Zeitschrift: Bulletin de la Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles
Herausgeber: Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles
Band: 29 (1900-1901)

Artikel: De l'action du cyanate d'argent sur les chlorures d'acyles
Autor: Billeter, Otto
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-88465

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 15.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Séance du 14 juin 1901

DE L'ACTION DU CYANATE D'ARGENT SUR LES CHLORURES D'ACYLES

PAR OTTO BILLETER

INTRODUCTION

Alors que les isocyanates des radicaux hydrocarbonés sont connus depuis fort longtemps, il n'existe dans la littérature chimique que des données très rares sur les cyanates des radicaux d'acides. Les seuls essais qui aient été tentés dans ce domaine sont ceux de Schützenberger qui a obtenu, en partant du chlorure d'acétyle et du cyanate d'argent[1], de l'isocyanate d'acétyle mélangé d'acétonitrile, et ceux de Roland Scholl[2], qui a obtenu un mélange semblable par l'action du chlorure d'acétyle sur le fulminate de mercure.

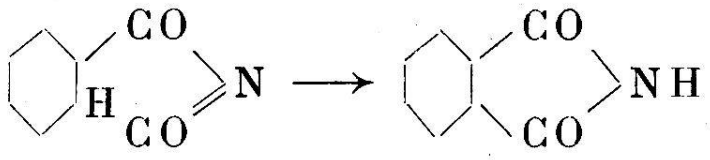
En traitant de la même manière le chlorure de benzoyle, Schützenberger n'avait constaté comme seul produit que le benzonitrile. Jusqu'à présent, on ne connaissait donc qu'un seul isocyanate d'acyle et encore à l'état impur.

Ces essais, plus ou moins infructueux, montrent l'importance que ces auteurs attachaient avec raison à la réalisation de la synthèse des cyanates d'acyles.

[1] C. R. LIV, 145.
[2] B. B. XXIII, 3509.

En effet, les isocyanates connus, en particulier l'isocyanate de phényle, préconisé par Goldschmidt pour l'étude de la constitution des corps tautomériques, sont connus comme des corps très actifs, réagissant facilement avec l'eau, les alcools et les amines et en général les corps renfermant des groupes O H, S H ou $N H_2$. Il était à prévoir que les isocyanates d'acyles seraient encore plus actifs et pourraient être le point de départ de nombreuses synthèses.

Parmi eux, les isocyanates de radicaux d'acides aromatiques présentent encore un intérêt spécial parce que leur constitution faisait prévoir la possibilité d'une condensation en imides



qui pourrait conduire à une méthode générale de synthèses d'homologues des acides phtalique et sulfobenzoïque.

La préparation de l'isocyanate d'un acide sulfonique paraissait présenter plus de chances de succès; car tandis que la décomposition des cyanates de radicaux d'acides carboniques en nitriles, observée par Schützenberger et Scholl, rendait leur existence même problématique, une décomposition analogue des cyanates sulfoniques n'était guère à craindre et leur préparation présageait moins de complications.

C'est pourquoi, sur l'invitation de mon père, M. le professeur Billeter, j'ai entrepris l'étude de l'isocyanate de benzènesulfonyle $C_6 H_5 . S O_2 . N C O$ qui en effet a été couronnée de succès.

Ces résultats étaient assez encourageants pour m'engager à reprendre les essais de Schützenberger avec le chlorure de benzoyle, dont je réussis à infirmer à peu près complètement les conclusions. Enfin, j'entrepris, avec un succès partiel, l'étude d'un représentant de la série aliphatique, le cyanate de méthylsulfonyle $CH_3 . SO_2 . NCO$.

PARTIE THÉORIQUE

Comme je l'ai dit en commençant, les seuls travaux concernant directement les cyanates de radicaux d'acides sont ceux de Schützenberger et Scholl, auxquels on peut rattacher un travail de Hollemann[1] sur la réaction du chlorure de benzoyle avec le fulminate de mercure. Hollemann, qui ne pensait pas devoir arriver à l'isocyanate de benzoyle, n'avait fait que constater un vif dégagement d'acide carbonique après avoir ajouté de l'eau au produit de la réaction avec formation de dibenzoylurée. Il n'y a cependant pas de doute que le fulminate de mercure, agissant sur le chlorure de benzoyle comme sur celui d'acétyle, n'ait donné naissance à un isocyanate qui se soit décomposé avec l'eau.

Ces faits sont importants, parce qu'ils montrent l'analogie profonde qui existe entre les acides cyanique et fulminique. Les sels d'argent et de mercure des deux acides transforment le chlorure d'acétyle en un mélange d'acétonitrile et d'isocyanate d'acétyle

[1] B. B. XXIII, 2998.

(Schützenberger et Scholl); ils transforment tous deux le chlorure de benzoyle en benzonitrile et isocyanate de benzoyle (Schützenberger, Hollemann et mes expériences). De même enfin que l'on obtient les cyanates alkyliques avec le cyanate d'argent et les chlorures alkyliques, Nef[1] a préparé l'isocyanate d'éthyle avec l'iodure d'éthyle et le fulminate d'argent.

Des deux méthodes que j'aurais pu employer pour arriver au cyanate de benzènesulfonyle, j'ai employé seulement celle du cyanate d'argent, de même que pour les chlorures de benzoyle et de méthylsulfonyle.

La méthode des fulminates n'est avantageuse que pour des recherches sur la constitution de l'acide fulminique; pour des recherches dans le groupe des cyanates, le cyanate d'argent doit être nécessairement le point de départ.

Le cyanate d'argent est sans doute susceptible de se décomposer avec les chlorures des acyles normalement et complètement dans le sens de la formation des cyanates des acyles. Mais à la température à laquelle elle se produit, la réaction est si énergique qu'elle donne naissance à des produits secondaires dont il est difficile sinon pratiquement impossible d'éviter la formation et dont la présence rend malaisée la préparation des cyanates à l'état pur.

C'est ainsi que le chlorure de benzoyle et le cyanate d'argent, comme l'a déjà montré Schützenberger, lorsqu'on les mélange à froid sans autre précaution, fournissent, comme produits presque exclusifs de la réaction extrêmement violente, du benzonitrile et du dioxyde de carbone. Ces corps résultent de la décom-

[1] Ann. 280, 339.

position du cyanate de benzoyle formé en première phase, en vertu de l'équation

$$C_6H_5CO.NCO \longrightarrow C_6H_5.CN + CO_2.$$

Par contre, en faisant agir le cyanate d'argent par petites portions, pour éviter une trop forte élévation de température et en distillant le produit de la réaction dans le vide ou en l'extrayant par l'éther pur, on peut enrayer la réaction secondaire et obtenir finalement un produit suffisamment riche en cyanate d'où celui-ci peut être isolé à l'état de pureté par cristallisation à froid d'abord, puis par recristallisation dans l'éther.

Il est solide à la température ordinaire.

Les chlorures des acides sulfoniques n'agissent sur le cyanate d'argent qu'à chaud, et la réaction, une fois amorcée, devient si violente qu'il est impossible d'éviter les réactions secondaires. Le cyanate de benzènesulfonyle peut néanmoins être obtenu à l'état pur par distillation, parce qu'il est plus volatil que tous les produits accessoires.

C'est un liquide huileux.

Quant au cyanate de méthylsulfonyle, je n'ai pu l'obtenir qu'à l'état de mélange avec du méthylsulfonate d'éthyle dont il n'a pas pu être séparé par la distillation fractionnée. J'expliquerai plus tard la formation de ce produit accessoire.

