions : l'une distillant à 185°-190° et l'autre à 345°-350° avec une très légère décomposition. J'ai remarqué qu'en abandonnant cette dernière base quelques jours, il se formait de grandes aiguilles dont le P. E. était de 345°-350°.

En attendant assez longtemps, la majeure partie du produit de réaction se solidifie, ce qui permet d'éviter une distillation à une température élevée et ce qui simplifie l'analyse.

Analyse.

A. J'ai filtré les cristaux... 5,9 gr.

B. J'ai traité par l'eau et l'éther :

a) la solution aqueuse ne contient que des bases à l'état de chlorhydrates. J'ai identifié la diméthylaniline... 2,0 gr. ;

b) la solution est analysée d'après la méthode de Staudinger :

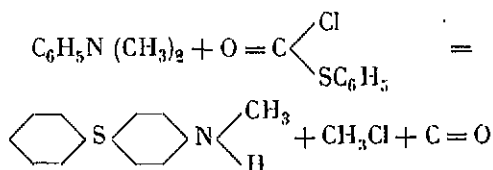
1. Rien trouvé aux acides	—
2. » » phénols.....	(traces de thiophénol)
3. Trouvé aux bases	10,0 gr.
4. » corps neutres des impuretés.....	0,8 gr.
Total.....	18,7 gr.

Ayant pris 19,4 gr. de substance pour cette analyse, j'ai eu au cours de celle-ci une perte de 3,6 %.

A. Les cristaux séparés sont purifiés par cristallisations répétées dans l'alcool. Ce sont des aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans les acides et dont le point de fusion est de : 65,5°-66,5°.

Ce corps contient du soufre (Essai au nitroprussiate de potassium) et de l'azote (Essai du bleu de Berlin).

La formation de chlorure de méthyle et d'une base contenant du soufre permet d'interpréter la réaction de la façon suivante :

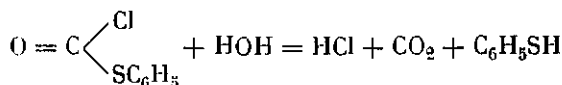


Analyse.

- | | | | | | |
|-----|------------|----------------------------------------------------|-------|-------------------------|------------------------------------|
| I. | 0,1388 gr. | de subst. | donne | 0,1506 gr. | de BaSO ₄ . |
| II. | 0,1389 gr. | " | " | 0,15406 " | " |
| I. | 0,1053 gr. | " | " | 6,24 cm ³ | de N ₂ (21° 728,9 mm.). |
| II. | 0,1437 gr. | " | " | 8,40 cm ³ | de N ₂ (23° 723,4 mm.). |
| | | Calculé pour C ₁₃ H ₁₃ NS... | | N ₂ = 6,51 % | S = 14,89 %. |
| | | Trouvé | | 6,43 % | 6,27 % 14,95 % 15,23 % |

Il y a donc bien formation de *sulfure de phényle* et de *p-méthylaminophényle*.

Il se produit aussi la réaction suivante, mais en quantité très petite, expliquant la formation d'un peu de thiophénol :

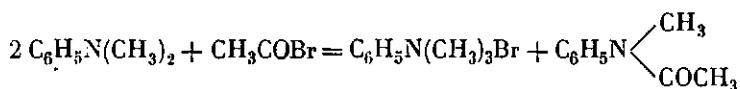


Cette formation d'acide chlorhydrique explique la présence de chlorhydrate de diméthylamine soluble dans l'eau (voir en *a*) dans l'analyse).

Remarque. — Staedel ¹ a observé qu'avec le bromure d'acétyle

¹ B. 19. 1947. 1886.

on arrivait à « déméthylar » la diméthylaniline et cela d'après la réaction suivante :



Cette réaction paraît du reste être assez générale et avec le chlorure de benzoyle même, on obtient un résultat semblable ¹, à condition de travailler à la température d'ébullition de la diméthylaniline.

Nous sommes ici en présence d'un cas intéressant de « déméthylation » de la diméthylaniline, cas présentant une certaine analogie avec celui exposé dans la remarque ci-dessus.

Picrate du sulfure de phényle et de p-monométhylaminophényle.

On dissout une quantité connue d'acide picrique dans de l'alcool à chaud (éviter un excès d'alcool) et on ajoute rapidement la quantité correspondante de base. La solution devient rouge-orange et peu à peu il se forme de longues aiguilles d'un jaune clair.

Le point de fusion de ce picrate est de 140°.

Analyse.

0,0538 gr. de subst. donne 6,5 cm³ de N₂ (24° 727,2 mm.).

Calculé pour C₁₉H₁₆N₄O₇S ... N₂ = 12,82 %.

Trouvé » » ... N₂ = 12,88 %.

Nitrosamine.

Elle s'obtient par l'action de l'acide nitreux sur le chlorhydrate de la base. Aiguilles jaunes fondant à 160,5°-161° (quantités trop faibles pour faire une analyse).

Remarque. --- Cette formation de nitrosamine jaune est une preuve que le groupe -SC₆H₅ n'est pas fixé à l'azote, car si c'était le cas, nous aurions formation d'une base paranitrosée verte. On

¹ Hess. B. 16. 697. 1885.

sait en effet que toutes les p-nitrosoanilines sont vertes et c'est même une des réactions permettant de décider si l'on a affaire à une amine aromatique secondaire ou tertiaire. Ce groupe $-SC_6H_5$ doit être situé en para, par analogie avec ce qui se passe par l'action du phosgène, du chlorure d'oxalyle, etc., sur la diméthylaniline.

J'ai aussi essayé d'en préparer le p-nitrobenzoate à partir du chlorure de p-nitrobenzoyle, mais je n'ai rien obtenu.

Un travail de Bourgeois ¹ montre la facilité avec laquelle les dérivés bromés du benzène et de ses homologues réagissent avec certaines combinaisons sulfurées pour former des sulfures.

