

Quelques observations à propos de la duplothiacétone ;
par **M. W. SPRING** (1).

Wislicenus (2) fit réagir, il y a déjà quelques années, une molécule de sulfure de phosphore sur six molécules d'acétone. Il obtint un corps qui, soumis à la distillation fractionnée, rendit de l'acétone non altérée, puis donna un liquide à odeur très mauvaise et finalement une quantité assez grande d'une huile jaunâtre, bouillant entre 183° et 185°. Cette dernière substance répondait à la formule de la thiacétone, C^3H^6S , mais le poids spécifique de sa vapeur montra que l'on avait affaire à un polymère de ce corps

(1) Reçu le 17 juin.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, 1869, p. 324.

dont la grandeur était exprimée par :



c'était la duplothiacétone.

Wislicenus s'est borné à nous apprendre que ce corps était insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans l'alcool et qu'il donnait un précipité volumineux avec le bichlorure de mercure. Le cuivre lui enlève du soufre vers 200°. On ignore ce qui se produit. Wislicenus n'a pas encore fait connaître les résultats de cette désulfuration.

Claus et Kührtze (1) obtinrent, de leur côté, la duplothiacétone en oxydant le mercaptan isopropylique par l'acide chromique. Ils montrèrent la transformation de cette substance en acide isopropylsulfonique $(CH^3)^2 : CH.SO^3H$ par l'action de l'acide azotique.

Voilà, je crois, tout ce que l'on sait des propriétés de la duplothiacétone ; on voit qu'il reste beaucoup à faire encore. Non seulement l'état de nos connaissances sur les propriétés plus ou moins secondaires de cette substance est très incomplet, mais on ne possède même pas les relations de la duplothiacétone avec les acétones en général. En montrant que la duplothiacétone se forme par l'oxydation du mercaptan isopropylique, Claus et Kührtze ont certainement donné un appui nouveau et puissant à la conclusion tirée de la réaction de Wislicenus, mais on est obligé de reconnaître que l'on ne retrouve, en dehors de là, l'indication d'aucune des propriétés générales des acétones. Le retour de la duplothiacétone au mercaptan isopropylique, auquel elle doit correspondre si elle est vraiment une acétone, n'a pas encore été établi ; il serait, par conséquent, utile d'achever l'étude de ce corps. Il me sera permis de faire connaître en abrégé, à ce propos, quelques observations nouvelles ; on trouvera d'ailleurs dans une note insérée dans les *Bulletins de l'Académie de Belgique* (3^{me} série, t. V, 1883) les détails techniques complémentaires qui pourraient être utiles aux chimistes désireux de poursuivre cette étude.

§ 1^o Préparation de la duplothiacétone et formation de l'oxythiacétone.

Le pentasulfure de phosphore réagit facilement à froid sur l'acétone ; il est utile cependant de terminer la réaction en chauffant modérément.

(1) *Berichts der deutsch, Chim. Gesellisch*, t. 8, p. 532, 1875.

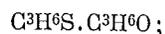
Le produit brut se divise, par le repos, en deux couches. La couche supérieure, insoluble dans l'eau, renferme les composés sulfurés cherchés, la couche inférieure, soluble au contraire dans l'eau, est formée, pour la plus grande part, d'acides du phosphore ainsi que de quelques éthers phosphorés.

Le liquide formant la couche supérieure a été soumis à la distillation dans un courant de vapeur d'eau sous 2 atmosphères de pression. On parvient ainsi à séparer les produits volatils d'une masse amorphe, fixe, se décomposant facilement par la chaleur et qui gêne extrêmement la purification par distillation, des corps à recueillir.

Une distillation fractionnée a permis de séparer de la duplothiacétone les corps suivants :

- 1° du mercaptan méthylique ;
- 2° du mercaptan isopropylique ;
- 3° un liquide sans point d'ébullition bien fixe se décomposant d'une manière continue, en duplothiacétone et en acétone chaque fois qu'on le soumet à la distillation.

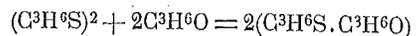
Ce liquide n'est pas une solution de duplothiacétone dans l'acétone, car ni l'eau, ni même une solution de sulfite acide de sodium ne parviennent à lui enlever de l'acétone, c'est une combinaison moléculaire répondant à la formule



c'est d'ailleurs ce que démontre l'analyse élémentaire.

En observant que la duplothiacétone correspond à la formule $(C^3H^6S)^2$, on est conduit à considérer cette combinaison moléculaire comme un moyen terme entre l'acétone et la duplothiacétone. Elle pourra être utilement nommée oxythiacétone; ce nom rappellerait sa composition.

Je n'ai pas réussi à former l'oxythiacétone synthétiquement, c'est-à-dire en mélangeant les quantités voulues d'acétone et de duplothiacétone. On n'obtient qu'une dissolution de ces corps, à laquelle l'eau enlève facilement l'acétone. Il résulte de là que l'acétone est impuissante à dépolymériser la duplothiacétone suivant l'équation :



et il devient probable, sinon certain, que la duplothiacétone que l'on obtient par la réaction de Wislicenus provient, en grande

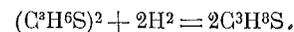
partie, de la décomposition qu'éprouve, pendant la distillation fractionnée, l'oxythiacétone formée d'abord.