Les cyanates des acyles, en tant qu'ils sont préparés à l'état pur, sont solubles en toutes proportions dans les dissolvants organiques; ils sont volatils sans décomposition dans le vide et même, une fois purs, à la pression atmosphérique. Ils ont, en solution dans

le benzène, le poids moléculaire normal. Au point de vue chimique, ils se comportent conformément à ce qu'on pouvait en attendre. La mobilité du groupe NCO est considérablement accrue par sa liaison avec un acyle. Cette mobilité se traduit avant tout par une énorme sensibilité envers l'eau, avec laquelle ces corps se décomposent instantanément avec effervescence. Alors que l'action de l'eau sur les isocyanates de radicaux hydrocarbonés est assez lente pour que les amines formées puissent s'additionner en seconde phase une molécule de cyanate non transformée et donner naissance à des urées substituées, alors que l'isocyanate de phényle peut même être obtenu par diazotation, la vitesse de réaction des cyanates d'acyles avec l'eau l'emporte à tel point sur celle de l'union des amides formées avec les isocyanates que les isocyanates des radicaux sulfoniques sont transformés complètement, celui de benzoyle en majeure partie, en amides. La formation d'urées n'a point lieu ou seulement dans une faible proportion.

Ils agissent de même avec effervescence sur des corps qui contiennent de l'eau de cristallisation; même des corps tels que l'hydrate de chloral, chez lesquels on admet généralement une liaison atomique des éléments de l'eau, peuvent réagir d'une façon semblable. La question de savoir si ces réactions ne pourraient pas être utilisées pour élucider des problèmes de ce genre mériterait peut-être d'être examinée de près.

Ces cyanates s'additionnent facilement des alcools, phénols et amines, à froid et avec un sensible dégagement de chaleur, en donnant naissance à des dérivés de l'uréthane et de l'urée.

L'acide chlorhydrique est sans action sur l'isocyanate de benzènesulfonyle, mais l'acide iodhydrique est vivement absorbé. Il se forme dans cette réaction un produit d'addition de la formule $C_6H_5.SO_2NCO.IH$, dont la constitution est encore inconnue. C'est un corps d'ailleurs très instable qui fume à l'air, perd facilement l'acide iodhydrique par la chaleur et se décompose avec l'eau en acide iodhydrique, acide carbonique et benzènesulfamide.

C'est sur cette propriété des cyanates de former des produits d'addition avec le chlorure d'aluminium que Leuckardt[1] s'est appuyé pour expliquer la synthèse de la benzanilide à partir du benzène et de l'isocyanate de phényle

$$C_6H_5.NCO + C_6H_6 = C_6H_5.CONH.C_6H_5$$

J'ai pu réaliser pour l'isocyanate de benzènesulfonyle la condensation analogue

$$C_6H_5.SO_2.NCO + C_6H_6 = C_6H_5SO_2NH.COC_6H_5$$

qui montre qu'il est théoriquement admissible que la condensation puisse s'opérer dans l'intérieur de la molécule.

Produits secondaires.

Nous avons vu que la réaction du cyanate d'argent et des chlorures d'acyles, étant fortement exothermique, peut donner lieu à des élévations de température très considérables auxquelles la frêle constitution du groupement NCO ne résiste pas. Il en

[1] B. B. XVIII, 2338.

résulte des réactions secondaires plus ou moins nombreuses que je me suis efforcé d'élucider le plus possible.

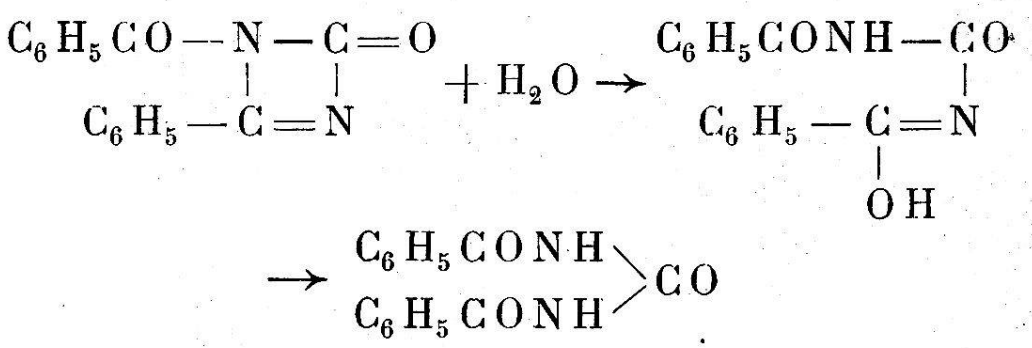
J'ai dû me convaincre cependant que plusieurs des produits accessoires constatés devaient leur formation non seulement à l'action des ingrédients primitifs, mais aussi à l'intervention de l'éther employé comme dissolvant pour la séparation des produits. Dans la plupart des cas, en effet, les phénomènes observés ont pu être ramenés à l'action des traces d'alcool ou d'eau contenues même dans l'éther distillé sur du sodium.

Mais la proportion de ces impuretés ne suffisant certainement pas pour expliquer quelques-uns des effets produits, j'ai été conduit à admettre que la seule présence de ces agents, même en proportion minime, a suffi pour entraîner l'éther à entrer en réaction, produisant ainsi un effet catalytique.

Aussi après avoir constaté ces faits, je ne me suis plus servi que d'éther distillé sur du sodium, puis rectifié sur du pentoxyde de phosphore.

Dans un cas même, l'éther ainsi purifié est entré en réaction et a modifié les produits primitifs de l'opération.

Nous avons déjà vu que l'action du cyanate d'argent sur le chlorure de benzoyle fournit du benzonitrile comme produit accessoire. Lorsque la réaction a été très énergique, il se forme encore un autre corps qui se sépare, lors du traitement avec l'éther, à l'état d'une poudre cristalline fondant à 222° et qui paraît être un produit d'addition du cyanate de benzoyle avec le benzonitrile, car il se transforme à l'air en dibenzoylurée



La formation du cyanate de benzènesulfonyle est accompagnée de plusieurs réactions secondaires. Le plus intéressant des corps qui en résultent est le composant principal du résidu qui reste lorsqu'on a éliminé par distillation dans le vide les parties volatiles de l'extrait éthéré du produit de la réaction. On le cristallise dans l'éther qui le laisse déposer en magnifiques cristaux incolores, fusibles à 92°.

Ce corps n'est autre chose que l'anhydride benzènesulfonique. Sa vraie nature fut d'abord méconnue parce que ses propriétés sont absolument différentes de celles que revendique Abrahall[1] pour son anhydride benzènesulfonique obtenu par la double décomposition du sulfochlorure de benzène avec le benzènesulfonate d'argent.

Hübner avait le premier tenté cette réaction[2], mais il ne fit qu'entrevoir l'anhydride benzènesulfonique sous une forme semblable à celle de mon corps, mais sans pouvoir l'isoler, à cause de sa trop grande affinité pour l'eau. Hübner avait extrait le produit de la réaction avec de l'éther distillé sur du sodium qu'il dit absolument exempt d'eau et d'alcool. Abrahall, qui avait employé du chloroforme pour l'extraction, décrit son

[1] Soc. XXVI, 606.
[2] Ann. 223, 244.

anhydride comme formé d'aiguilles incolores, fusibles à 52° et se dissolvant dans l'eau avec dégagement de chaleur. Ces propriétés sont complètement différentes de celles de mon corps. L'identité du mien fut établie par la composition et par ses transformations. Il s'unit à l'alcool en formant des molécules égales d'acide benzènesulfonique et de benzènesulfonate d'éthyle et il se combine lentement à l'eau en formant de l'acide benzènesulfonique.

Les résultats d'Hübner et d'Abrahall s'expliquent facilement. Le premier avait employé de l'éther distillé sur du sodium, dont j'ai déjà dit qu'il n'est pas pur. Cet éther transforme l'anhydride en benzènesulfonate d'éthyle. Le second avait opéré avec du chloroforme. Or ce dernier contient toujours de l'alcool; en évaporant la solution, Abrahall devait obtenir de l'acide benzènesulfonique qui, en effet, a à peu près le point de fusion indiqué par Abrahall pour son anhydride.

