

LES THIOÉTHERS DU PENTAÉRYTHRITOL

PAR MM.

H. J. BACKER ET N. D. DIJKSTRA.

Les composés avec quatre groupes simples et égaux liés à un atome central de carbone, présentent un intérêt spécial pour les problèmes stériques de la chimie organique. Comme les quatre groupes peuvent se ranger autour de l'atome central comme les rayons d'une étoile, nous désignerons ces combinaisons comme des composés *radiaires* de carbone.

Le pentaérythritol et ses dérivés — éthers et éthers-sels — présentent une série de ces composés radiaires ayant la formule générale $C(CH_2X)_4$.

Nous avons préparé plusieurs thioéthers de la formule $C(CH_2SR)_4$, afin de pouvoir examiner ensuite, si l'espace disponible autour du carbone permet d'obtenir des tétrasulfones.

Les *thioéthers* s'obtiennent en faisant réagir le tétrabromepentaérythritol avec le mercaptide de sodium en solution alcoolique. La littérature renferme une note courte de Tchugaëff et Iljin¹⁾, qui ont préparé l'éthylthioéther pour étudier les complexes avec le chlorure de platine; leur rendement est faible (40 %).

On obtient de très bons rendements en employant le mercaptan en excès, par exemple 5 mol. au lieu de 4 mol. pour une molécule de tétrabromepentaérythritol.

Les *alkylmercaptans* se préparent aisément par hydrolyse des alkylisothiourées que l'on obtient par la réaction des alkylbromures avec la thiourée:



Arndt²⁾ a préparé selon cette méthode le méthylmercaptan, en décomposant la méthylisothiourée qu'il avait obtenue aux dépens de la thiourée et du sulfate de méthyle.

Cependant il n'est pas nécessaire d'isoler d'abord l'alkylisothiourée.

Le produit tel quel, obtenu par l'addition du bromure d'alkyle à la thiourée, peut être directement hydrolysé. Ainsi la préparation des mercaptans, autrefois une opération désagréable, devient très

¹⁾ Z. anorg. allgem. Chemie **135**, 151 (1924).

²⁾ Ber. **54**, 2236 (1921).

facile. La cyanamide, qui prend naissance par l'hydrolyse, se sépare sous forme de dicyandiamide.

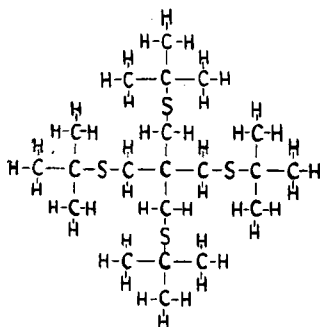
Les premiers termes des thioéthers aliphatiques du pentaérythritol sont des liquides qu'on peut distiller dans le vide. Souvent ils sont d'abord légèrement jaunâtres, et il faut les fractionner nettement pour les obtenir incolores.

Les thioéthers aromatiques, obtenus avec le thiophénol et le benzylmercaptan, sont cristallisés.

Le thioéther de l'alcool butylique tertiaire est remarquable par son point de fusion élevé (123.5°), car ses isomères, les dérivés butylique et isobutylique sont liquides.

La stabilité de la phase cristalline est due, sans doute, à la structure compacte et symétrique de sa molécule (voir la figure).

Nous nous proposons d'étudier dans un prochain mémoire l'oxydation des thioéthers.



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. Les Alkylmercaptans.

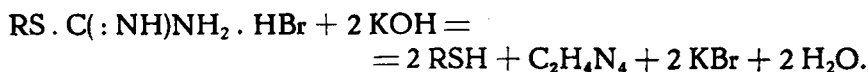
Tous les mercaptans employés, sauf le thiophénol, ont été préparés par l'intermédiaire des alkyl-isothiourées.

