

ANDRÉ CHAUVEAU

RAYMONDE MATHIS-NOËL

**III. - Esters alcanethioacétiques et acides alcanethioacéthydroxamiques.
Préparation et étude spectrographique**

Annales de la faculté des sciences de Toulouse 4^e série, tome 25 (1961), p. 147-163

http://www.numdam.org/item?id=AFST_1961_4_25__147_0

© Université Paul Sabatier, 1961, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de la faculté des sciences de Toulouse » (<http://picard.ups-tlse.fr/~annales/>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

III. — ESTERS ALCANETHIOACÉTIQUES ET ACIDES ALCANETHIOACÉTHYDROXAMIQUES PRÉPARATION ET ÉTUDE SPECTROGRAPHIQUE

par André CHAUVEAU et Raymonde MATHIS-NOËL.

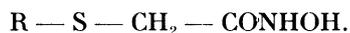
L'étude des propriétés antibactériennes des acides paraît avoir commencé dans les années 1940 avec les travaux suscités par la découverte de l'acide aspergillique, acide hydroxamique cyclique; ce corps a des propriétés bactériostatiques. qu'on retrouve dans beaucoup de ses analogues synthétiques [18]. Le début de l'étude des propriétés antibactériennes des acides hydroxamiques *sensu stricto* paraît remonter au travail d'URBANSKI sur l'acide salicylhydroxamique [27].

Ce travail a été largement étendu principalement par URBANSKI et son école [6, 11, 28, 29, 31] mais aussi par des chercheurs de France [5] et de Roumanie [10, 11]. L'acide bromosalicyclique ou T 40 paraît être un bon agent antituberculeux [4, 26].

Le groupement acide hydroxamique paraît avoir une action fungistatique [1, 7, 8, 9, 13, 14].

On a même songé, en vain semble-t-il, à utiliser l'acide aspergillique comme agent de conservation [15].

Nous avons imaginé que des acides hydroxamiques dont la molécule renferme un atome de soufre pourraient avoir, eux aussi, des propriétés antibactériennes. Nous avons donc entrepris de préparer, pour commencer, des composés du type thioéther :



Signalons, à ce propos, que parmi les acides hydroxamiques doués de propriétés antifongiques se trouvent des composés du type $Ar - O - CH_2 - CONHOH$ [1, 7, 8, 9].

PARTIE CHIMIQUE

1. Acides hydroxamiques dérivés du 2-thioéthanoïque $HS - CH_2 - COOH$

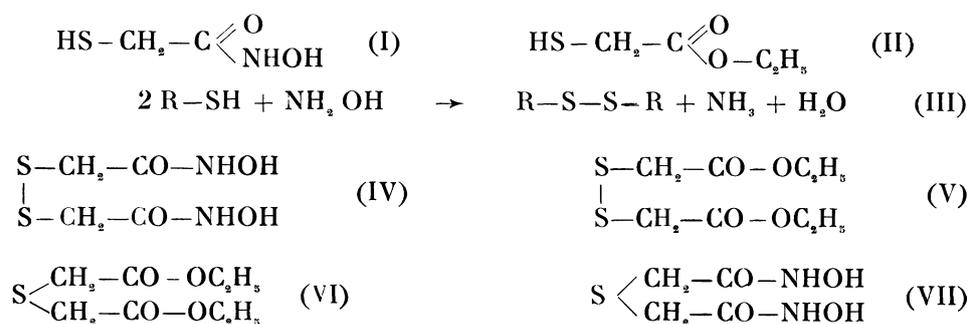
Nous avons tout d'abord essayé de préparer l'acide 2-thioacéthydroxamique ou, selon la nomenclature réglementaire, l'acide 2-thioéthanehydroxamique (I). L'action de l'hydroxylamine sur le 2-thioéthanoate d'éthyle (II) en présence de potasse donne un sel alcalin d'où l'on peut retirer un acide hydroxamique fondant à 132,5° C, mais le spectre infrarouge de celui-ci ne présente pas de bande d'absorption à 2600 cm^{-1} , ce qui montre sans ambiguïté que la molécule de ce composé ne renferme pas de groupement thio!