J'ai essayé de préparer le sulfure de phényle et de diméthylaminophényle en faisant agir deux mols. de p-bromodiméthylaniline sur 1 mol de thiophénate de plomb. Les résultats ont été négatifs. Pensant que la température était trop élevée, j'ai opéré en solution xylénique sans obtenir de meilleurs résultats.

Préparation du chlorothiolcarbonate d'éthyle.²

On sature de l'éthylmercaptan avec du phosgène et on abandonne le produit de réaction 2-3 jours ; il se produit un dégagement d'acide chlorhydrique ; quand celui-ci est terminé, on distille et recueille la fraction comprise entre 130°-135°. C'est un liquide fortement lacrymogène et étouffant ; j'ai obtenu des rendements variant entre 68 % et 72,5 %. Le chlorothiolcarbonate d'éthyle se décompose peu à peu en devenant noir et il se dégage de l'acide chlorhydrique.

Action du chlorothiolcarbonate d'éthyle sur la diméthylaniline.

J'ai fait agir 24 gr. (2 mols) de diméthylaniline sur 12,4 gr. de chlorothiolcarbonate dans le même appareil que précédemment (fig. 1). Il ne se passe rien à froid, mais à 140° il se produit un dégagement gazeux. J'ai chauffé lentement afin que la réaction ne soit pas trop vive.

¹ *B. 28.* 2322. 1895.

² Salomon. *J. pr.* (2). 7.252. 1873.

Le gaz qui s'échappe brûle avec une flamme d'un vert bleuâtre, avec formation d'acide chlorhydrique (provenant de la combustion du chlorure de méthyle). Refroidi dans un mélange réfrigérant puis dans de l'air liquide, une petite partie se condense tandis que le reste brûle avec la flamme bleue caractéristique de l'oxyde de carbone.

Analyse. — J'ai traité 20 gr. du produit de réaction par l'éther et par l'eau ; la partie aqueuse est séparée et donne la réaction de l'ion Cl⁻ ; après l'avoir traitée par la soude caustique, j'en ai extrait 3,0 gr. de diméthylaniline représentant 3,8 gr. de chlorhydrate..... 3,8 gr.

Partie éthérée.

Acides	—
Phénols	—
Bases	14,2 gr.

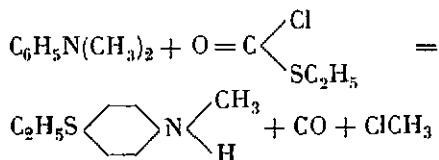
Par évaporation de la solution éthérée, j'ai à la place des corps neutres, un liquide qui, distillé, ne donne rien de net et qui peut être considéré comme formé de produits de décomposition :

.....	1,3 gr.
Perte = 3,5 %.	Total : 19,3 gr.

Fractionnement des bases. — J'ai distillé le mélange et j'ai obtenu les fractions suivantes :

1 cm ³	189°-193° (diméthylaniline).
3 cm ³	193°-270°.
3 ½ cm ³	270°-275°.

La fraction distillant entre 270° et 275° a été rectifiée par distillation dans le vide ; sous 18 mm. la plus grosse fraction distille à 154°-156,5°. Le liquide obtenu est très faiblement jaunâtre et facilement soluble dans les acides minéraux. Selon toutes probabilités, la réaction peut se formuler de la manière suivante :



Analyse.

- I. 0,1052 gr. de subst. donne 8,1 cm³ de N₂ (24° 726,6 mm.).
 II. 0,0967 gr. » » 7,5 cm³ de N₂ (25° 727,5 mm.).
 Calculé pour C₉H₁₃NS. N₂ = 8,37 %
 Trouvé » » N₂ = 8,22 % 8,26 %.

Il se forme donc du *sulfure d'éthyle et de p-monométhylamino-phényle.*

Il m'a été impossible de faire un dosage de soufre, la substance me manquant.

Picrate.

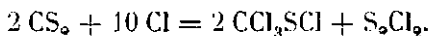
On ajoute à la solution alcoolique de la base, une solution alcoolique d'acide picrique, à chaud ; il se forme après refroidissement des cristaux jaunes fondant à 130,5°-131,2°.

Analyse.

- I. 0,0671 gr. de subst. donne 8,83 cm³ de N₂ (23° 724,3 mm.).
 Calculé pour C₁₅H₁₆N₄O₇S. N₂ = 14,13 %
 Trouvé » » N₂ = 14,04 %.

Préparation du thiophosgène.

Nous avons employé la méthode de Rathke ¹ à partir du sulfure de carbone que l'on chlorure selon l'équation suivante :



Nous avons obtenu un rendement de 42 % en perchloirméthylmercaptan.

La chloruration se faisait à 10° (12-15 cm³ de chlore à la seconde).

Pour la réduction du perchloirméthylmercaptan, nous avons employé la méthode décrite par Frankland. ²

On prend 550 gr. de perchloirméthylmercaptan que l'on ajoute rapidement à 350 gr. d'étain dans un litre d'acide chlorhydrique conc. lorsque l'étain est dissout en majeure partie. On distille au fur et à mesure, et on obtient un mélange de 30 % de perchlor-

¹ A. 167. 198. 1873.

² *Chimie et Industrie.* 6. 468. 1921.

méthylmercaptan entraîné et de 65 % de thiophosgène. On rectifie et on réduit à nouveau le perchloirméthylmercaptan. Rendements 85 %-88 %.

La méthode où l'on opère à froid semble être plus simple.

Préparation du chlorothionecarbonate de phényle.¹

On fait tomber goutte à goutte en agitant continuellement, dans une solution de 11,5 gr. de thiophosgène ($\frac{1}{10}$ de mol) dans 45 gr. de chloroforme (4-5 volumes), une solution de 9,4 gr. de phénol ($\frac{1}{10}$ de mol) dans la quantité équivalente de soude à 5 %. On place le ballon dans l'eau froide pendant l'opération, afin de maintenir la température au-dessous de 20°. La solution chloroformique est séparée de la solution aqueuse, lavée à l'eau puis séchée avec du chlorure de calcium. Le chloroforme est chassé au bain-marie et le résidu est distillé dans le vidé. J'ai obtenu un rendement supérieur à celui indiqué dans la littérature, soit 80 % en moyenne (M. Rivier indique 70 %).