On chauffe à reflux 1 mol. de thiourée (76 g) et 50 cm³ d'eau avec 1 mol. du bromure d'alkyle, jusqu'à ce que la solution soit homogène. Le temps nécessaire pour cette réaction varie avec la nature de l'éther bromhydrique. Pour les bromures de méthyle et d'allyle une heure de chauffage suffit, le bromure de butyle demande un chauffage de plusieurs heures, tandis que le bromure d'isobutyle réagit encore plus lentement.

On chauffe la solution encore quelque temps sans réfrigérant pour chasser le reste de bromure qui n'a pas réagi et une partie de l'eau.

On obtient une pâte du bromhydrate de l'alkylisothiourée : RS.C(:NH)NH₂.HBr. On peut décomposer ce produit par la potasse caustique sans l'isoler d'abord à l'état pur.

On fait bouillir la masse à reflux avec 100 cm³ d'une lessive potassique 10 n. Le mercaptan se sépare dans la couche surnageante, tandis que la dicyandiamide cristallise par refroidissement de la solution :



Le mercaptan est séché et fractionné.

Nous avons préparé ainsi les mercaptans suivants :

Ethyl-,	p. d'ébull.	36—37°.
Propyl-,	"	67—68°.
Isopropyl-,	"	54—56°.
Allyl-,	"	66—67°.
Butyl-,	"	97—98°.
Isobutyl-,	"	87—88°.
Triméthylméthyl-,	"	64°.
Benzyl-,	"	195°.

Le bromobenzène ne réagit pas avec la thiourée dans les conditions employées. C'est pourquoi le thiophénol a été préparé par l'intermédiaire du phénylxanthogénate et par réduction du benzènesulfochlorure; le thiophénol bout à 168°.

II. Les tétra-thioéthers de pentaérythritol.

Méthode générale de préparation.

On ajoute 1 mol. g du mercaptan à une solution de 23 g (1 at.) de sodium dans 350 cm³ d'alcool absolu.

On introduit 77½ g (0.2 mol.) de tétrabromepentaérythritol et la solution du mercaptide dans un autoclave (ou dans quatre tubes). Une molécule du pentaérythritol se trouve donc en présence de cinq molécules de mercaptide. On chauffe le mélange à 150°; trois heures suffisent pour les mercaptans plus simples, huit heures pour les autres.

On chasse l'alcool par distillation sous pression réduite et on dissout le produit dans l'éther. La solution, séchée et distillée au bain-marie, abandonne le thioéther.

Les thioéthers aliphatiques sont distillés sous pression réduite. Les thioéthers aromatiques sont recristallisés dans l'alcool.

Le rendement est, dans la plupart des cas, 80—90 % par rapport à la quantité du tétrabromepentaérythritol.

Tétra-méthylthioéther. C(CH₃ . S . CH₃)₄.

Rendement 43.5 g soit 85 %.

Liquide épais, bouillant à 209—211° sous une pression de 15 mm. $d_4^{15} = 1.144$. $n_D^{15} = 1.572$.

Substance 0.1776 g; BaSO₄ 0.6488 g.

Trouvé: S 50.18.

C₈H₂₀S₄ (256.40). Calculé: „ 50.02.

Tétra-éthylthioéther. C(CH₂ . S . C₂H₅)₄.

Rendement 50 g, soit 80 %.

Point d'ébullition 218—220° à 15 mm. $d_4^{15} = 1.066$. $n_D^{15} = 1.545$.

Substance 0.1634 et 0.1465 g; BaSO₄ 0.4867 et 0.4378 g.

Trouvé: S 40.91, 41.05.

C₁₂H₂₈S₄ (312.46). Calculé: „ 41.04.

Tétra-propylthioéther. $C(CH_2 \cdot S \cdot C_3H_7)_4$.

Rendement 55 g, soit 75 %.

Point d'ébull. 222—225° sous une pression de 3 mm. $d_4^{15} = 1.029$.
 $n_D^{15} = 1.530$.

Substance 0.2579 et 0.2669 g; BaSO₄ 0.6569 et 0.6767 g.