Au surplus, l'expérience d'Abrahall fut répétée avec de l'éther pur; elle fournit en effet un produit fondant à 92° et en tous points identique au mien. L'anhydride d'Abrahall doit donc être rayé de la littérature.

Essais de transposition intramoléculaire.

J'ai fait une série d'essais en vue de la transformation du cyanate de benzènesulfonyle en son isomère, l'imide de l'acide ortho-sulfobenzoïque (benzènesulfinide de Fahlberg); ils ont tous donné des résultats négatifs. Les essais avec : 1. l'acide sulfurique qui décompose le cyanate en acide carbonique et benzène-

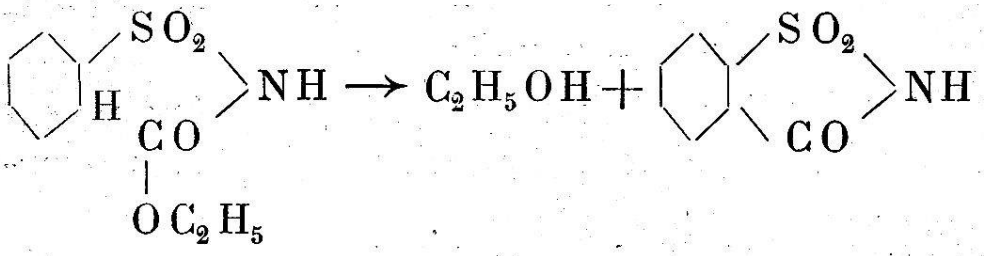
sulfamide; 2. avec le chlorure d'aluminium qui retransforme le cyanate en sulfochlorure de benzène, seront traités plus en détail à la fin de la partie expérimentale.

J'ai fait, en outre, les essais suivants :

3. L'acide chlorhydrique, qui aurait pu produire la transposition par addition et élimination successives, est resté sans action;

4. L'acide iodhydrique s'additionne bien comme il a été dit plus haut, mais le produit d'addition se redécompose sans qu'il y ait transformation;

5. J'ai essayé d'enlever une molécule d'alcool au benzènesulfonyluréthane en le traitant par l'acide sulfurique concentré, dans l'espoir que l'enlèvement de l'alcool se ferait dans le sens suivant :



Mais cette uréthane se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré et en est reprécipité par l'eau sans altération, tandis qu'à chaud elle est saponifiée en benzènesulfamide et en acide benzènesulfonique.

La constatation cependant que le groupement N C O est susceptible de subir une condensation avec un noyau de benzène fait que je ne renonce pas à l'espoir de réaliser cette condensation.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. Chlorure de benzoyle et cyanate d'argent.

Quand on abandonne à lui-même un mélange en proportions moléculaires des deux composants, la masse s'échauffe rapidement et il se produit une violente réaction. Aussi pour éviter une décomposition trop forte du cyanate en benzonitrile, il est préférable de n'ajouter que peu à peu le cyanate d'argent, de manière à pouvoir régler la réaction. L'opération terminée, on extrait par de l'éther séché sur du pentoxyde de phosphore, on chasse l'éther par distillation et on distille dans le vide le produit d'extraction. On arrive ainsi à un liquide contenant environ 50 % de cyanate de benzoyle et qu'on purifie par cristallisation, comme il sera indiqué plus loin.

Cette manière d'opérer, que j'ai employée au commencement, ne laisse pas que d'avoir de graves inconvénients.

Quand on ajoute la quantité théorique de cyanate d'argent au chlorure de benzoyle, il en résulte une masse presque solide, de sorte que le mélange ne se fait qu'imparfaitement. En outre, le traitement avec l'éther, qui n'est jamais pur, entraîne, outre la formation de petites quantités de benzamide et de dibenzoyle-urée, la précipitation d'une grande quantité d'un corps formé aux dépens du cyanate de benzoyle. Ce corps, qui se précipite lorsqu'on chasse l'éther, par distillation, du produit d'extraction, est peu soluble dans l'alcool et soluble dans le toluène bouillant d'où il cristallise en une masse soyeuse fondant à

222°. Il se transforme lentement à l'air en dibenzoyleurée, se comportant soit comme un polymère, soit comme un produit d'addition du cyanate de benzoyle avec le benzonitrile.

Pour éviter ces inconvénients, j'ai trouvé préférable d'opérer de la manière suivante :

Dans un ballon à distiller dans le vide de 100-150$^{cm^3}$ on introduit 30-40^g de chlorure de benzoyle, auxquels on ajoute, sans chauffer et par petites portions, la moitié de la quantité théorique de cyanate d'argent, de manière que le mélange soit encore parfaitement liquide. La réaction terminée, on distille dans le vide, au bain d'huile, en se servant comme récipient d'un ballon semblable au premier. La température du bain ne dépasse pas 110-120°. On ajoute alors la seconde moitié du cyanate d'argent à ce liquide qu'on redistille de la même manière. Après avoir distillé une troisième fois sur du cyanate d'argent pour enlever les dernières traces de chlorure de benzoyle, on obtient un liquide qui ne renferme que de petites quantités de benzonitrile. Pour le purifier, on le met dans la glace où il se prend complètement; on le laisse reprendre la température ambiante et on sépare rapidement par décantation la partie fondue à la température du laboratoire. On répète la même opération en ajoutant au préalable 1-2$^{cm^3}$ d'éther pur. On obtient ainsi à l'état de pureté absolue

l'isocyanate de benzoyle

$$C_6H_5.CO.NCO.$$

L'isocyanate de benzoyle cristallise de sa solution éthérée concentrée et refroidie dans la glace, en ma-

gnifiques prismes longs de plus d'un centimètre, fondant à 25,5-26° et excessivement sensibles à l'humidité; au contact de l'air ils se couvrent immédiatement d'une couche de benzamide en dégageant de l'acide carbonique. Le cyanate de benzoyle fondu est un liquide incolore, à odeur faible et âcre, miscible en toutes portions avec l'éther et le benzène. Il distille à 88° sous la pression de 10mm, à 95° sous celle de 16mm et à 202,5-204° sous celle de 724mm, et sans décomposition.

ANALYSES

a. 0g,2926 a fourni 0g,7022 de CO_2 et 0g,0932 d'H_2O.
0g,2820 a donné 0g,6724 CO_2.
0g,3427 » 0g,1039 H_2O.

b. 0g,1384 a dégagé 11cm3,8 d'azote humide sous la pression de 725mm,7, à la température de 15°,9.

0g,1080 a fourni 9,35cm3 d'azote à la température de 725mm,9 et à la température de 16°,2.

	Trouvé :			Calculé pour $C_8H_5NO_2$:
C	65,43	65,03	—	65,27 %
H	3,57	—	3,40	3,43 %
N	9,48	9,65	—	9,53 %

Une détermination du poids moléculaire dans le benzène a donné le résultat suivant :

0g,239 dans 9g,807 de benzène ont amené un abaissement du point de congélation de 0°,819.

Trouvé avec la constante 50 :	Calculé :
148,4	147,1

J'ai constaté que le cyanate de benzoyle a bien la constitution $C_6H_5.CO.N=C=O$ par les réactions suivantes :

I. Transformation par l'eau en benzamide et en dibenzoylurée.

L'eau agit violemment sur le cyanate de benzoyle en le transformant en un corps solide et blanc. En lavant ce corps avec de petites quantités d'eau bouillante, l'eau en dissout une partie, qui par refroidissement cristallise en paillettes blanches fondant à 127° et qui ont toutes les propriétés de la benzamide. Le résidu, moins soluble dans l'eau, recristallisé dans l'acide acétique glacial, se présente sous forme d'aiguilles fondant à 208° identiques avec la dibenzoylurée préparée synthétiquement.