En fait, une partie de l'hydroxylamine oxyde la fonction thiol en fonction disulfure, selon (III); il se dégage, en effet, de l'ammoniac dans

l'action de l'hydroxylamine sur (II). L'acide hydroxamique obtenu est donc lui-même un disulfure (IV). S'il en est ainsi, on doit obtenir ce même composé par action de l'hydroxylamine sur le (dithio — 2,2' —) diéthanoate d'éthyle (V). C'est bien ce qu'on observe.

Nous avons observé un phénomène analogue en faisant agir l'hydroxylamine sur l'ester ortho-thiobenzoïque (isologue soufré de l'acide salicyclique) : le produit obtenu est identique à celui de l'action de l'hydroxylamine sur le (dithio — 2,2') dibenzoate d'éthyle.

D'autre part, le thioéther (VI) correspondant au 2-thioéthanoate d'éthyle donne par action de l'hydroxylamine un acide à fonction thioéther (VII).

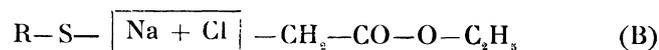
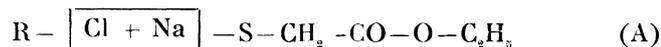


II. Acides alcanethioéthanehydroxamiques, alcanethioéthanoates d'éthyle

Ne pouvant obtenir l'acide thioacéthydroxamique, par cette voie du moins, nous avons essayé de préparer les acides alcanethioéthanehydroxamiques.

Ceux-ci peuvent être obtenus très régulièrement à partir des esters carboxyliques isologues par la méthode classique de RENFROW et HAUSER [23], avec la variante, également classique, qui consiste à débarrasser la solution d'hydroxylamine du chlorure de potassium avant l'addition de l'ester. Nous avons aussi préparé les composés XX à XXIX dont l'étude chimique sera poursuivie ultérieurement.

Nous avons eu à préparer les esters alcanethioéthanoïques (VIII à XIX) dont plusieurs ne semblent pas avoir été décrits jusqu'ici. Deux méthodes seront donc indiquées dans la partie préparative. L'une consiste à faire agir le dérivé sodé du thioéthanoate d'éthyle sur un halogénure d'alcyle (A), l'autre à faire agir le dérivé sodé d'un thiol sur le chloroéthanoate d'éthyle (B).



PARTIE SPECTROGRAPHIQUE

Disposant d'un bon nombre d'acides hydroxamiques à fonction thioéther et des esters carboxyliques isologues nous en avons fait l'étude en spectrographie infrarouge.

Les produits étudiés ici ont été spectrographiés à l'état pur, donc liquide pour les esters carboxyliques, solide pour les acides hydroxamiques, à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer modèle 112 à prisme de ClNa . Les acides hydroxamiques (sauf l'acide propanethioéthanehydroxamique) ont également été spectrographiés en solution dans le tétrachlorure de carbone (à cause de leur faible solubilité, il faut utiliser des cuves longues : quelques cm).

I. Étude spectrographique de l'acide dithiobisethanehydroxamique

Le spectre du produit de l'action de l'hydroxylamine sur le 2-thio-1-éthanoate d'éthyle (II) (*fig. 1*, trait plein) est identique à celui de l'acide hydroxamique (IV) (*fig. 1*, trait pointillé) provenant de l'action de l'hydroxylamine sur le dithio-bisethanoate d'éthyle (V). Ceci montre,

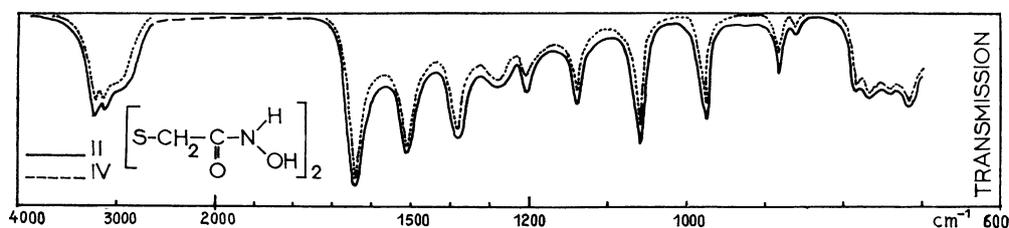


FIG. 1.

comme on l'a dit plus haut, que l'action de l'hydroxylamine sur II s'accompagne d'une oxydation du thiol en disulfure.