Étude de l'action du chlorothionecarbonate de phényle sur la diméthylaniline.

Des essais préliminaires m'ayant montré que l'eau, même à l'état de traces, pouvait avoir une action sur la marche de la réaction, j'ai distillé deux fois sur du sodium la diméthylaniline employée, qui avait déjà été séchée plusieurs mois avec de la potasse caustique et je l'ai laissée en contact avec le sodium.

J'ai de même séché avec beaucoup de soin et distillé plusieurs fois le chlorothionecarbonate de phényle.

Pour étudier l'action de ces deux corps l'un sur l'autre, j'ai pris 11,8 gr. de diméthylaniline et 8,2 gr. de chlorothionecarbonate de phényle.

J'ai travaillé dans l'appareil ci-après (fig. 2).

A 100°. . . le mélange change de couleur et devient vert-brun.

¹ Rivier, *Bl.* **35**, 837. 1906.

A 110°. . . commencement d'un dégagement gazeux.

A 125°. . .dégagement assez vif. La température monte d'elle-même rapidement jusqu'à 160°.

A 160°. . .le dégagement est très vif ; après une demi-heure la réaction semble terminée. J'ai encore chauffé pendant une demi-heure à 155°.

Résultats. — Un liquide à odeur éthérée s'est condensé dans le récipient de Dewar ; son point d'ébullition est de -25° . Ce corps

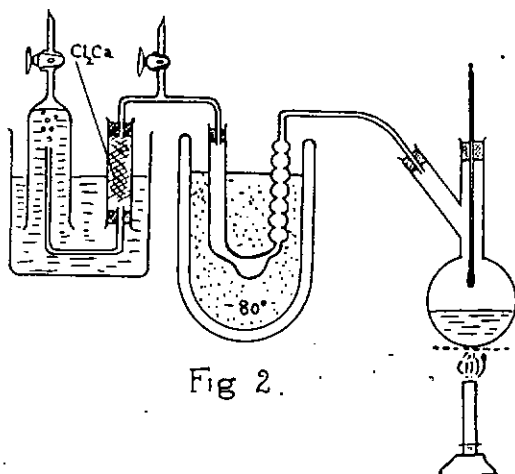


Fig 2.

brûle avec une flamme jaune à bords verts. Les produits de combustion de ce gaz donnent, lorsqu'on les recueille dans l'eau, avec l'azotate d'argent, un précipité de chlorure d'argent, insoluble dans l'acide azotique. C'est donc du chlorure de méthyle. 2,5 gr.

Je devais théoriquement obtenir 2,5 gr. de chlorure de méthyle.

Or, il y avait dans le ballon 20 gr. de substance ; j'en ai retrouvé 17,3 gr. ; il y a donc une perte de 0,2 gr.

Si l'on abandonne le produit de réaction pendant quelques heures, il se forme peu à peu des cristaux qu'il faut séparer par filtration avant de commencer l'analyse. 9,5 gr.

Ces cristaux après plusieurs purifications dans l'alcool sont d'un jaune très clair. Aiguilles fondant à 109°-110°.

Ils contiennent du soufre (réaction avec le nitroprussiate de potassium) et de l'azote ; ils sont peu solubles dans l'acide chlorhydrique, par contre ils le sont facilement dans l'acide sulfurique conc.

J'ai essayé de les diazoter, mais sans obtenir quelque chose de net.

Analyse de la partie liquide.

Acides	rien.
Phénols	0,3 gr.

C'est du phénol (C_6H_5OH) facilement reconnaissable à son odeur. Il doit provenir d'une décomposition partielle au cours de l'analyse.

Bases	4,6 gr.
-------------	---------

J'ai obtenu par distillation de la diméthylaniline reconnue par son picrate fondant à 163° et un très petit résidu s'épaississant à la longue, mais tout à fait négligeable.

Corps neutres	1,0 gr.
---------------------	---------

Corps jaune intense qu'une purification avec du noir animal et plusieurs cristallisations rendent beaucoup moins coloré : c'est le même que les cristaux observés plus haut.

Total	15,4 gr.
-------	----------

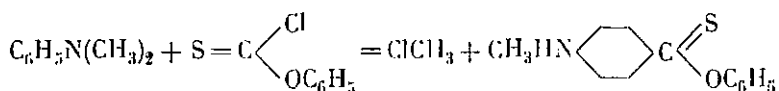
Perte 0,6 gr. = 3,7 %.

Il y a probablement formation de « monométhylaminothiobenzozoate de phényle » ($C_{14}H_{13}ONS$).

Analyse.

I. 0,1344 gr. de subst. donne	0,1318 gr. de $BaSO_4$.
II. 0,1503 gr. » »	8,5 cm^3 de N_2 (23° 723,3 mm.).
II. 0,1196 gr. » »	6,65 cm^3 de N_2 (23° 724,3 mm.).
Calculé pour $C_{14}H_{13}ONS$	$N_2 = 5,76 \%$ S = 13,18 %.
Trouvé pour $C_{14}H_{13}ONS$	$N_2 = 6,03 \%$ 5,93 % S = 13,46 %

Les résultats de cette analyse permettent de formuler la réaction suivante :



La couleur jaune de ce corps est une preuve de sa constitution thionique.

Lorsqu'on ne prend pas les précautions nécessaires pour sécher complètement les corps entrant en réaction, on obtient du phénol, du chlorhydrate de diméthylaniline et du thionecarbonate de phényle au lieu de méthylaminothionebenzoate de phényle.

Préparation du chlorothionecarbonate d'éthyle.¹

Il existe deux méthodes pour la préparation de ce corps : celle de M. Rivier et Schaleh et celle de Delépine. Après plusieurs essais comparatifs que j'ai faits, je puis recommander la première des deux, car les rendements obtenus sont meilleurs et plus constants ; la méthode de Delépine est aussi plus délicate, car le mélange de thiophosgène et d'alcool peut s'enflammer spontanément ainsi qu'on le sait.