La formation de ces deux corps se fait en vertu des deux équations

$$C_6H_5.CO.N.CO + H_2O \rightarrow C_6H_5.CONH_2 + CO_2$$
$$C_6H_5.CO.N.CO + C_6H_5.CONH_2 \rightarrow (C_6H_5CONH)_2CO$$

En déterminant la quantité d'acide carbonique dégagée dans cette réaction, j'ai constaté que 70-75 % de cyanate sont transformés en amide et 25-30 % en dibenzoylurée.

II. Transformation par l'alcool en benzoyluréthane.

Lorsqu'on ajoute de l'alcool absolu au cyanate de benzoyle, il se produit un dégagement sensible de chaleur, et par refroidissement on obtient une masse solide et blanche, très soluble dans l'alcool absolu d'où elle est reprécipitée par l'eau. Elle cristallise dans l'alcool à 40 % en paillettes fondant à 110-111°. Soluble dans les alcalis, reprécipité par les acides, ce

corps a toutes les propriétés de la benzoyle-uréthane déjà décrite par Lössner [1].

Sa formation s'explique par l'équation

$$C_6H_5.CONCO + C_2H_6O \longrightarrow CO\begin{cases} NH.CO.C_6H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}$$

III. Transformation par l'ammoniaque en benzoyle-urée.

On dissout dans l'éther quelques grammes de cyanate et on fait passer dans la solution un courant d'ammoniaque gazeuse desséchée. Il se précipite immédiatement un corps blanc, cristallisant dans l'alcool en lames minces fondant à 201-202°. (Beilstein indique vers 200°.) Soluble dans la soude caustique, reprécipité par l'acide chlorhydrique, ce corps est identique avec la benzoylurée, obtenue par l'action du chlorure de benzoyle sur l'urée par Zinin.

Sa formation à partir du cyanate est représentée par l'équation

$$C_6H_5.CO.NCO + NH_3 \longrightarrow C_6H_5.CO\begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix}\Big\rangle CO$$

II. Chlorure phénylsulfonique et cyanate d'argent.

C'est l'étude de cette réaction qui m'a permis d'isoler pour la première fois à l'état pur un cyanate de radical d'acide. Le chlorure phénylsulfonique et le cyanate d'argent réagissent vivement ensemble, mais pas à froid. Ils doivent être chauffés préalablement à 140°, température critique de la réaction. Après bien

[1] J. pr. [2] 10, 254.

des tâtonnements, je me suis arrêté au mode d'opération suivant :

Dans un ballon d'un litre en forme de poire, on introduit un mélange de 200g de chlorure phénylsulfonique et de 200-220g de cyanate d'argent et on chauffe au bain d'huile. On remue constamment la masse avec un thermomètre qui sert en même temps d'agitateur. Autour de 100°, la réaction commence déjà, le thermomètre intérieur marquant constamment quelques degrés de plus que le thermomètre extérieur. Mais la réaction s'arrête d'elle-même dès qu'on enlève le bain et tant que le thermomètre intérieur n'a pas atteint 140°. A ce moment il est indispensable d'enlever le bain et de remuer énergiquement le ballon pour empêcher son contenu d'être projeté au dehors par la violence de la réaction. La température monte d'elle-même d'abord lentement jusqu'à 160° et de là subitement, avec un grand bouillonnement de la masse jusqu'à 245°. Il se dégage pendant ce temps des fumées blanches d'une odeur âcre.

L'opération terminée, on laisse refroidir, après quoi on procède à l'extraction par l'éther.

C'est ici que l'expérience m'a montré pour la première fois qu'il est indispensable d'employer de l'éther distillé sur du pentoxyde de phosphore, l'éther simplement distillé sur le sodium transformant l'anhydride benzènesulfonique, dont j'ai déjà indiqué la formation dans la partie théorique, en benzènesulfonate d'éthyle. En extrayant avec de l'éther impur, on arrive à un mélange de cyanate de benzènesulfonyle et de benzènesulfonate d'éthyle dont il est très pénible d'extraire le cyanate pur. J'ai constaté comme suit la

présence du benzènesulfonate d'éthyle[1] : On traite le mélange distillé par l'eau ou l'alcool qui transforment le cyanate en amide ou benzènesulfonyluréthane. On lave le produit de la décomposition dans un entonnoir à robinet, d'abord par la soude caustique qui dissout l'amide et l'uréthane, puis par l'eau. Le liquide lavé est séché sur du chlorure de calcium, puis distillé dans le vide. Sous une pression de 11^{mm} il distille presque complètement entre 152-153°. (Krafft et Roos indiquent 156° à 15^{mm}.)

0g,3281 donne 0g,2791 SO_4Ba.

Soufre déduit 16,8 %. Calculé 17,2 %.

On évite cette décomposition en benzènesulfonate d'éthyle en redistillant l'éther au sodium sur du pentoxyde de phosphore ou sur de l'alliage liquide de sodium et de potassium.

On extrait donc 4-5 fois le produit de la réaction avec de l'éther et on distille l'éther au bain-marie. On obtient ainsi un liquide jaunâtre épais, qui laisse souvent se déposer de beaux cristaux. Cependant, ces cristaux restent le plus souvent dissous et on les retire plus tard du résidu de la distillation dans le vide. La cristallisation opérée, on décante le liquide dans un ballon à fractionner et on chauffe au bain d'huile jusqu'à ce qu'il ne distille plus rien; sous une pression de 10^{mm}, la distillation s'arrête, lorsque le bain atteint 150°.

Le liquide recueilli contient, suivant les fractions, de 3-25 % de sulfochlorure. Pour l'en débarrasser, on le chauffe quelques heures à 140° avec du cyanate d'argent et on le redistille. On répète l'opération jusqu'à

[1] Cf. Hübner. Ann. 223, 244.

ce que le liquide distillé soit exempt de chlore. On obtient ainsi un liquide incolore et fluide qui est

l'isocyanate de benzènesulfonyle

$C_6H_5.SO_2.NCO.$

ANALYSES.

1. Soufre par la méthode de Carius :

0g,1750 a donné 0g,2232 SO_4Ba.
0g,2124 » 0g,2675 »

	Trouvé :		Calculé :
S	17,51	17,30	17,50 %

2. 0g,3014 a fourni 0g,5094 CO_2 et 0g,088 H_2O.
0g,3053 » 0g,5150 CO_2 et 0g,0956 H_2O.

	Trouvé :		Calculé :
C	46,11	46,03	45,87 %
H	3,28	3,13	2,76 %

3. 0g,2110 a fourni 13cm3,35 N. Pression 725mm,3, t. 15°,6.

0g,2234 a fourni 14cm3,25, t. 17°,2. Pression 726mm,3.

	Trouvé :		Calculé :
N	7,05	7,07	7,67 %

Détermination du poids moléculaire.

0g,6326 dans 10g,678 de benzène a produit un abaissement du point de congélation de 1°,280.

0g,4683 dans 9g,879 a produit un abaissement de 1°,213.

P. m. trouvé :	Calculé :
231,4	183
205,8	

L'isocyanate de benzènesulfonyle est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur faible et désagréable, dont la densité est de 1,367 à 19°. Il est miscible en toutes proportions avec l'éther, le chloroforme et le benzène. Sous une pression de 9mm, il bout à 129°,6 et à 139°,4 sous celle de 13mm,5. Il est excessivement sensible à l'eau et doit se conserver en flacons scellés.

Ce corps étant trop sensible pour qu'on puisse en prendre la densité dans un picnomètre ordinaire, je me suis servi pour cette opération d'une petite ampoule terminée par deux tubes capillaires qui permettent de soustraire le cyanate à l'influence de l'humidité.