Les fréquences des bandes d'absorption du composé (IV) sont rassemblées dans le tableau 1. On peut essayer d'interpréter ce spectre de la façon suivante.

a) On observe dans la région de 3000 cm^{-1} les trois bandes généralement observées dans le cas des acides hydroxamiques $\text{R} - \text{CO} - \text{NHOH}$ (cf. article II) correspondant aux vibrations de valence des groupements OH, NH, CH_2 .

b) Les bandes à 1645 cm^{-1} et 1520 cm^{-1} sont vraisemblablement les bandes des deux vibrations amide I et amide II provenant du couplage des modes « valence CO » (prédominant dans amide I) et « déformation NH » (prédominant dans amide II) (3_e). La fréquence amide II est ici relativement basse.

c) La bande à 1390 cm^{-1} est probablement due à la déformation du groupement méthylène dans son propre plan. Cette fréquence est inférieure

à celle que l'on observe dans une chaîne paraffinique ($1465 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$). Cet effet peut être attribué au double voisinage de l'atome de soufre et du carbonyle. NYQUIST et PORTS [20] ont attribué à la vibration de valence C—C dans le groupement C—C(O)S, une bande observée vers $1000\text{--}1150 \text{ cm}^{-1}$ sur les spectres des composés $R_1\text{—CO—S—R}_2$. Nous pouvons attribuer à cette vibration la bande à 1142 cm^{-1} .

d) Deux bandes fortes apparaissent à 1057 et 978 cm^{-1} . On pourrait les attribuer respectivement aux vibrations de valence C—N et N—O. Cette attribution paraît d'autant plus plausible que ces bandes manquent dans les spectres des alcanethioéthanoates d'éthyle (*fig. 5*).

e) Les bandes à 1292 et 883 cm^{-1} ont été attribuées aux vibrations de « wagging » CH_2 et de valence C—C, par analogie avec les attributions de SCOTT et Mc. CULLOUGH [24] dans les composés R—S—S—R, R—S—R, R—S—H, et la bande à 862 cm^{-1} correspond peut-être à la vibration de flexion C—N—O, dont la fréquence a été placée dans l'acide formhydroxamique à 837 et 828 cm^{-1} par ORVILLE THOMAS [21].

f) Les quatre bandes comprises entre 710 et 790 cm^{-1} sont vraisemblablement dues à des vibrations de déformation NH, OH, CH_2 (« rocking »), et à la vibration de valence C—S, sans que l'on puisse les attribuer de façon univoque.

TABLEAU 1. — Fréquences d'absorption de l'acide dithiobiséthanehydroxamique.

| Fréquences (cm^{-1}) | Interprétation proposée |
|------------------------------------|---|
| 3220 | } Vibrations de valence : NH associé, OH associé, CH_2 . |
| 3120 | |
| 2860 | |
| 1645 | |
| 1515 | $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ amide I |
| 1390 | $\delta_{\text{N—H}}$ amide II |
| 1292 | déformation « bending » CH_2 |
| 1216 | déformation « wagging » CH_2 ? |
| 1142 | déformation « bending » OH |
| 1057 | } Vibrations de valence. |
| 978 | |
| 883 | |
| 862 | |
| 788 | } Vibrations de déformation. |
| 767 | |
| 740 | |
| 718 | |
| | |

II. Étude spectrographique des acides alcanethioéthanehydroxamiques

1) Spectres des solides.