J'ajouterai les remarques suivantes afin de compléter les renseignements de Schaleh : On dissout 2,3 gr. de sodium dans 9,2 gr. d'alcool éthylique absolu (3 mols d'alcool pour un atome de sodium). Cette proportion permet la préparation relativement rapide de l'éthylate de sodium. A cette solution on ajoute goutte à goutte et en refroidissant dans un mélange glace-sel, une solution à 20 % de 11,5 gr. de thiophosgène dans le chloroforme. On laisse reposer puis on agite avec de l'eau, on sèche et on rectifie, P. E. = 126°-127°.

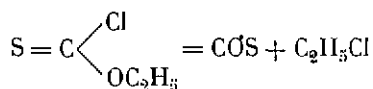
Trois opérations m'ont donné des rendements variant entre 52 % et 53,5 %. La méthode de Delépine par contre ne m'a donné qu'une seule fois 50 % (en général 40-45 %).

¹ Klason. *B.* 20. 2384. 1887.
Delépine. *Bl.* (4). 9. 901. 1911.

Rivier et Schaleh. *Helv.* 6. 612. 1923

Étude de l'action du chlorothionecarbonate d'éthyle sur la diméthylaniline.

J'ai fait agir 12,4 gr. de chlorothionecarbonate d'éthyle (1 mol) sur 24,2 gr. de diméthylaniline (2 mol) (même appareil que précédemment, fig. 1). Il m'a fallu entourer le ballon dans lequel se passe la réaction de papier noir, car le chlorothionecarbonate d'éthyle est très sensible à la lumière et se décompose en :



A froid ... Il se forme un trouble cristallin au bout de plusieurs heures. Un liquide qui bout à 12° s'est condensé dans le tube en U : il brûle avec une flamme jaune avec bords verts : c'est du chlorure d'éthyle.

Un liquide à odeur éthérée, qui brûle avec une flamme bleue (formation de dioxyde de soufre) et dont le point d'ébullition est de —50°, s'est condensé dans le mélange anhydride carbonique-éther. Ce corps donne peu à peu avec une solution d'hydrate de baryum un précipité de carbonate de baryum : c'est de l'oxysulfure de carbone.

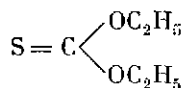
Analyse.

Acides rien.

Phénols »

Bases 21,6 gr. ; j'ai pu reconnaître par distillation qu'il n'y avait que de la diméthylaniline.

Corps neutres ... 1,0 gr. Liquide jaunâtre à odeur assez agréable et qui bout à 159°-160° : c'est du thionecarbonate d'éthyle :

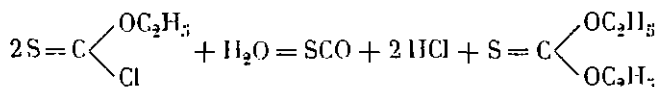


Solution aqueuse ... 1,75 gr. de base à l'état de chlorhydrate : c'est de la diméthylaniline. 1,75 gr. de diméthylaniline correspondent à 2,2 gr. de chlorhydrate.

Total 24,8 gr.

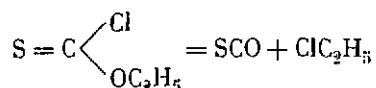
Pris pour l'analyse 25,7 gr. de subst. Perte 0,9 gr., soit 3,6 %.
 Il y a eu au cours de la réaction un dégagement de gaz de 10,9 gr. (oxysulfure de carbone et chlorure d'éthyle). Je ne suis pas arrivé à condenser la totalité de ces gaz.

Résultats. — Il faut remarquer la quantité faible de thionecarbonate d'éthyle qui se forme d'après la réaction :



Pour former 1 gr. de thionecarbonate d'éthyle, il suffit de 0,13 gr. d'eau et cette quantité d'eau se trouvait probablement dans les ingrédients, malgré les précautions prises pour les sécher.

Le résultat principal est une décomposition pure et simple du chlorothionecarbonate d'après l'équation :



Cette décomposition a déjà été observée par Delépine, ainsi que nous le disions à la page 35 : « Le chlorosulfocarbonate d'éthyle, une fois préparé, subit spontanément un dédoublement en : oxysulfure de carbone et chlorure d'éthyle... En plein soleil de juillet un cm³ d'éther dégage jusqu'à 10 cm³ de gaz par minute. »

Il faut admettre, puisque j'avais entouré le ballon de papier noir, que la diméthylaniline favorise aussi ce dédoublement.

Préparation du chlorodithiocarbonate d'éthyle.¹

On mélange dans un ballon 11,5 gr. de thiophosgène (1 mol) avec 15 gr. de sulfure de carbone sec, et on ajoute peu à peu en refroidissant un peu plus d'une molécule de mercaptan (6,4 gr.). On met au ballon un réfrigérant à reflux (terminé par un tube à chlorure de calcium).

La réaction se fait tranquillement accompagnée d'un dégagement

¹ Klason. B. 20. 2384. 1887.

Rumpf. C. 2. 1363. 1902.

d'acide chlorhydrique (inutile de refroidir). On achève celle-ci sur le bain-marie ; après plusieurs heures, on distille le sulfure de carbone ainsi que le mercaptan en excès, puis on fractionne dans le vide ; à 10 mm. le point d'ébullition est de 95°-100°. J'ai obtenu des rendements variant entre 60 % et 65 %. La température n'a jamais dépassé 25° pendant l'opération.

Action du chlorodithiocarbonate d'éthyle sur la diméthylaniline.

On fait agir 12,1 gr. de diméthylaniline (2 mol) sur 7 gr. de chlorodithiocarbonate d'éthyle (1 mol) dans le même appareil que précédemment (fig. 2).

Jusqu'à 125° . . . rien.
A 125° changement de couleur.
A 135° dégagement gazeux.