Le résidu de la distillation dans le vide est une masse brune, dure et déliquescente. L'éther en dissout la plus grande partie en laissant un résidu insoluble consistant en une poudre jaune dont on ne peut rien tirer. La solution éthérée concentrée dépose par refroidissement le corps que j'ai déjà mentionné plus haut et qui est

l'anhydride de l'acide benzènesulfonique

$$(C_6 H_5 S O_2)_2 O.$$

Cet anhydride est très soluble dans l'éther bouillant d'où il cristallise par refroidissement en beaux cristaux longs de plusieurs millimètres, soluble également dans le chloroforme et le benzène, insoluble dans l'éther de pétrole et fondant à 92°. Sous une pression de 10mm, il distille vers 240° en subissant une forte décomposition.

L'alcool le décompose; tandis que l'eau n'agit que très lentement sur lui à froid, elle le dissout rapidement à chaud. Laissé à l'air il tombe en déliquescence et devient rapidement liquide.

ANALYSES.

1. 0g,2530 a donné 0g,4033 SO_4Ba.
   0g,2146 » 0g,3140 »

	Trouvé :		Calculé pour $(C_6H_5SO_2)_2O$:
S	21,90	21,60	21,50 %

2. 0g,2923 a fourni 0g,5176 CO_2 et 0g,0907 H_2O.
   0g,2274 » 0g,4040 CO_2 et 0g,0688 H_2O.

	Trouvé :		Calculé :
C	48,31	48,46	48,37 %
H	3,49	3,39	3,36 %

Détermination du poids moléculaire.

0g,2654 dans 10g,627 benzène a provoqué un abaissement du point de congélation de 0°,488 et 0g,4934 dans 10g,627 un abaissement de 0°,753.

P. m. trouvé :		Calculé :
306	308	298

Outre l'analyse élémentaire, les réactions suivantes confirment encore la formule

$$(C_6H_5SO_2)_2O$$

donnée à ce corps.

1. L'anhydride laissé à l'air se transforme en acide benzènesulfonique en tombant en déliquescence.

1g,2866 traité de cette manière a été neutralisé par 8,65cm³ de potasse normale. (Théorie 8,63.)

2. L'eau froide ne l'altère que très lentement; mais lorsqu'on le chauffe avec de l'eau dans un tube scellé

dans lequel on a fait le vide, il se transforme quantitativement en acide benzènesulfonique.

1g,068 a été dissous ainsi et neutralisé par 7cm3,05 de potasse normale. (Théorie 7,17.) La solution neutralisée, évaporée à sec, laisse un résidu solide qui est du benzènesulfonate de potassium.

0g,3245 de ce sel a fourni 0g,1445 de SO_4K_2.

Trouvé :	Calculé :
K 19,97	19,93 %

3. L'alcool décompose l'anhydride en acide benzènesulfonique et en benzènesulfonate d'éthyle.

Après avoir traité quelques grammes d'anhydride par un excès d'alcool, on neutralise exactement par de l'éthylate de sodium. Il se précipite du benzènesulfonate de sodium dont on complète la précipitation par l'éther.

0g,2381 du sel filtré et séché a fourni 0g,0930 de SO_4Na_2.

Trouvé :	Calculé pour $C_6H_5SO_3Na$:
Na 12,77	12,79 %

La solution filtrée et évaporée laisse un liquide incolore et mobile qui est du benzènesulfonate d'éthyle. Après l'avoir débarrassé des dernières traces d'alcool et d'éther par un séjour de plusieurs jours dans le vide, j'en fis un dosage de soufre.

0g,1809 a fourni 0g,2242 SO_4Ba.
0g,2359 » 0g,2944 »

Trouvé :		Calculé :
S 17,03	17,13	17,24 %

III. Sulfochlorure de méthyle et isocyanate d'argent.

a. Préparation du sulfochlorure de méthyle.

Les méthodes préconisées jusqu'ici pour l'obtention de ce corps : celle de Kolbe, par la réduction du sulfochlorure de chlorométhyle CCl_3SO_2Cl et celle de Mac Gowan par l'oxydation avec l'acide azotique du sulfocyanate de méthyle [1], me paraissant peu propres pour la préparation de quantités convenables, je me proposai de le préparer avec le pentachlorure de phosphore et le méthylsulfonate de sodium. Les essais faits pour obtenir ce dernier sel par la double décomposition du sulfite de sodium avec l'iodure de méthyle ayant abouti à un sel double $CH_3SO_3Na.INa$, j'employai la méthode des alkylsulfates décrite par Mayer, qui a obtenu ainsi l'éthylsulfonate de sodium [2]. Cette méthode permet aussi d'obtenir facilement le méthylsulfonate.

J'ai opéré comme suit :

Dans une série de cruches en grès bien fermées on introduit une partie de méthylsulfate de sodium et deux parties de sulfate de sodium dissoutes dans leur poids d'eau. On chauffe pendant six heures à 120-125°. Après refroidissement, le contenu des cruches qui forme une masse cristalline baignée d'une solution aqueuse de méthylsulfonate de sodium est filtré à la pompe, la solution évaporée à sec et le résidu séché dans l'étuve. Ce produit est extrait

[1] J. prakt. Ch., 30.
[2] B. B. XXIII, 908.

plusieurs fois par l'alcool bouillant; la solution alcoolique dépose par refroidissement le méthylsulfonate de sodium.

Recristallisé dans l'alcool à 40 %, il se présente sous forme de petites aiguilles à éclat soyeux, très solubles dans l'eau et passablement solubles dans l'alcool bouillant. Il cristallise sans eau de cristallisation.

	Trouvé :		Calculé pour $CH_3.SO_3Na$:
Na	19,40	19,55	19,51 %

La masse desséchée peut être traitée directement par le pentachlorure de phosphore, sans cristallisation préalable dans l'alcool. La réaction qui se passe sans que l'on doive chauffer est très énergique et le mélange devient immédiatement liquide. Pour éviter une trop grande violence de l'opération, le mélange des ingrédients doit se faire peu à peu.

On distille ensuite au bain d'huile tout ce qui peut distiller, sans détruire au préalable les chlorures de phosphore par l'eau qui décomposerait aussi le sulfochlorure de méthyle. Le mélange d'oxychlorure de phosphore et de sulfochlorure de méthyle est ensuite soumis à la distillation fractionnée : au moyen d'une colonne de Linnemann, on sépare facilement le liquide décrit par Kolbe et qui distille entièrement entre 160-160°,5.

b. Sulfochlorure de méthyle et cyanate d'argent.

Dans les premiers essais que j'ai faits, je me suis convaincu qu'en mélangeant les ingrédients tels quels, la réaction est beaucoup trop violente et se passe

entièrement dans une autre direction. J'avais commencé à opérer de la manière suivante.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant fermé par un tube à chlorure de calcium, j'introduisais un mélange de 2 parties de sulfochlorure et de 3 parties de cyanate d'argent que je chauffais au bain d'huile. Au moment où la température du mélange atteint 120°, la réaction part si subitement et si violemment que le liquide est en partie projeté hors du réfrigérant. Il se dégage en même temps un mélange de gaz à odeur âcre, contenant surtout du dioxyde de soufre.

Après refroidissement, le produit de la réaction constitue une masse jaune et dure que j'extrayais par l'éther. Le liquide résultant de cette extraction ne contient pas de cyanate, mais une notable quantité de sulfochlorure. En le redistillant sur du cyanate d'argent, j'ai recueilli un liquide distillant entre 98-106° dans le vide et que l'eau décompose avec effervescence. C'est un mélange de méthylsulfonate d'éthyle et d'isocyanate de méthylsulfonyle, contenant un peu plus de 13 % de cyanate.

