

Sur la transformation du méthylchloracétol en acétone et en thiacétone.

(Bulletins de l'Académie royale de Belgique, 3^e sér., t. I, n^o 4, avril 1881.)

Friedel (*) obtint, en 1857, en traitant l'acétone par le pentachlorure de phosphore, un dérivé chloré, répondant à la formule $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^2$; il le nomma *méthylchloracétol*.

Deux années plus tard (**), il publia une étude qu'il avait entreprise sur cette substance pour connaître dans quelle relation elle se trouvait vis-à-vis de son isomère le *bichlorure de propylène*. Il arriva à cette conclusion que le méthylchloracétol ne pouvait donner lieu à de doubles décompositions; ainsi en présence de l'ammoniaque, de l'hydroxyde de sodium, de l'alcoolate de sodium, de sels d'argent (Friedel ne dit pas lesquels), ce dérivé chloré perdait les éléments de l'acide chlorhydrique et devenait du propylène monochloré $\text{C}^3\text{H}^5\text{Cl}$.

La théorie chimique généralement admise aujourd'hui ne permettant pas de prévoir ce fait, il n'est pas sans intérêt de connaître si la raison de la manière de se comporter du méthylchloracétol vis-à-vis des réactifs réside réellement dans la nature de ce chlorure plutôt que dans celle des substances avec lesquelles on l'a mis en présence. Pour ce motif, je l'ai fait réagir avec de l'acétate d'argent et avec du thiaccétate de sodium; l'expérience a montré qu'il se produit, d'une manière nette, dans ces deux cas, une double décomposition qui conduit finalement à la formation de l'acétone et de la thiaccétone. Ce résultat nous met, d'autre part, en possession d'un mode de formation direct de ces deux corps; le dernier, la thiaccétone, n'avait

(*) *Jahresbericht für Chemie*, 1857, p. 270.

(**) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXII, p. 236.

encore été obtenu, jusqu'aujourd'hui, que par l'action du trisulfure de phosphore sur l'acétone.

Voici les conditions de ces réactions :

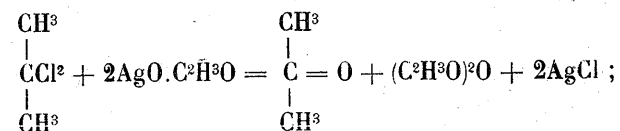
1^o 50^{cc} de méthylchloracétol dissous dans 100^{cc} d'alcool absolu ont été enfermés, dans un ballon scellé, avec la quantité équivalente d'acétate d'argent et chauffés à 100° pendant vingt-six heures.

Le liquide, séparé du chlorure d'argent formé et de la portion d'acétate d'argent qui n'avait pas réagi, fut soumis à la distillation fractionnée; il passe d'abord de l'acétone avec du méthylchloracétol non décomposé, puis de l'alcool, de l'acétate d'éthyle et de l'acide acétique; le thermomètre monte alors rapidement vers le point d'ébullition de l'anhydride acétique; il a distillé cependant une trop petite quantité de ce corps pour pouvoir l'identifier par une analyse.

Le mélange d'acétone et de méthylchloracétol fut versé dans de l'eau pour précipiter le méthylchloracétol; la solution d'acétone dans l'eau fut rectifiée; l'acétone combinée au sulfite acide de sodium est régénérée; elle bouillait à 57° (sans correction); le produit pur ne comportait pas plus de 2 à 3 centimètres cubes.

L'ensemble des propriétés de cette substance ne laissant pas de doute sur sa nature, j'ai cru inutile d'en faire une analyse élémentaire.

On peut donc écrire



l'anhydride acétique réagit ensuite, presque complètement, avec l'alcool, pour donner les produits indiqués plus haut.

2^o 70^{cc} de méthylchloracétol furent versés dans une solution saturée à chaud de thiaccétate de sodium dans l'alcool et chauffés en vase clos à 100°, pendant soixante heures.

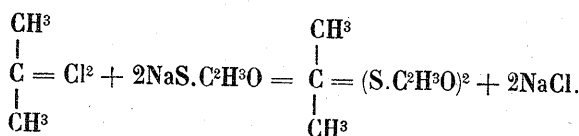
Le produit de la réaction fut versé dans de l'eau pour enlever l'alcool, le chlorure de sodium formé et le thiaccétate de sodium en excès; le liquide insoluble dans l'eau fut soumis à la distillation fractionnée. Après départ du méthylchloracétol, qui bout à 70°, le thermomètre monte rapidement jusque vers 200°; il distille un liquide à odeur très mauvaise, de couleur jaune rougeâtre; il reste

dans le ballon un dépôt de charbon. Par rectification répétée, j'ai obtenu environ 5^{cc} d'un liquide bouillant à 180°-185°. Il avait toutes les propriétés de la thiacétone qu'on obtient par l'action du trisulfure de phosphore sur l'acétone; ainsi il donnait, avec le chlorure mercurique, le précipité blanc volumineux que Wislicenus a indiqué pour la thiacétone; celle-ci bout d'ailleurs à 180°-185°. A côté de la thiacétone, il s'est formé des dérivés sulfurés de couleur rouge qui n'ont pu être obtenus à l'état de pureté et qui n'ont pas été examinés pour ce motif.

L'analyse de la thiacétone a donné les résultats suivants :

Trouvé.	Calculé.
C = 48.23	48.65
H = 8.60	8.11
S = 43.17 (par différence)	43.24
100.00	100.00

Ainsi donc



Cet éther composé se décompose ensuite, par la distillation, en thiacétone et probablement en anhydride thiacétique, qui se détruit à son tour par l'action de la chaleur. Cette propriété du méthylchloracétol de ne pas former d'éthers composés stables, mais de donner de l'acétone et de la thiacétone, dans les réactions qui viennent d'être mentionnées, est analogue à celle du chlorure d'éthylidène, qui ne donne pas naissance à un glycol isomère, mais qui conduit immédiatement à l'aldéhyde.