La température monte d'elle-même jusqu'à 175° ; le liquide est rouge foncé. J'ai chauffé pendant trois heures à 170° pour être certain que la réaction était bien terminée.

Résultats. — Un liquide bouillant à 30°-32° et à odeur sulfurée très prononcée s'est condensé dans le Dewar. C'est du mercaptan.

	2,4 gr.
<i>Analyse.</i>	
Acides (impuretés) . . .	0,1 gr.
Phénols »	0,1 gr.
Bases	11,5 gr.
Corps neutres	4,4 gr.
Total	16,1 gr.

Au cours de l'analyse perte de 0,5 gr., soit environ 2,6 %.

Séparation des bases. — J'ai fractionné dans le vide, car une des fractions avait un point d'ébullition supérieur à 350°. A 12 mm. et à 82°, il passe de la diméthylaniline ; ce qui reste dans le ballon à

distiller ne passe pas à 250° et à cette température élevée commence à se décomposer. Ce résidu se prend en une masse visqueuse qui peu à peu se solidifie à l'état de résine ; celle-ci est rouge-brun.

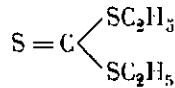
J'ai essayé par plusieurs méthodes d'obtenir ce corps à l'état pur (cristallisations répétées dans différents solvants, précipitations), mais toujours sans succès. Ce corps se dissout assez facilement dans les acides ; il contient de l'azote et du soufre.

J'ai aussi essayé d'en faire un picrate ; l'acide picrique réagit certainement, mais le picrate qui doit se former se dépose au fond du cristalliseur à l'état de gouttelettes épaisses et impossible à faire cristalliser.

Ne réussissant pas à obtenir un corps pur, j'ai dû renoncer à l'étudier plus en détail.

Corps neutres. — C'est un liquide sauf une très petite quantité qui est beaucoup trop faible pour pouvoir en tirer quelque chose.

J'ai filtré et ai obtenu un corps à odeur légèrement aromatique et contenant du soufre. C'est du trithiocarbonate d'éthyle identifié par son point d'ébullition sous pression réduite.



Supposant alors que la température d'ébullition était trop élevée pour cette réaction, j'ai fait un essai à froid, essai qui m'a donné absolument les mêmes résultats. (Il restait encore une petite quantité de chlorodithiocarbonate d'éthyle qui n'avait pas réagi.)

Préparation du chlorodithiocarbonate de phényle.¹

A un mélange équimoléculaire de thiophosgène (23,5 gr.) et de thiophénol (22 gr.) dissous dans environ 200 gr. (5 fois son poids) de chloroforme, on ajoute peu à peu et par petites portions, en agitant

¹ Rivier. *Bl.* (4). 1. 737. 1907.

et en refroidissant, une solution aqueuse (5-10 %) de soude caustique (8 gr.). L'opération se fait dans un entonnoir à robinet. On refroidit avec de la glace.

La solution chloroformique est ensuite lavée et séchée, le chloroforme éliminé par distillation et le chlorodithiocarbonate de phényle purifié par deux rectifications dans le vide.

Un premier essai avec 23 gr. de thiophosgène a donné un rendement de 56 %, tandis qu'un second essai avec 34 gr. de thiophosgène a donné un rendement de 80,5 %.

Dans le fond du ballon à distiller cristallise du trithiocarbonate de phényle ; plusieurs cristallisations dans l'alcool sont nécessaires pour le purifier. P. F. \rightarrow 95°-96°.

Le chlorodithiocarbonate de phényle a été employé pour étudier la formule de constitution de la pyridine.¹

Étude de l'action du chlorodithiocarbonate de phényle sur la diméthylaniline.

Pris 18,8 gr. de chlorodithiocarbonate de phényle que j'ai fait agir sur 24,2 gr. de diméthylaniline.

Il ne se passe rien à froid, même au bout de 6 heures. J'ai chauffé au bain d'huile jusqu'à 100°. La réaction commence et le mélange, de jaune-orange qu'il était, devient violet. Après 15 heures, j'ai interrompu la réaction. De très petites quantités d'un liquide à odeur d'hydrogène sulfuré et brûlant avec une flamme bleue se sont condensées dans le mélange anhydride carbonique-éther.

Le produit de réaction se prend par refroidissement en une masse épaisse dont l'analyse a donné les résultats suivants :

Acides	rien.
Phénols	traces de thiophénol.
Bases	4,0 gr.

¹ König & Bayer. C. 1. 1514. 1911.

J'ai distillé ces 4 gr. de base et j'ai pu observer que c'était uniquement de la diméthylaniline.

Corps neutres 5,7 gr.

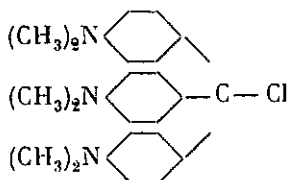
Cette fraction qui était liquide s'est peu à peu prise en une masse solide. J'ai obtenu par cristallisations répétées dans l'alcool un corps fondant à 96°. C'est du trithiocarbonate de phényle.

Solution aqueuse violette.

Des paillettes à reflets bronzés cristallisent peu à peu. J'ai filtré et ai obtenu un corps se dissolvant dans l'eau avec une coloration violette intense et possédant des propriétés colorantes très marquées ; ce corps ne contient pas de soufre mais de l'azote. Pensant que c'était du violet cristallisé, j'en ai fait le picrate : celui-ci est cuivré avec des reflets verdâtres, ce qui correspond bien aux données de Beilstein. ¹

Afin de mieux caractériser ce corps, j'ai préparé la base correspondante par l'action de la soude caustique. J'ai extrait par l'éther et j'ai laissé cristalliser. Petites aiguilles mauves fondant à 195°. ²

Le corps primitif est donc bien :



Obtenu 1,8 gr.