Ici, comme dans tous les dosages de cyanates, je me suis servi de l'appareil de Bunsen pour le dosage de l'acide carbonique dans les carbonates. Je fais agir de l'eau sur une quantité pesée du liquide. La diminution du poids de l'appareil donne la quantité d'acide carbonique dégagé, d'où je calcule la quantité correspondante de cyanate d'après l'équation

$$X.NCO + H_2O = XNH_2 + CO_2.$$

Cette manière d'opérer ne donne pas des résultats tout à fait exacts, à cause de la formation des urées disubstituées, et ne correspond qu'à un minimum de cyanate.

2g,1800 de mélange ont dégagé 0g,1050 de CO_2 correspondant à > 0g,289 de cyanate. Le liquide contient donc > 13,2 %.

Comme ces 13 % avaient été obtenus avec du sulfochlorure dilué de méthylsulfonate d'éthyle, il me semblait possible d'arriver au cyanate pur en diluant le sulfochlorure avec un liquide indifférent et bouillant assez haut pour qu'on pût en séparer le cyanate par distillation fractionnée. Les hydrocarbures que j'aurais pu employer, tels que la paraffine liquide, ne se mélangeant pas avec le sulfochlorure, je choisis le benzènesulfonate d'éthyle qui distille dans le vide à 155° et qui, dans des essais préalables, s'était montré sans action sur le sulfochlorure de méthyle et le cyanate d'argent.

J'ai dû constater cependant que, pendant la réaction du sulfochlorure de méthyle sur le cyanate d'argent, ces éthers n'en subissent pas moins des changements qui ne permettent pas une séparation complète par distillation. A côté du cyanate, il se forme probablement, comme c'est le cas pour le sulfochlorure de benzène, de l'anhydride méthylsulfonique; les éthers étant des corps hygroscopiques et toujours un peu décomposés hydrolytiquement en acide et alcool agissent catalytiquement sur cet anhydride, comme l'éther impur sur l'anhydride benzènesulfonique. Il se forme ainsi du méthylsulfonate d'éthyle avec le benzènesulfonate d'éthyle. L'existence de cet anhydride est rendue probable par le fait que dans la rectification du cyanate, j'ai pu séparer un corps distillant à 114° sous une pression de 10mm, soluble dans l'éther, le chloroforme, insoluble dans l'éther de pétrole. Laissé à l'air, il tombe en déliquescence et

devient rapidement liquide, en donnant une solution très acide. Après plusieurs recristallisations, il fond à 66°. Je n'ai malheureusement pas pu en obtenir assez pour l'analyser.

La présence de ce corps permettrait seule d'expliquer la formation de méthylsulfonate d'éthyle dans cette opération.

On opère comme suit :

Dans un ballon à fractionner, on introduit 50g de sulfochlorure de méthyle avec 3 fois son poids de benzènesulfonate d'éthyle et 70g de cyanate d'argent. On chauffe au bain d'huile jusqu'à 120° ; il faut avoir soin de remuer constamment le contenu du ballon et de le sortir du bain dès que le thermomètre placé à l'intérieur de la masse dépasse 120°, sinon la réaction devient trop violente : la température intérieure montant à 180° en même temps qu'il se produit un dégagement de gaz. L'opération terminée, on distille dans le vide tout ce qui peut distiller et on rectifie le produit obtenu sur du cyanate d'argent jusqu'à ce qu'il ne contienne plus de chlore.

On arrive ainsi à un liquide passant sous la pression de 10mm entre 80-87°. Il est incolore et mobile, doué d'une odeur piquante, extrêmement sensible à l'humidité et se décompose vivement avec l'eau. La fraction la plus pure, recueillie entre 80-82° contient plus de 40 % de cyanate, tandis que la fraction 82-87° n'en contient que > 13 %.

1. 1g,165 (80-82°) a dégagé 0g,177 CO_2 % : > 41,7 %.
2. 2g,424 (82-87°) a fourni 0g,113 CO_2 % : > 12,8 %.

Après décomposition, il reste un liquide huileux passablement soluble dans l'eau, baigné d'une solution

aqueuse de méthylsulfamide. On sépare la solution de l'huile dans un entonnoir à robinet et on l'évapore à sec dans le vide. Il reste un corps qu'on sépare des dernières traces d'huile sur une assiette poreuse.

Après plusieurs recristallisations dans l'éther et le benzène, on obtient la méthylsulfamide en petits prismes fondant à 88°[1] (non corr.).

La méthylsulfamide $CH_3.SO_2.NH_2$ est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme, peu dans le benzène et insoluble dans l'éther de pétrole[2].

Dosage du soufre par la méthode de Carius.

0g,1298 a fourni 0g,3172 SO_4Ba.
0g,1732 » 0g,4208 »

	Trouvé :		Calculé :
S	33,60	33,37	33,68 %

Méthylsulfonate d'éthyle.

$$CH_3.SO_3.C_2H_5$$

L'huile séparée de la solution aqueuse de méthylsulfamide, et séchée dans le vide, distille entièrement entre 85-86° sous la pression de 10mm. Le liquide ainsi obtenu est incolore, inodore, mobile et passablement soluble dans l'eau.

Dosage du soufre.

0g,1493 a donné 0g,2767 SO_4Ba.
0g,1161 » 0g,2145 »

[1] Mac Gowan. J. prakt. Ch. 30, 280.

[2] D'après Duguet la méthylsulfamide fond à 90°. (Bull. Acad. royale de Belgique, 1902, 79.)

Trouvé :		Calculé pour $CH_3SO_3C_2H_5$:
S 25,45	25,41	25,80 %

Détermination du poids moléculaire.

0g,1916 et 0g,2048 dans 10g,106 de benzène ont produit des abaissements du point de congélation de 0°,737 et 0°,782.

P. m. trouvé :		Calculé :
128,6	129,6	124

L'eau froide est sans action sur cet éther, mais l'eau bouillante le saponifie complètement. 1g,546 traité par l'eau bouillante a donné, après évaporation dans le vide, un résidu sirupeux d'acide méthylsulfonique pesant 1g,221. La perte de poids de 0g,324 correspondant assez juste au départ de C_2H_4 (théorie 0g,349 pour l'équation

$$CH_3SO_3C_2H_5 - CH_3SO_3H = C_2H_4)$$

montre que ce corps contient bien un groupe C_2H_5, ce qui est encore confirmé par la titration du produit de la saponification. En traitant le résidu d'acide méthylsulfonique par une solution alcoolique d'éthylate de sodium, il se précipite une masse solide qui possède l'éclat soyeux et la composition du méthylsulfonate de sodium.

Trouvé :		Calculé :
Na 19,32	19,45	19,51 %

Réactions des isocyanates.

Les décompositions que les isocyanates de benzènesulfonyle, de benzoyle et de méthylsulfonyle subissent

avec l'eau, l'alcool, l'ammoniaque, etc., sont analogues à celles des isocyanates de radicaux hydrocarbonés connus. On peut donc à juste titre assigner à ces corps les formules

$$C_6H_5SO_2-N=C=O$$
$$C_6H_5CO-N=C=O$$
$$CH_3SO_2-N=C=O$$

Les dérivés auxquels ces corps donnent naissance sont les suivants :

1. Formation d'amides avec l'eau.

Pour les cyanates de benzoyle et méthylsulfonyle, voir plus haut.

Le cyanate de benzènesulfonyle traité par l'eau dégage de l'acide carbonique, en même temps qu'il se forme une masse blanche qui cristallise dans l'eau et l'alcool en paillettes fondant à 151°. Très soluble dans l'alcool, l'eau bouillante, soluble dans la soude caustique, ce corps n'est autre chose que la benzènesulfamide

$$C_6H_5.SO_2NH_2.$$

2. Formation de dérivés de l'uréthane avec les alcools et phénols.

a. Lorsqu'on ajoute la quantité théorique d'alcool au cyanate sulfonique, il se produit une vive réaction. Le mélange se chauffe beaucoup et se prend par le refroidissement en une masse cristalline blanche. Recristallisée dans l'alcool, elle fond à 109°. Ce sont des paillettes très solubles dans l'alcool et l'eau bouillante, de même que dans l'éther.

