Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 43 (1917)

Artikel: Sur les chlorures de l'acide thionique
Autor: Staudinger, H.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-743041

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 12.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

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.

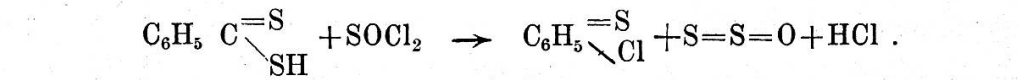
H. Staudinger (Zurich). — *Sur les chlorures de l'acide thionique.*

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,

$$(C_6H_5)_2CN_2 + CSCl_2 \rightarrow (C_6H_5)_2CClCSCl + N_2 \rightarrow \quad + Zn$$
$$\rightarrow \quad (C_6H_5)_2C{=}CS + ZnCl_2$$

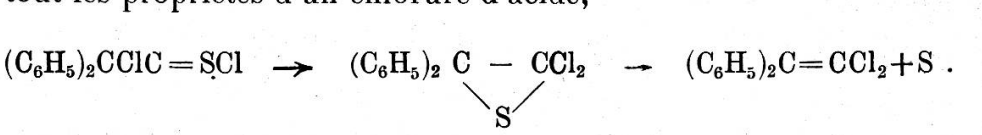
Mais le corps qui résulte de cette réaction n'a pas les propriétés d'un chlorure d'acide. Comme on ne connaissait pas jusqu'à présent d'autres chlorures de l'acide thionique que le thiophosgène,

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

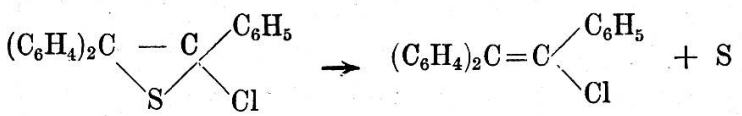


Il aurait dû se former dans cette réaction S_2O, mais celui-ci se décompose en SO_2 et S et donne lieu à des réactions secondaires, de sorte que la préparation du chlorure de thiobenzoyle ne se fit pas au commencement sans difficultés. Ce qui fait l'intérêt de ce nouveau corps en comparaison du chlorure 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'égaler. 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.

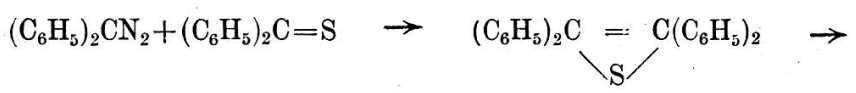
En ce qui concerne la constitution du corps obtenu à l'aide du thiophosgène et du diphényldiazométhane, on peut admettre que, par transposition du chlorure primaire, il se forme le dérivé suivant de sulfure d'éthyléne, qui naturellement ne possède plus du tout les propriétés d'un chlorure d'acide,



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 :



Les thiocétones et les corps diazoïques donnent aussi des noyaux tricycliques de constitution analogue :



$$(C_6H_5)_2CN_2 + (C_6H_5)_2C{=}S \rightarrow (C_6H_5)_2C = C(C_6H_5)_2 \rightarrow$$
$$(C_6H_5)_2C = C(C_6H_5)_2 + S\,.$$

En étudiant la réaction des différentes thiocétones aromatiques avec des combinaisons diazoïques, Siegwart a fait la constatation suivante digne d'intérêt : la tétraméthyldiamidothiobenzophénone réagit beaucoup plus lentement que la thiobenzophénone. On aurait dû s'attendre à ce que, par le fait de la présence des groupes auxochromes, elle possède une capacité de réaction plus grande et qu'elle fut plus fortement colorée que le produit non substitué ; car dans les combinaisons aromatiques les auxochromes renforcent généralement la couleur et rendent moins saturés les groupements chromophores, comme l'ont démontré différentes expériences. Nous avons donc ici une exception ; renforcement de la couleur et diminution de la faculté de réaction. Ce cas, lui aussi, reste inexpliqué.

E. Briner (Genève). — *Contributions à l'étude de la fixation de l'azote à l'état d'ammoniaque par l'arc électrique.*

La quantité d'azote fixée par l'arc électrique est, toutes choses égales, plus petite sous forme d'ammoniaque que sous forme d'oxyde d'azote. En faisant varier la nature des électrodes on trouve (essais en collaboration avec M. Haggenmacker) que ce sont les métaux du groupe du platine, et particulièrement le platine lui-même, qui fournissent les meilleurs résultats. On peut s'attendre à des améliorations plus importantes que celles provenant de l'emploi de certaines électrodes, si l'on opère à des pressions inférieures à la pression atmosphérique, ainsi que l'auteur l'a signalé déjà en 1906 et 1907.

A défaut d'une portée pratique immédiate, la formation de l'ammoniaque (composé exothermique), par l'arc électrique, qui est une source de températures très élevées, revêt un intérêt théorique si on le compare à la formation de l'oxyde d'azote (composé endothermique). A côté des hypothèses électroniques relatives à l'activité chimique de l'arc électrique, il y a place pour une théorie purement thermique, proposée par l'auteur et faisant intervenir les atomes mis en liberté par la dissociation des molécules. C'est à partir de ces atomes que prendraient naissance les composés NO et NH_3 et, comme à partir des atomes les combinaisons sont vraisemblablement toutes exothermiques, on s'expliquerait facilement la communauté d'origine de ces deux corps. La dissociation