

0,2102 gr. subst. ont donné 0,6032 gr. CO₂ et 0,0853 gr. H₂O

0,1969 gr. subst. ont donné 0,5638 gr. CO₂ et 0,0792 gr. H₂O

0,1967 gr. subst. ont donné 0,1249 gr. BaSO₄

0,2134 gr. subst. ont donné 0,1321 gr. BaSO₄

Calculé pour C ₂₄ H ₁₇ ONS	C 78,44	H 4,66	S 8,73 %
Trouvé	„ 78,29; 78,14	„ 4,54; 4,66	„ 8,72; 8,50 %

Ces trois acylthioanilides sont décomposées par l'acide chlorhydrique en solution étherée, même en n'employant qu'une seule molécule d'acide. Il se forme du chlorure de benzoyle et la thioanilide correspondante. L'acide sulfurique concentré les dissout en les décomposant: en ajoutant de l'eau il se précipite la thioanilide correspondante. Elles sont également décomposées par la potasse alcoolique.

Neuchâtel, Laboratoire de Chimie de l'Université.

De l'action de l'ortho-aminothiophénol sur les orthoquinones.

I. Naphto-phénothiazime-6

par

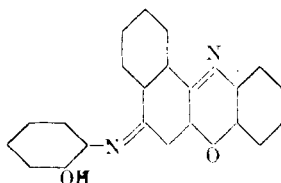
Knut Stahrffoss.

(20. XII. 19.)

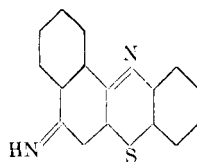
En étudiant l'action de l'o-aminophénol sur l'oxynaphtoquinonimide *Kehrmann* et *Markusfeld*¹⁾ ont obtenu en 1895 une substance bien cristallisée qu'ils crurent être d'abord la naphthophénoxazime de la formule I



I



II



III

De nouvelles recherches de *Kehrmann* et *Leemann*²⁾ prouvèrent que la substance obtenue dans ces conditions a la for-

¹⁾ B. 28, 355 (1895).

²⁾ B. 40, 2079 (1907).

mule II, mais que la naphto-phénoxazime peut cependant être obtenue en remplaçant dans la réaction ci-dessus l'ortho-amino-phénol par son chlorhydrate.

On pouvait dès lors prévoir l'existence d'un dérivé analogue sulfuré, répondant à la formule III, auquel reviendrait le nom de naphto-phénothiazime; on devait s'attendre à l'obtenir en remplaçant dans la synthèse de *Kehrmann* et *Leeman* l'o-aminophénol par l'o-aminothiophénol.

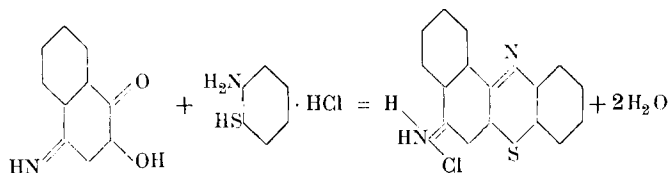
Sur le conseil de M. *Kehrmann*, j'ai entrepris l'étude de l'action de l'o-aminothiophénol sur les orthoquinones en général, en me proposant en première ligne la synthèse de la 6-naphto-phénothiazime.

J'ai tout d'abord essayé de la préparer en mettant en présence l'o-aminothiophénol et la 4-amino-1,2-naphtoquinone (oxynaphtoquinonimide), soit dans l'acide acétique glacial, soit dans l'acide acétique à 80 %, sans observer aucune réaction. En remplaçant l'aminothiophénol par son chlorhydrate et l'acide acétique par l'alcool comme dissolvant, les deux corps n'entrèrent pas davantage en réaction.

J'observai en revanche que le chlorhydrate et l'oxynaphtoquinonimide, délayés dans de l'acide acétique à 80 % et chauffés, réagissent très facilement. On obtient ainsi un liquide fortement coloré en rouge, fluorescent, rappelant par sa couleur une solution concentrée de permanganate de potassium.

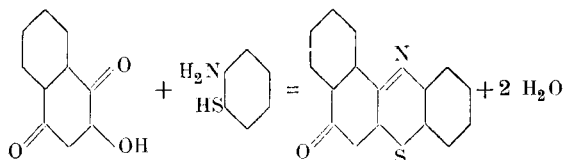
En ajoutant de l'eau à ce liquide jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, on obtient, après filtration, une solution d'une matière colorante, qui se laisse facilement précipiter par addition d'acide chlorhydrique concentré ou de chlorure de sodium. Le chlorhydrate ainsi obtenu peut être purifié par dissolution dans l'eau et reprecipitation par du sel marin.

Les analyses de ce corps concordent avec la formule brute d'un chlorhydrate de l'imino-naphto-phénothiazine qui se serait formé d'après l'équation:



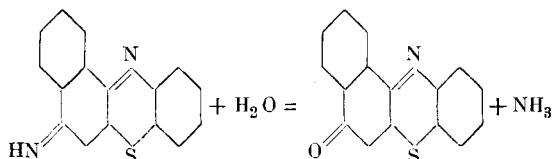
Cette constitution est du reste établie d'une façon certaine par les faits suivants :

Si on soumet le chlorhydrate en question à l'action de l'acide sulfurique, on obtient un corps, qui est identique à celui qui prend naissance dans l'action de l'o-aminothiophénol sur la 4-oxynaphtoquinone :



D'autre part la constitution de cette azthione est connue avec certitude, puisqu'elle a été obtenue aussi par oxydation de la thiophényl- α -naphtylamine par le chlorure ferrique ou par l'eau oxygénée.