ANALYSES.

0g,2075 a fourni 0g,2124 SO_4Ba.
0g,2290 » 0g,2321 »

	Trouvé :		Calculé :
S	14,07	13,94	13,99 %

D'après cette analyse, de même que par sa synthèse, ce corps est la *benzènesulfonyluréthane*, formée par l'union d'une molécule de cyanate et d'une molécule d'alcool

$$\begin{matrix} C_6H_5.SO_2.N \\ + \\ C_2H_5.OH \end{matrix} \diagdown\!\!\!\diagdown CO \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5SO_2NH \\ \\ C_2H_5O \end{matrix} \rangle CO$$

Ce corps est doué de propriétés acides; il est soluble dans les alcalis et reprécipité par les acides. On obtient son sel de sodium en dissolvant la benzènesulfonyluréthane dans l'alcool et en ajoutant de l'éthylate de sodium. Il se précipite un sel blanc difficilement soluble dans l'alcool bouillant et dont la formule est probablement

$$O = C \begin{matrix} \diagup NNaSO_2C_6H_5 \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}$$

	Trouvé :		Calculé :
Na	9,04	9,05	9,18 %

b. Quand on ajoute au cyanate de benzènesulfonyle la quantité théorique de phénol, ce dernier fond immédiatement avec dégagement de chaleur. Après refroidissement, on obtient une masse blanche, soluble dans l'éther, l'alcool et l'eau bouillante. Après

deux recristallisations dans l'eau, il fond à la température constante de 123°. Il est soluble dans la soude caustique et reprécipité par les acides. Cette synthèse, de même qu'une analyse, prouve que ce corps est le

benzènesulfonylcarbamate de phényle

$$CO\begin{cases} OC_6H_5 \\ NH.SO_2C_6H_5 \end{cases}$$

0g,1044 a fourni 0g,0889 SO_4Ba.

Trouvé :	Calculé :
S 11,57	11,70 %

3. Action de l'ammoniaque.

On dissout le cyanate sulfonique dans 3-4 fois son volume d'éther et on fait passer dans la solution éthérée un courant de gaz ammoniac sec. Il se précipite immédiatement un corps blanc, soluble dans l'alcool, le chloroforme, le benzène et le toluène et fondant à 167°,4. Soluble dans la soude caustique, ce corps n'est autre que la *benzènesulfonylurée* formée par l'addition d'une molécule d'ammoniaque à une de cyanate

$$C_6H_5.SO_2.NCO + NH_3 \longrightarrow CO\begin{cases} NH.SO_2C_6H_5 \\ NH_2 \end{cases}$$

4. Transformation par les amines et amides en dérivés de l'urée.

Les amines et amides primaires et secondaires se combinent facilement aux cyanates pour former des urées di- et trisubstituées, tandis que les amines tertiaires sont sans action. On prépare ces dérivés en

mélangeant les solutions éthérées des composants pour les amines, et, pour les amides, en dissolvant à chaud l'amide dans le cyanate. On cristallise ensuite soit dans l'alcool, le chloroforme ou l'acide acétique glacial.

J'ai obtenu ainsi les urées suivantes :

a. Phénylbenzoylurée.

$$CO\begin{cases} NH.COC_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$

On mélange le cyanate de benzoyle et l'aniline en solution éthérée. Il se précipite immédiatement un corps blanc, qui, recristallisé dans l'alcool, se dépose sous forme d'aiguilles insolubles dans l'eau, solubles dans la soude caustique et fondant à 205°. Ce corps est identique avec celui qui a été obtenu par l'action du chlorure de benzoyle sur la phénylurée et qui fond à 204°[1].

b. Phénylbenzènesulfonylurée

formée d'une manière analogue avec le cyanate de benzènesulfonyle et l'aniline

$$C_6H_5SO_2.NCO + C_6H_5NH_2 \rightarrow CO\begin{cases} NH.SO_2.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$$

Cristallisé dans le chloroforme, c'est une poudre cristalline, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther et l'eau et fondant à 158°,4.

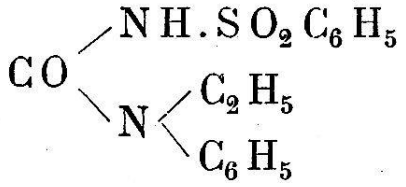
[1] Ann. 276, 28.

ANALYSES.

0g,1342 a donné 0g,1114 SO_4Ba.
0g,1470 » 0g,1259 »

	Trouvé :		Calculé :
S	11,40	11,76	11,61 %

c. L'éthylphénylbenzènesulfonylurée.



On mélange le cyanate en solution éthérée avec de l'éthylaniline. Cristaux fibreux et soyeux, solubles dans l'acétone, l'alcool, l'eau bouillante et fondant à 123°,2.

0g,1991 a donné 0g,1528 SO_4Ba.

Trouvé :	Calculé :
S 10,54 %	10,55 %

d. La dibenzoylurée.

$$CO(NHCOC_6H_5)_2.$$

On chauffe légèrement jusqu'à fusion complète un mélange de benzamide et de cyanate de benzoyle et on recristallise le produit obtenu par refroidissement dans l'acide acétique glacial. On obtient ainsi des aiguilles peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau et fondant à 208-209°.

0g,2121 a dégagé 20,5cm3 d'azote sous une pression de 722mm à la température de 17°.

Trouvé :	Calculé pour $CO(NHCOC_6H_5)$:
N 10,66	10,47 %

Le mode de préparation de ce corps met hors de doute que c'est la même dibenzoylurée qu'a obtenue M. Creath par l'action de l'anhydride benzoïque sur le carbonate de guanidine et pour laquelle il indique 210°[1] comme point de fusion. Hollemann l'avait obtenue aussi en décomposant par l'eau le produit de l'action du chlorure de benzoyle sur le fulminate de mercure, mais cet auteur indique 197° comme point de fusion.

Pour les mêmes raisons que pour la dibenzoylurée, on peut admettre les formules symétriques pour les dérivés obtenus à partir du cyanate sulfonique avec l'acétamide, la benzamide et la benzènesulfamide.

e. Acétylebenzènesulfonylurée.

$$CO\begin{cases} NH.SO_2C_6H_5 \\ NHCO.CH_3 \end{cases}$$

Soluble dans l'alcool ; paillettes fondant à 155-156°.

f. Benzoylebenzènesulfonylurée.

$$CO\begin{cases} NH.SO_2.C_6H_5 \\ NH.CO.C_6H_5 \end{cases}$$

[1] B. B., VII, 1889

Petits cristaux, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau; solubles dans l'acide acétique glacial et fondant à 208°.

g. Dibenzènesulfonylurée.

$$CO(NHSO_2C_6H_5)_2$$

Ce corps, qu'on obtient en grande quantité lorsqu'on extrait le cyanate de benzènesulfonyle avec de l'éther non complètement desséché, se prépare synthétiquement par la combinaison de la benzènesulfamide avec le cyanate sulfonique. Les deux corps ne se combinent que lorsqu'on les chauffe jusqu'à fusion complète. La masse refroidie est dissoute dans l'alcool auquel on ajoute de l'eau jusqu'à léger trouble persistant. L'urée cristallise lentement dans ces conditions en prismes allongés fondant à 159°, facilement solubles dans l'alcool et l'acide acétique glacial, peu solubles dans l'eau.

ANALYSES.

0g,1890 a donné 0g,2634 SO_4Ba.
0g,2749 » 0g,3736 »

	Trouvé:		Calculé:
S	19,15	18,81	18,85 %

IV. Essais de transposition intramoléculaire du cyanate en imide.

a. Essais avec l'acide sulfurique.