Je mentionnerai encore que pendant la distillation fractionnée du produit brut de la réaction de Wislicenus il y a un dégagement constant d'hydrogène sulfuré; on trouvera plus loin la portée de cette remarque.

§ 2. Action de l'hydrogène naissant sur la duplothiacétone.

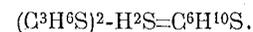
J'ai fait réagir l'amalgame de sodium sur les produits de la préparation de la duplothiacétone bouillant de 185° à 210°. Ils renfermaient, à côté de la duplothiacétone, un corps à point d'ébullition élevé que la distillation fractionnée n'avait pas permis d'isoler.

Après deux semaines de contact avec l'amalgame de sodium, la duplothiacétone a été transformée en mercaptan isopropylique suivant l'équation :



Cette réaction démontre que la duplothiacétone appartient bien au genre des acétone, puisqu'elle se convertit, à l'aide de l'hydrogène, dans le sulfo-alcool qui lui correspond.

J'ai recueilli, d'autre part, un liquide sur lequel l'hydrogène naissant n'avait plus d'action. L'analyse a montré que l'on avait affaire à une combinaison moléculaire de duplothiacétone et d'un corps répondant à la formule $C^6H^{10}S$. Si l'on fait attention qu'une molécule de duplothiacétone peut donner ce corps en perdant H^2S , selon :



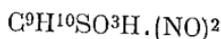
on se rendra facilement compte de la formation de cette substance, pendant la distillation fractionnée du produit brut de l'action du sulfure de phosphore sur l'acétone, et l'on trouvera en même temps la raison du dégagement constant de H^2S pendant cette distillation. On le voit, nous sommes en présence de l'analogue sulfuré de l'oxyde de mésityle ($C^6H^{10}O$). On pourra nommer cette substance *sulfure de mésityle*. Je me propose d'ailleurs de l'étudier d'une façon plus complète.

§ 3. Produits d'oxydation de l'oxythiacétone et des corps qui l'accompagnent.

On a soumis à l'action de l'acide azotique un mélange d'oxythiacétone et des produits qui l'accompagnaient; ce mélange a passé de 100° à 170°.

La réaction est des plus vives ; il convient, pour se mettre à l'abri de tout accident, de faire usage d'acide azotique étendu de son volume d'eau.

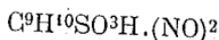
Il se dégage, pendant la réaction, un mélange de peroxyde d'azote (AzO^2), d'oxyde azotique (AzO), d'azote et d'anhydride carbonique. En soumettant le produit de l'oxydation à la distillation, on recueille beaucoup d'acide acétique, d'acide formique et même une notable quantité d'acide cyanhydrique. Enfin, dans la partie ne distillant pas, on trouve de l'acide oxalique, de l'acide isopropylsulfonique ($\text{C}^3\text{H}^7.\text{SO}^3\text{H}$), de l'acide méthylsulfonique ($\text{CH}^3\text{SO}^3\text{H}$), un acide sulfonique nitrosé répondant à la formule :



et enfin un acide sulfonique nitré dont la formule n'a pu être établie par suite du manque d'une quantité suffisante de matière.

Il est clair que l'acide acétique et l'acide formique proviennent de l'oxydation de l'acétone contenue dans l'oxythiacétone ; les acides isopropylsulfonique et méthylsulfonique prennent leur source dans l'oxydation de la thiacétone et des mercaptans qui l'accompagnent.

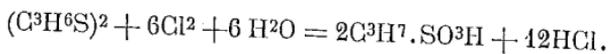
Quant au dernier corps, celui qui répond à la formule



il dérive très probablement de la thiophorone $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{S}$ inconnue jusqu'à ce jour. Si cette conclusion est exacte, il serait établi que pendant la réaction du pentasulfure de phosphore et de l'acétone, ou peut-être pendant l'ébullition de la duplothiacétone, il se forme l'analogue sulfuré de la phorone qui se produit si facilement quand l'acétone perd les éléments de l'eau.

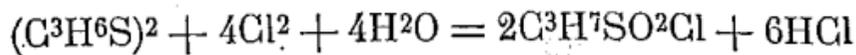
§ 4. Action du chlore sur la duplothiacétone et sur les corps qui l'accompagnent.

L'action du chlore sur ces corps est si vive qu'on est obligé, pour arriver à un résultat satisfaisant, d'opérer en présence de l'eau. On constate alors la formation d'une notable quantité d'acide isopropylsulfonique $\text{C}^3\text{H}^7.\text{SO}^3\text{H}$; ceci montre que le chlore agit sur la duplothiacétone en présence de l'eau selon :



A côté de cet acide isopropylsulfonique, il se produit, en quan-

tité très grande, le chlorure de l'acide isopropylsulfonique $C^3H^7SO^2Cl$, selon :



Enfin, on obtient aussi, en quantité presque égale, deux dérivés chlorés correspondant aux formules :



Il est possible que ces corps dérivent du sulfure de mésityle que nous avons rencontré plus haut, mais il n'est guère possible de fixer ce point aujourd'hui à cause de l'ignorance dans laquelle nous nous trouvons touchant les propriétés du sulfure de mésityle lui-même. Je me propose, du reste, de revenir sur ce point à l'occasion de l'étude du sulfure de mésityle.