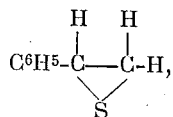


**N° 4. — Sur la thiopinacone C^8H^8S ; par MM. W. SPRING
et J. van MARSENILLE.**

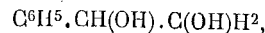
On a préparé déjà un grand nombre de dérivés des homologues de la benzine renfermant un ou plusieurs groupes oxhydryles OH :

les substances de la série aromatique, à fonction d'alcools, ou même d'oxydes, paraissent bien connues aujourd'hui. Il n'en est pas de même des corps sulfurés. En dehors des dérivés du benzyle $C^6H^5CH^2$, dont la série est complète aujourd'hui, il n'y a guère à mentionner que cinq ou six substances sulfurées appartenant soit au xylène, soit au distyrol, soit au stilbène ou au dibenzyle.

Nous nous sommes proposé de combler cette lacune, autant que possible, en soumettant à l'action des sulfures et des sulphydrates alcalins les dérivés halogénés des hydrocarbures de la série aromatique. Nous avons l'honneur de faire connaître à la Société chimique notre premier travail sur cet objet : il se rapporte à un dérivé sulfuré de l'éthylbenzène $C^6H^5.C^2H^5$, la *thiopinacoline*



qui est l'analogie de la pinacoline C^8H^8O obtenue par Wachen-dorff et Zincke (1) en faisant bouillir le glycol phénylique



avec de l'acide sulfurique étendu.

Voici comment se forme la thiopinacoline.

Le bibromure de styrol $C^6H^5.CHBr-CH^2Br$ réagit très lentement avec une solution alcoolique de sulphydrate de potassium, même à la température d'ébullition de l'alcool. Si l'on opère dans une autoclave, ou mieux encore, dans des tubes scellés, la réaction est complète après une trentaine d'heures, sous l'influence d'une température de 120 à 130°. Les tubes renferment, indépendamment du bromure de potassium, un liquide qui se divise en deux couches. L'une d'elles est de l'alcool tenant en solution un peu de la matière de la seconde couche, ainsi que l'excès de sulphydrate de potassium ; l'autre couche est formée par un liquide oléagineux, légèrement jaunâtre, que l'analyse qualitative démontre être un dérivé de C, H et S sans la moindre trace de brome ou de potassium.

Ce corps n'a pas cristallisé, bien qu'il ait été abandonné pendant longtemps dans un mélange réfrigérant. Il ne résiste pas à la distillation ; même dans le vide relatif, il se décompose en abandon-

(1) *D. ch. G.*, t. 10, p. 1006. — *Bull. Soc. chim.*, t. 29, p. 321.

nant, d'une manière continue, de l'acide sulphydrique. Un courant de vapeur d'eau le décompose aussi.

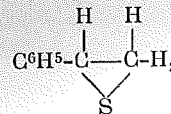
Un dosage du carbone, de l'hydrogène et du soufre a fourni des résultats compris entre C^8H^8S et $C^8H^{10}S^2$; on pouvait peut-être conclure à un mélange de ces corps.

Pour vérifier cette supposition, nous avons agité le corps brut avec une solution d'hydroxyde de potassium, dans l'espoir de voir le thioglycol phénylique $C^6H^5CH^2S^2$ se dissoudre dans la potasse. Nos prévisions ne se sont réalisées qu'en partie. La potasse dissout si peu de matière que l'on ne parvient à recueillir que peu de gouttes d'un liquide organique après neutralisation de l'alcali par l'acide chlorhydrique. En revanche, on constate, pendant le traitement à l'acide, un dégagement d'acide sulphydrique. C'est que la potasse agit, sans doute pour décomposer le thioglycol en lui enlevant les éléments de l'acide sulphydrique. Aussi avons-nous agité la matière carbonée avec une solution chaude de potasse, renouvelée de temps en temps, jusqu'à cessation de production de sulfure de potassium. Cette fois nous avons réussi, car nous sommes arrivés à une substance de composition constante qui a donné à l'analyse un résultat rationnel, comme le prouvent les nombres qui suivent :

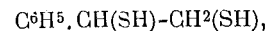
	Trouvé.	Calculé pour C^8H^8S .
C.....	69.77	70.59
S.....	23.68	23.52
H.....	6.13	5.89
	99.58	100.00

A la vérité l'analyse laisse un peu à désirer sous le rapport de l'exactitude ; mais on doit tenir compte de l'impossibilité de purifier la matière par cristallisation ou par distillation.

Quoi qu'il en soit, nous pensons que l'on peut accepter la formule C^8H^8S et considérer la matière comme une thiopinacolone :



dérivant d'un thioglycol phénylique formé d'abord



par perte de H^2S . Toutefois la formule C^8H^8S ne représente pro-

blement pas la grandeur moléculaire de la thiopinacoline; celle-ci peut être un multiple de C^8H^8S : la faible volatilité de ce produit parle en faveur de cette hypothèse.

On connaît déjà un dérivé de formule C^8H^8S ; mais il appartient au groupe du xylène (1) et il s'exprime par



c'est un corps distillant avec la vapeur d'eau et cristallisant à froid. Notre substance est donc un isomère de celle-là.

La thiopinacoline est complètement insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool, soluble dans un mélange d'alcool et d'éther, dans l'éther de pétrole, dans le sulfure de carbone et extrêmement soluble dans le benzène.

Sa densité à 16° est 1,0988. Elle a une odeur pénétrante mais qui ne rappelle pas celle des mercaptans.

Par oxydation, elle ne fournit pas d'acide sulfonique, mais bien de l'acide benzoïque; au moins c'est ainsi qu'elle réagit avec l'acide chromique. Elle se comporte, par conséquent, sous ce rapport, comme la pinacoline C^8H^8O .

Des essais faits en vue de réduire la pinacoline à l'état de mercaptan $C^6H^3.C^2H^4SH$, n'ont pas abouti.

(Liège, Institut de chimie.)

(1) LESER, *D. ch. G.*, t. 17, p. 1824.