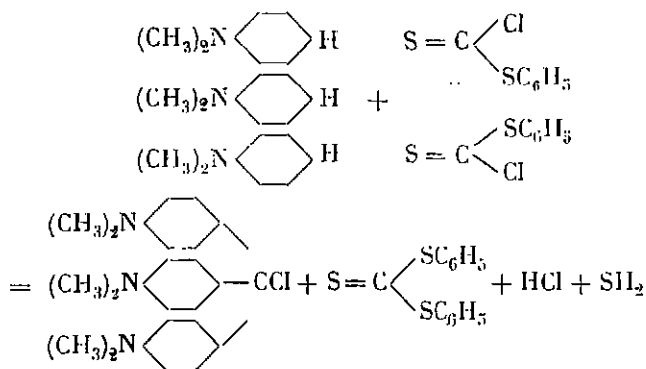
Le reste de la solution aqueuse est traitée par de la soude caustique diluée ; il se forme une suspension qu'on extrait par l'éther et on obtient ainsi 4,7 gr. d'une base qui était dans la solution à l'état de chlorhydrate : c'est de la diméthylaniline. Il y avait 6,1 gr. de chlorhydrate en solution.

Total des corps trouvés au cours de l'analyse = 17,6 gr. Perte 2,2 %.

¹ Beilstein (3e). II. 1088.

² Wichelhaus. B. 16. 2005. 1883.

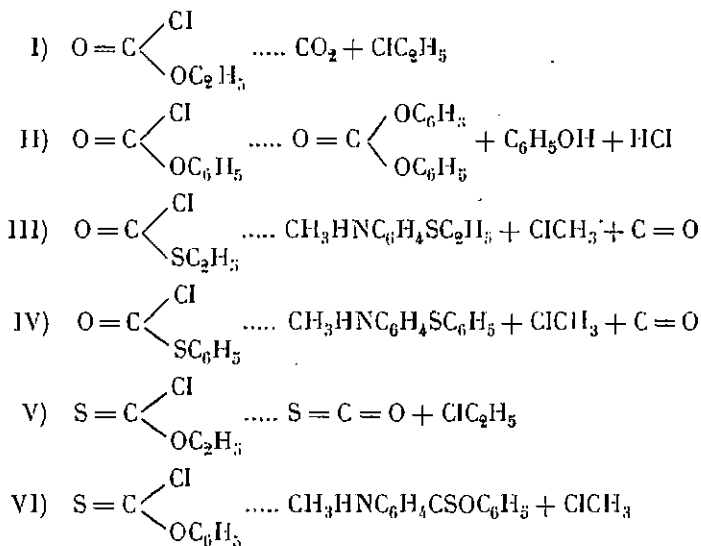
Résultats. — La réaction pourra donc s'exprimer de la manière suivante :

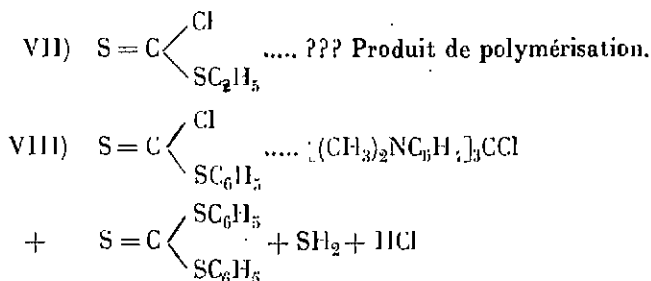


L'acide chlorhydrique formé peut réagir avec l'excès de diméthylaniline.

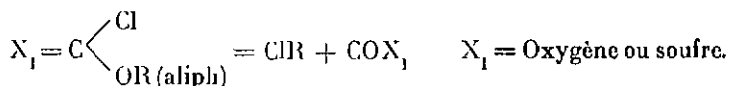
Conclusions.

En résumé l'action de ces chlorocarbonates et de ces chlorothio-carbonates sur la diméthylaniline est la suivante :





Comme on le voit d'après ce tableau, on obtient dans deux cas (I et V) dédoublement du chlorocarbonate d'après le schéma :



Dans trois cas (III, IV et VI) on observe une « déméthylation » de la molécule de diméthylaniline et formation d'un dérivé para-substitué de l'amine.

Dans deux cas, le chlorocarbonate réagit d'une manière assez inattendue (II et VIII) et un cas douteux (VII).

Il est compréhensible que dans le cas du chlorothiocarbonate d'éthyle et du chlorothiocarbonate de phényle, il y ait facilement élimination d'oxyde de carbone, tandis que dans le cas du chlorothionecarbonate d'éthyle et du chlorothionecarbonate de phényle, cela ne puisse se passer. L'atome d'oxygène étant lié aux groupes éthyle ou phényle, il devrait y avoir formation de monosulfure de carbone $\text{C} = \text{S}$, corps encore inconnu, bien qu'on ait essayé de le préparer.⁴

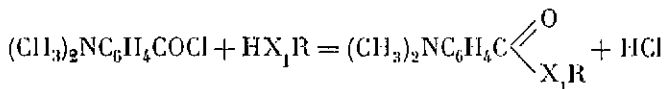
Si l'on se reporte à la partie théorique (p. 11), on voit que, dans certains cas, l'hypothèse émise se vérifie dans une certaine mesure, tout en se compliquant cependant de faits assez semblables à ceux décrits par Staedel, faits rappelés à la page 26.

Il devient impossible de formuler un schéma général, expliquant la marche de ces réactions avec les chlorocarbonates et les chlorothiocarbonates.

⁴ Stock & Küchler. *B.* **36**. 4336. 1903.

N'ayant pas obtenu les esters que j'attendais par ces réactions (esters de l'acide p-diméthylaminobenzoïque, p-diméthylaminothiobenzoïque, p-diméthylaminodithiobenzoïque), j'ai essayé de les préparer par d'autres méthodes.

Schneider ¹ a obtenu l'ester éthylique de l'acide p-diméthylaminobenzoïque par l'action de l'alcool sur l'acide p-diméthylaminobenzoïque en présence d'acide sulfurique. Cette méthode ne se prête pas à la formation d'esters phényles et surtout pas thioéthyliques et thiophényliques. Il fallait donc trouver d'autres méthodes et j'ai pensé que le chlorure de l'acide p-diméthylaminobenzoïque se prêterait à ces synthèses :



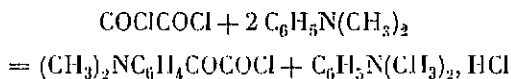
X₁ = oxygène ou soufre. R = éthyle ou phényle.