La formation d'une naphto-phénazthione par l'action de l'acide sulfurique sur la nouvelle matière colorante ne peut être expliquée qu'en admettant pour celle-ci la formule d'une imino-naphto-phénothiazine. Cette formation résulterait alors d'une simple hydrolyse :



Cette synthèse paraît très facile ; mais la réaction elle-même est assez compliquée et son mécanisme paraît nettement différent de celui qui préside à la réaction correspondante de l'aminophénol.

En effet, l'imino-naphto-phénothiazine n'est pas le seul produit de l'action de l'o-aminothiophénol sur l'oxynaphtoquinonimide. Elle n'en est même pas le produit principal. Si une fois la réaction achevée, on ajoute de l'eau, on n'obtient pas seulement une solution de la matière colorante mais aussi un fort précipité rouge. Celui-ci paraît se comporter vis-à-vis de l'acide sulfurique concentré comme un corps homogène. Il s'y dissout avec une coloration rouge brun. Par dilution avec un peu d'eau la couleur passe au vert olive, tandis qu'apparaît un précipité

vert. Si l'on dilue davantage, la couleur passe au rouge; à la fin, il se produit une hydrolyse avec dépôt d'un corps rouge et décoloration du liquide.

L'examen de ce précipité a pourtant montré qu'on est en présence d'au moins deux corps de constitutions très différentes. Je ne donnerai pas ici la description de ces nouvelles substances ni de leur séparation. Je me bornerai à les signaler comme corps accessoires dans la synthèse de l'imino-naphto-phénothiazine à partir de l'o-aminothiophénol. Ils feront l'objet d'une prochaine publication, leurs constitutions n'étant pas encore définitivement établies; ce sera aussi pour moi l'occasion de revenir sur le mécanisme de la réaction. Notons seulement dès maintenant que l'extrême facilité avec laquelle l'aminothiophénol est oxydé pourra probablement donner des indications précieuses pour expliquer la façon différente dont se comportent l'aminophénol et l'aminothiophénol dans ces réactions.

Chlorhydrate de l'imino-naphto-phénothiazine.

4,2 gr. de chlorhydrate d'o-aminothiophénol et 4,2 gr. de 4-amino-1,2-naphtoquinone (ce qui correspond à peu près à des quantités équimoléculaires) sont délayés dans une quantité d'acide acétique à 80 % suffisante pour former un mélange épais; on chauffe à une douce ébullition pendant environ 20 minutes. La réaction terminée, le liquide, encore chaud, qui est fortement coloré en rouge et fluorescent, est dilué peu à peu avec un demi-litre d'eau bouillante. Il se forme un précipité considérable, que l'on essore et lave à l'eau chaude jusqu'à ce que celle-ci passe presque incolore. Au filtrat on ajoute quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, ce qui produit un précipité cristallin brun du chlorhydrate de la matière colorante. Celui-ci est purifié par deux ou trois dissolutions et précipitations successives. Le rendement est variable, en moyenne de 1,5 gr. environ.

Le chlorhydrate ainsi préparé se présente sous forme d'une poudre cristalline brun chocolat, stable à l'air et très facilement soluble dans l'eau. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration verte qui, par addition d'eau, passe au rouge.

0,1224 gr. subst. ont dégagé 10,3 cm³ N₂ à 13° et 716 mm.

Calculé pour C₁₆H₁₁N₂SCl N 9,39 %

Trouvé „ 9,52 %

Analyse du chloroplatinate :

0,1074 gr. subst. ont donné 0,0225 gr. de platine

Calculé pour (C₁₆H₁₁N₂SCl)₂PtCl₄ Pt. 20,87 %

Trouvé „ 21,00 %

La base libre, précipitée par l'ammoniaque des solutions aqueuses du chlorhydrate, est jaune et instable.

Lausanne, Laboratoire de chimie organique
de l'Université.

Sur quelques réactions de l'hydrure de calcium

par

S. Reich †¹⁾ et H. O. Serpek.

(28. XII. 19.)

L'action que l'hydrure de calcium exerce sur les métalloïdes et sur quelques-uns de leurs composés a été étudiée principalement par *Moissan*²⁾, par *Erdmann* et *van der Smissen*³⁾ et par *Mayer* et *Altmayer*⁴⁾. Mais les indications de ces auteurs sont contradictoires sur beaucoup de points. D'autre part, l'emploi de l'hydrure de calcium comme agent réducteur, notamment en chi-

¹⁾ Le Dr. *Sigismond Reich* a succombé, le 11 octobre dernier, à une grave maladie, dont il était atteint depuis quelques mois. Sa mort est une très grande perte pour le laboratoire de chimie organique de l'Université de Genève, dont il était assistant depuis 1910, et où il était aussi aimé des étudiants qu'apprécié du directeur de ce laboratoire. *Reich* a laissé plusieurs travaux inédits, et en partie inachevés. On a pu, à l'aide de ses notes, en reconstituer quelques-uns, qui paraîtront dans le présent fascicule de ce journal et dans les suivants.

A. Pictet.

²⁾ C. R. 127, 129 (1898); 136, 1524 (1903). A. Ch. [7] 18. 311 (1898); [8] 6, 289 (1905).

³⁾ A. 361, 32 (1908).

⁴⁾ B. 41, 3074 (1908).