Dans un petit Erlenmeyer, on introduit quelques grammes de cyanate qu'on additionne d'une quantité

légèrement supérieure d'acide sulfurique concentré. Au bout de quelques secondes, il se produit une réaction violente accompagnée d'un dégagement de gaz. Après refroidissement, il résulte de l'opération un liquide contenant une certaine quantité d'un corps grisâtre qu'on sépare par filtration. Le liquide filtré a été dilué avec de l'eau, neutralisé par le carbonate de baryum, séparé par filtration du sulfate de baryum et évaporé jusqu'à commencement de cristallisation. Le dosage de l'eau de cristallisation et du baryum montrèrent que le sel séparé n'était autre chose que le benzènesulfonate de baryum

$$Ba(C_6H_5SO_3)_2H_2O.$$

Le corps solide est débarrassé autant que possible du liquide qui le baigne, puis recristallisé dans l'alcool. Il se présente sous forme de paillettes blanches, solubles dans l'alcool et dans l'eau, et fondant à 236-239°.

La solution aqueuse présente toutes les réactions de l'acide sulfurique, c'est-à-dire des ions SO_4.

Le dosage du soufre montre en effet que le corps n'est autre chose que le sulfate de la benzènesulfamide

$$SO_4H_2.C_6H_5SO_2NH_2.$$

ANALYSES.

0g,1678 a donné 0g,3067 SO_4Ba.
0g,1696 » 0g,3112 »

	Trouvé :		Calculé :
S	29,09	25,18	25,13 %

L'acide sulfurique, comme cela était du reste assez probable, décompose le cyanate en amide qu'il saponifie même en partie jusqu'en acide benzènesulfonique.

b. Essais avec le chlorure d'aluminium.

On sait depuis longtemps que l'isocyanate de phényle se condense avec les hydrocarbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium comme les chlorures. Leuckardt, qui a découvert cette condensation en préparant la benzanilide à partir de l'isocyanate de phényle et du benzène

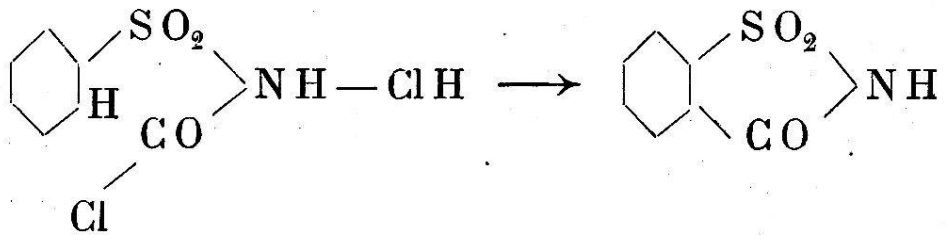
$$C_6H_5.NCO + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5NH.CO.C_6H_5,$$

l'explique de la manière suivante:

En présence du chlorure d'aluminium et du benzène, le cyanate s'additionne une molécule d'acide chlorhydrique pour se transformer en un chlorure carbamique

$$CO\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ Cl \end{cases}$$

et c'est ce chlorure qui se condense avec le benzène. On pourrait penser que l'isocyanate de benzènesulfonyle agirait d'une manière analogue et que la condensation pourrait s'opérer dans la molécule même d'après le schéma



J'ai essayé de produire cette condensation dans plusieurs conditions, dans l'éther, le sulfure de carbone, etc. Mais je n'ai obtenu que des produits résineux d'où l'on ne pouvait rien extraire. En opérant en l'absence de dissolvant, j'ai cependant pu constater que le chlorure d'aluminium retransforme presque complètement le cyanate en sulfochlorure.

Bien que le cyanate ne semble pas pouvoir se condenser en imide, il agit cependant sur le benzène comme l'isocyanate de phényle en formant de la *benzoylebenzènesulfamide.*

$$\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ OC \end{matrix}\!\!>\!N + C_6H_6 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5CO \end{matrix}\!\!>\!NH$$

Dans un petit ballon on verse un mélange de parties égales de cyanate et de benzène auquel on ajoute trois parties de chlorure d'aluminium pour deux de cyanate et on chauffe quelque temps au bain-marie avec un réfrigérant ascendant. On distille ensuite l'excès de benzène et on décompose par l'eau le produit de la réaction. Il se sépare une huile brune qui se prend au bout d'un moment.

On extrait cette huile par la soude caustique et on filtre. La solution filtrée est acidulée par l'acide chlorhydrique. Il se précipite un corps blanc qui, recristallisé dans l'alcool, fond à 146°. Le dosage du soufre ainsi que le point de fusion (Wallach indique 147°) montre que ce corps est bien la benzoylebenzènesulfamide que Wallach avait préparée en chauffant un mélange de benzènesulfamide et de chlorure de benzoyle[1].

[1] Ann. 214, 210.

Dosage du soufre.

0g,1051 a fourni 0g,0922 SO_4Ba.
0g,1411 » 0g,1243 »

	Trouvé :		Calculé :
S	12,09	12,11	12,27 %

La partie insoluble dans l'eau et la soude caustique cristallise dans l'alcool en paillettes fondant à 124°, qui possèdent les propriétés et la composition du *diphénylsulfone* $C_6H_5.SO_2.C_6H_5$ (f. 127° d'après Freund).

Dosage du soufre.

0g,2194 fournit 0g,2136 SO_4Ba.
0g,1900 » 0g,2022 »

	Trouvé :		Calculé :
S	14,31	14,66	14,65 %

La formation du sulfone est due évidemment à la décomposition partielle du cyanate en chlorure, décomposition relevée déjà plus haut. Le sulfochlorure formé agit à son tour sur le benzène (synthèse de Friedel et Crafts et Beckurts, Ber. VII, 2066)

$$C_6H_5SO_2Cl + C_6H_6 \longrightarrow ClH + C_6H_5.SO_2.C_6H_5.$$

RÉCAPITULATION

DES CORPS QUI FONT L'OBJET DE CETTE ÉTUDE

A. Ingrédients.

Chlorure de benzoyle.
Sulfochlorure de phényle.
Sulfochlorure de méthyle.
Cyanate d'argent.
Alcools, phénol, amines et amides primaires et secondaires.

B. Corps obtenus dans le courant du travail identifiés avec des corps déjà connus.

Benzamide, benzènesulfamide, méthylsulfamide.
Benzoyle-urée.
Benzoyle-uréthane.
Dibenzoyle-urée.
Benzoyle-benzènesulfamide.
Diphénylsulfone.

C. Corps nouvellement décrits.

Isocyanate de benzoyle $C_6H_5.CO.NCO$.
Isocyanate de benzènesulfonyle $C_6H_5SO_2.NCO$.
Isocyanate de méthylsulfonyle CH_3SO_2NCO.
Anhydride benzènesulfonique $(C_6H_5SO_2)_2O$.
Méthylsulfonate de sodium $CH_3.SO_3Na$.
Méthylsulfonate d'éthyle $CH_3.SO_3C_2H_5$.
Benzènesulfonyluréthane $C_6H_5.SO_2NH.CO_2C_2H_5$.
Benzènesulfonylcarbamate de phényle $C_6H_5SO_2NH.CO_2C_6H_5$.
Benzènesulfonylurée $C_6H_5.SO_2NH.CO.NH_2$.
Phénylbenzènesulfonylurée $C_6H_5SO_2NH.CO.NHC_6H_5$.
Ethylphénylbenzènesulfonylurée $C_6H_5SO_2NHCO.NC_2H_5.C_6H_5$.
Dibenzènesulfonylurée $CO(NHSO_2C_6H_5)_2$.
Sulfate de benzènesulfamide $SO_4H_2.C_6H_5.SO_2NH_2$.