Trouvé: S 34.98, 34.82.

C₁₇H₃₈S₄ (368.52). Calculé: .. 34.80.

Tétra-isopropylthioéther. $C\{CH_2 \cdot S \cdot CH(CH_3)_2\}_4$.

Rendement 60½ g, soit 82 %.

P. d'ébull. 192—193° à 2 mm. $d_4^{15} = 1.007$, $n_D^{15} = 1.524$.

Substance 0.2567 g; BaSO₄ 0.6518 g.

Trouvé: S 34.87.

C₁₇H₃₈S₄ (368.52). Calculé: .. 34.81.

Tétra-allylthioéther. $C(CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2)_4$.

Rendement 56 g, soit 78 %.

P. d'ébull. 214—217° à 2 mm (avec une légère décomposition).
 $d_4^{15} = 1.084$. $n_D^{15} = 1.583$.

Substance 0.2524 et 0.2009 g; BaSO₄ 0.6510 et 0.5177 g.

Trouvé: S 35.42, 35.39.

C₁₇H₃₈S₄ (360.46). Calculé: .. 35.58

Tétra-butylthioéther. $C(CH_2 \cdot S \cdot C_4H_9)_4$.

Préparation par chauffage des corps réagissants pendant 8 heures à 150°.

Rendement 68 g, soit 80 %.

P. d'ébull. 226—230° à 2 mm. $d_4^{15} = 1.001$. $n_D^{15} = 1.520$.

Substance 0.2057 et 0.2232 g; BaSO₄ 0.4496 et 0.4894 g.

Trouvé: S 30.02, 30.12.

C₂₁H₄₄S₄ (424.56). Calculé: .. 30.21

Tétra-isobutylthioéther. $C\{CH_2 \cdot S \cdot C(CH_3)(C_2H_5)\}_4$.

Rendement 78 g, soit 92 %.

P. d'ébull. 206—208° à 2 mm. $d_4^{15} = 0.988$. $n_D^{15} = 1.516$.

Substance 0.2402 et 0.1364 g; BaSO₄ 0.5281 et 0.3000 g.

Trouvé: S 30.20, 30.21

C₂₁H₄₄S₄ (424.56). Calculé: .. 30.21.

Tétrakis-triméthylméthylthioéther. $C\{CH_2 \cdot S \cdot C(CH_3)_3\}_4$.

Chauffage de 8 heures à 150°. Rendement 68 g, soit 80 %.

Substance solide. Par recristallisation dans l'alcool on obtient de petits cristaux incolores, fondant à 123.5°.

Substance 0.1867 et 0.1308 g; BaSO₄ 0.4120 et 0.2877 g.

Trouvé: S 30.31, 30.21.

C₂₁H₄₄S₄ (424.56). Calculé: .. 30.21

Tétra-phénylthioéther. $C(CH_2 \cdot S \cdot C_6H_5)_4$.

Chauffage de 6 heures à 175°. Rendement 81 g ou 80 %.

Ce thioéther est une substance solide, qui cristallise dans l'alcool en petites aiguilles, fondant à 86°.

Substance 0.1623 et 0.1424 g; BaSO₄ 0.3004 et 0.2636 g.

Trouvé: S 25.42, 25.42.

C₂₉H₂₈S₄ (504.46). Calculé: „ 25.42.

Tétra-benzylthioéther. C(CH₂.S.CH₂.C₆H₅)₄.

Chauffage de 6 heures à 175°. Rendement 82 g ou 73 %.

Le thioéther benzylique, recristallisé dans l'alcool, donne de petites aiguilles fondant à 73°.

Substance 0.1777 et 0.1731 g; BaSO₄ 0.2962 et 0.2882 g.

Trouvé: S 22.89, 22.87.

C₃₃H₃₆S₄ (560.52). Calculé: „ 22.88.

Groningue, Labor. de chimie organique de l'Université.

(Reçu le 13 janvier 1932.)