Plusieurs procédés existent pour former ce chlorure d'acide, mais leurs auteurs n'ont jamais pu le purifier complètement.

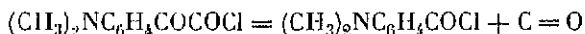
I. On traite l'acide p-diméthylaminobenzoïque par le chlorure de thionyle pendant plusieurs heures et à chaud (Staudinger).² Cette méthode ne m'a jamais donné rien de très net.

II. On peut aussi traiter l'acide p-diméthylaminobenzoïque par le pentachlorure de phosphore.³

III. Une autre méthode proposée par Staudinger est la suivante :⁴ On traite la diméthylaniline par le chlorure d'oxalyle d'après la réaction :



En chauffant, on a :



¹ *Helv.* **2**, 717-719. 1919.
² *B.* **50**, 1046-1047. 1917.

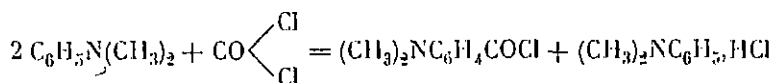
³ *B.* **9**, 400. 1876.
⁴ *B.* **42**, 3492. 1909.

J'ai repris la méthode proposée par Michler¹ et j'ai opéré de la manière suivante :

Préparation du chlorure de l'acide p-diméthylaminobenzoïque.

On prend 24,2 gr. de diméthylaniline (2 mol) (séchée sur du sodium) dans laquelle on fait passer 9,9 gr. de phosgène (1 mol) : pendant l'opération on maintient la température de 0°-10°. Après avoir laissé reposer le mélange pendant quelques jours, il se forme une masse solide au fond de l'erlemmeyer. De longues aiguilles incolores de chlorure de l'acide p-diméthylaminobenzoïque subliment peu à peu au-dessus de cette masse ; ces aiguilles sont extraordinairement déliquescentes et l'humidité de l'air les transforme immédiatement en acide p-diméthylaminobenzoïque.

Pour séparer le chlorure de l'acide du chlorhydrate de diméthylaniline formé d'après la réaction suivante :



on emploie la différence de solubilité de ces deux corps dans le chloroforme. Il est important de débarrasser celui-ci de l'alcool qu'il contient presque toujours (afin de le stabiliser) en le lavant plusieurs fois avec de l'eau puis en le séchant très soigneusement avec du chlorure de calcium. Le chlorhydrate de diméthylaniline est plus soluble que le chlorure de l'acide p-diméthylaminobenzoïque. Ce dernier corps étant très sensible à l'eau, j'ai opéré comme suit :

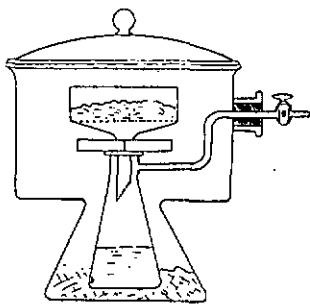


Fig 3

sible à l'eau, j'ai opéré comme suit :

Après avoir secoué la masse solidifiée avec peu de chloroforme,

jusqu'à disparition complète des morceaux, j'ai filtré dans l'appareil ci-contre (fig. 3).

On peut obtenir ainsi des paillettes légèrement jaunâtres fondant à 147°-149°, par lavage avec un peu de chloroforme.

Étude de l'action du chlorure de l'acide p-diméthylaminobenzoïque sur le phénate de sodium.

J'ai ajouté à 10 gr. de chlorure d'acide (1 mol) la quantité correspondante de phénate de sodium (6,4 gr.) et j'ai pris comme solvant un mélange de 50 gr. d'éther et de 30 gr. de chloroforme. On chauffe le mélange au bain-marie (avec réfrigérant ascendant, fig. 4) ; celui-ci se colore en rose, et après 24 heures, j'ai analysé :

Acides	de l'ac. p-diméthylaminobenzoïque.
Phénols	du phénol en petites quantités.
Bases	un corps blanc.
Corps neutres . . .	rien.

I. Il faut d'abord traiter le mélange auquel on ajoute de l'éther (voir remarque ci-dessous) par l'eau, afin d'éliminer l'excès de phénate de sodium qui n'a pas réagi.

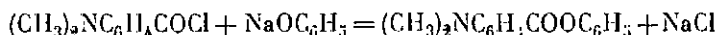
Le chlorhydrate de diméthylaniline toujours contenu dans le chlorure de l'acide est aussi éliminé par ce premier traitement par l'eau.

II. On continue la séparation d'après la méthode Staudinger, en éliminant d'abord l'acide p-diméthylaminobenzoïque par le carbonate de soude, puis le phénol par la soude caustique. Il reste les bases en solution éthérée.

Remarque. — Il faut ajouter beaucoup d'éther pour que tout passe en solution. Si ce n'est pas le cas, filtrer ; le filtrat est traité comme il est indiqué plus haut sous II. Quant au résidu, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, puis on reprécipite par l'eau additionnée d'un peu de soude. On filtre le précipité et on obtient le même corps que dans la recherche des bases en II.

La base est solide et peut être purifiée par plusieurs précipitations du chlorhydrate et cristallisée dans l'alcool ; on obtient de

belles aiguilles incolores fondant à 180°-181°. Ce doit être l'ester phénylique de l'acide p-diméthylaminobenzoïque, qui s'est formé de la manière suivante :



Analyse.

I. 0,1453 gr. de subst. donne 7,8 cm³ de N₂ (23° 730,8 mm.).
 II. 0,1165 gr. » » 6,6 cm³ de N₂ (24,5° 729,2 mm.).
 Calculé pour C₁₅H₁₅O₂N ... N₂ = 5,81 %.
 Trouvé » » ... N₂ = 5,79 % 6,04 %.

