

Sur les chlorures de l'acide thionique

Autor(en): **Staudinger, H.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **43 (1917)**

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-743041>

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.

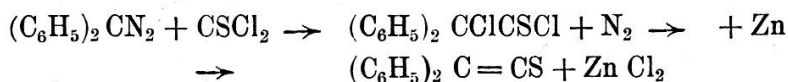
mie que par substitution dans le noyau benzénique et non pas par liaison directe avec le groupe chromophore.

C'est précisément là que le caractère non saturé de la double liaison du noyau benzénique devient plus prononcé et par suite la couleur renforcée. La même chose devrait avoir lieu pour le groupement amido.

' Pour établir des règles il faut sans doute agir prudemment car les recherches de Suter ont démontré que le styrol chloré ainsi que les methoxystyrols sont beaucoup plus stables que le styrol et que dans ce cas la double liaison du carbone est influencée de nouveau différemment par des substituants que s'il s'agit de l'éthylène et du cétène. Le résultat des recherches du Dr Hirzel sur l'éther de l'acide cétènedicarbonique était tout aussi surprenant. L'éther-sel de l'acide éthylcétène dicarbonique se polymérise plus facilement que le diéthylcétène, l'éther-sel de l'acide phénylcétène-carbonique plus facilement que le diphénylcétène. On croirait d'après cela que l'éther de l'acide cétènedicarbonique devrait être excessivement instable, d'autant plus que l'éther-sel méthylènemalonique se polymérise très facilement. Mais, chose remarquable, cet éther-sel est une combinaison parfaitement stable et, ce qu'il y a de plus surprenant encore, c'est qu'il est incolore tandis que les cétènes disubstitués sont généralement colorés. Ici justement on devrait attendre une coloration, puisque nous avons à faire à un système de liaisons doubles croisées, ressemblant à celui de l'éther-sel de l'acide oxymalonique jaune. Tout cela prouve qu'il faut beaucoup de prudence dans l'établissement de règles, en chimie organique.

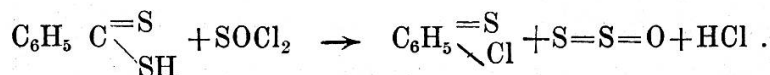
H. STAUDINGER (Zurich). — *Sur les chlorures de l'acide thionique.*

Les chlorures de l'acide thionique sont intéressants comme substances de départ pour la préparation des thiocétènes dont la comparaison avec les cétènes est importante. De même que l'on obtient le chlorure de l'acide diphénylchoracétique par l'action du phosgène sur le diphényldiazométhane, on devrait pouvoir préparer, en partant du thiophosgène, le dérivé thionique correspondant, produit de départ du diphénylthiocétène,



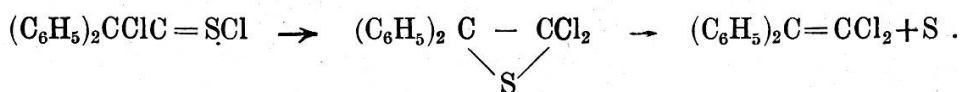
Mais le corps qui résulte de cette réaction n'a pas les propriétés d'un chlorure d'acide. Comme on ne connaissait pas jusqu'à présent d'autres chlorures de l'acide thionique que le thiophosgène,

Siegwart a préparé le chlorure de thiobenzoyle en partant de l'acide dithiobenzoïque et du chlorure de thionyle.



Il aurait dû se former dans cette réaction S_2O , mais celui-ci se décompose en SO_2 et S et donne lieu à des réactions secondaires, de sorte que la préparation du chlorure de thiobenzoyle ne se fit pas au commencement sans difficultés. Ce qui fait l'intérêt de ce nouveau corps en comparaison du chlorure de benzoyle qui, lui, est incolore, c'est sa couleur rouge-bleu foncé. Dans ce cas, le groupe CS exerce une influence fortement chromophore, que l'halogène, de même que les groupes auxochromes OH et NH^2 sont loin d'égaliser. L'acide thiobenzoïque, ainsi que son éther-sel et son amide, sont jaunes. La preuve que l'halogène renforce beaucoup moins la couleur des groupes chromophores que les « auxochromes » proprement dits, se manifeste aussi dans d'autres combinaisons; on peut le constater par exemple si l'on compare le chlorure de nitrosyle, qui est rouge, avec les éthers-sels de l'acide nitreux et les nitrosamines incolores, ou le bromure d'oxalyle qui est jaune, avec les dérivés incolores de l'acide oxalique, et enfin le thiophosgène qui est rouge-jaune avec la thiourée incolore.

En ce qui concerne la constitution du corps obtenu à l'aide du thiophosgène et du diphényldiazométhane, on peut admettre que, par transposition du chlorure primaire, il se forme le dérivé suivant de sulfure d'éthylène, qui naturellement ne possède plus du tout les propriétés d'un chlorure d'acide,



Le noyau tricyclique se décompose à chaud en diphényl-dichloréthylène et soufre. Des décompositions semblables ont été, dans la suite, observées à plusieurs reprises; on peut les comparer à la décomposition des noyaux tétracycliques en deux combinaisons non saturées :