Picrate.

On dissout quelques gr. d'ester de l'acide p-diméthylaminobenzoïque dans de l'alcool à chaud et on ajoute à cette solution la quantité correspondante d'acide picrique dissous dans l'alcool. Ce picrate cristallise en belles aiguilles d'un jaune clair. Elles fondent à 146°-147°.

Analyse.

I. 0,0856 gr. de subst. donne 9,3 cm³ de N₂ (19° 729,0 mm.).
 Calculé pour C₂₁H₁₈O₉N₄ ... N₂ = (11,92) %.
 Trouvé » » ... N₂ = (11,91) %.

Action du chlorure de l'acide p-diméthylaminobenzoïque sur le mercaptide de plomb.

Préparation du mercaptide de plomb. — On dissout 54 gr. d'acétate de plomb dans 300 gr. d'eau en ajoutant quelques gouttes d'acide acétique glacial. On fait couler peu à peu dans cette solution 20 gr. d'éthylmercaptan dissous dans 40-50 gr. d'alcool. Agiter énergiquement. Le mercaptide de plomb se forme immédiatement à l'état cristallin. On filtre, lave plusieurs fois et sèche dans le vide.

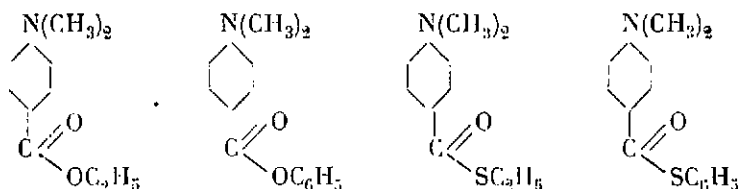
fondant l'anilide correspondante avec du pentasulfure de phosphore, ou en faisant agir ces deux corps l'un sur l'autre en solution dans le « solvant naphtha », et en extrayant par la soude caustique 2n.

J'ai voulu préparer ce corps à partir du thioclorure de l'acide p-diméthylaminobenzoïque, en ajoutant un gros excès d'aniline (car une mol de thiophosgène réagit avec 4 mols d'aniline pour former la thiocarbanilide et le thioclorure nécessite lui-même 2 mols d'aniline).

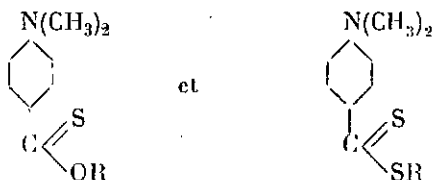
Malgré toutes les précautions prises et de très nombreux essais, je n'ai jamais pu obtenir cette thioanilide.

Conclusions.

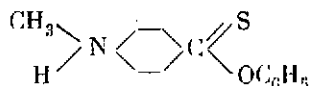
On connaît donc par ce travail et celui de Schneider les esters suivants :



Par contre, il m'a été impossible de préparer les esters de la forme :



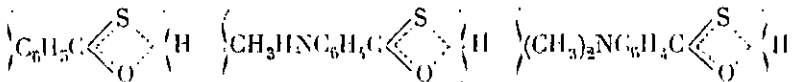
Au cours de nos recherches nous avons encore obtenu :



Nous avons donc trouvé deux esters de forme thiolique et un ester de forme thionique, les deux premiers étant des dérivés de l'acide p-diméthylaminothiolbenzoïque, le second de l'acide

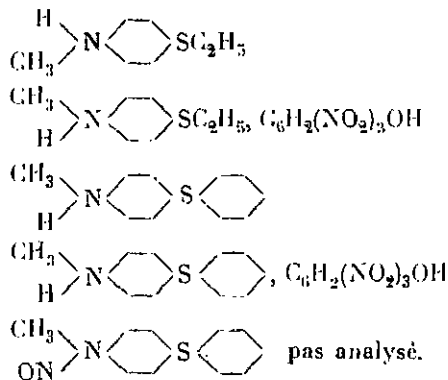
p-monométhylaminothionbenzoïque. On ne peut encore rien affirmer de certain quant à l'existence des deux séries d'esters isomériques de l'acide p-diméthylaminothiobenzoïque, ne possédant aucun dérivé thionique (sauf la p-diméthylaminothiobenzamide de Schneider). Par contre, cette existence est prouvée définitivement en ce qui concerne l'acide thiobenzoïque, par les travaux de Matsui et de Delépine, travaux confirmés postérieurement par ceux de Staudinger.¹ (Recherches sur les dérivés du chlorure de thiobenzoyle.)

Pour se rendre compte que les acides thiobenzoïque, méthylaminothiobenzoïque et diméthylaminothiobenzoïque ainsi que leurs sels alcalins, n'existent que sous une forme tautomère (dans un état d'équilibre) et qu'on peut préparer deux séries d'esters, il faut admettre avec Hantzsch comme formules de ces acides :

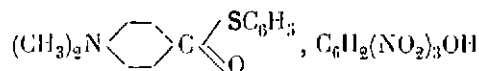
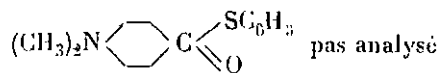
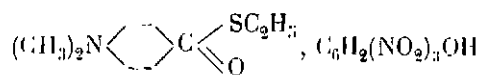
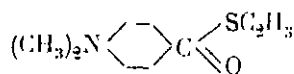
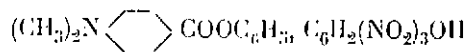
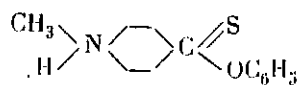


L'atome d'hydrogène ou celui d'un métal alcalin est indifféremment lié à l'oxygène ou au soufre (état d'équilibre étudié par les spectres d'absorption) tandis que le groupe alcoyle ou aryle peut être soit lié à l'oxygène soit au soufre.

Corps nouveaux.



¹ *Helv.* 3. 832. 1920.



Corps obtenus par de nouvelles méthodes.