Les spectres des composés XX, XXI, XXIII, XXIV, XXIV^{bis}, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII et XXIX sont représentés figure 2. Leur examen

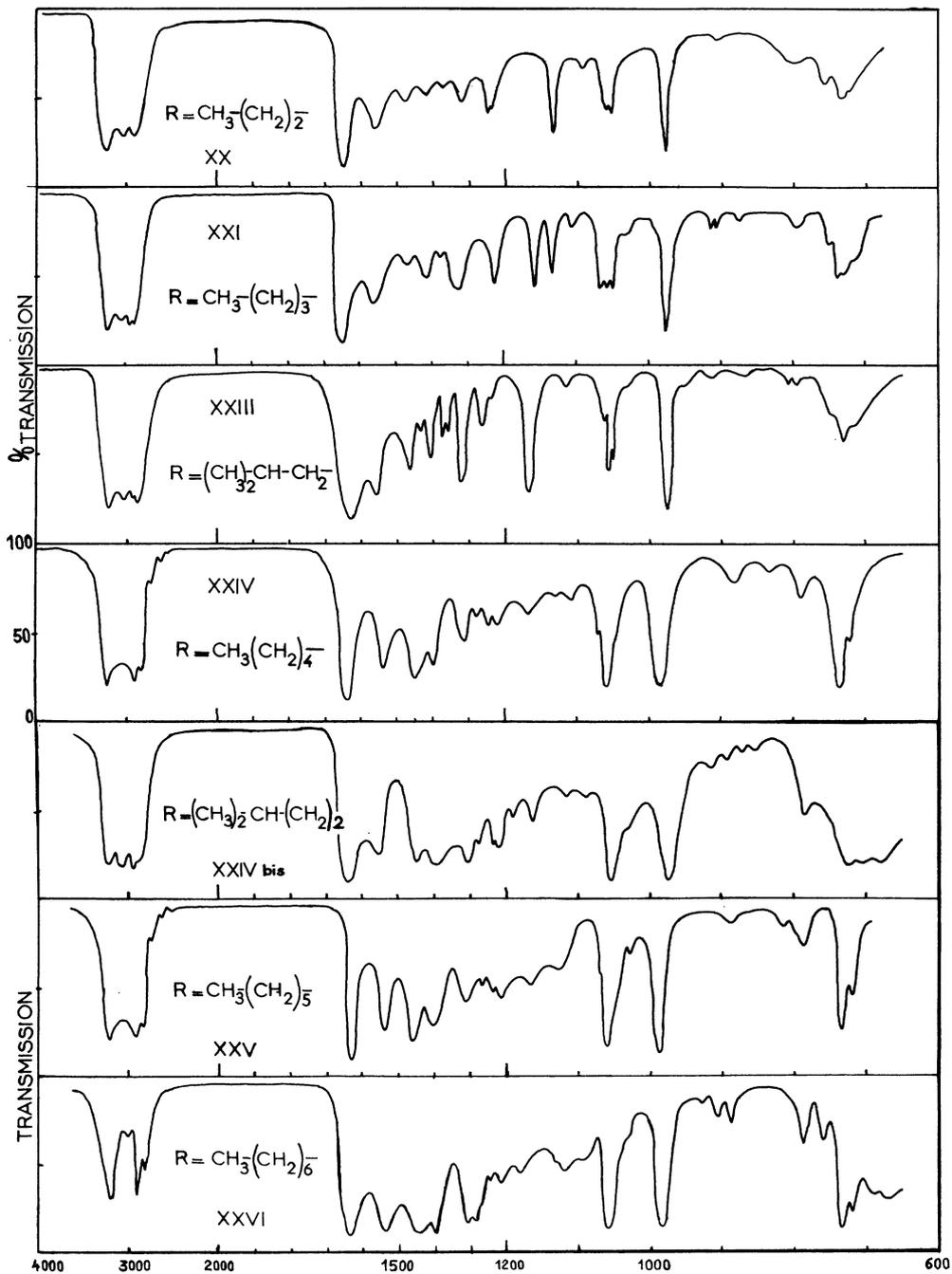


FIG. 2.

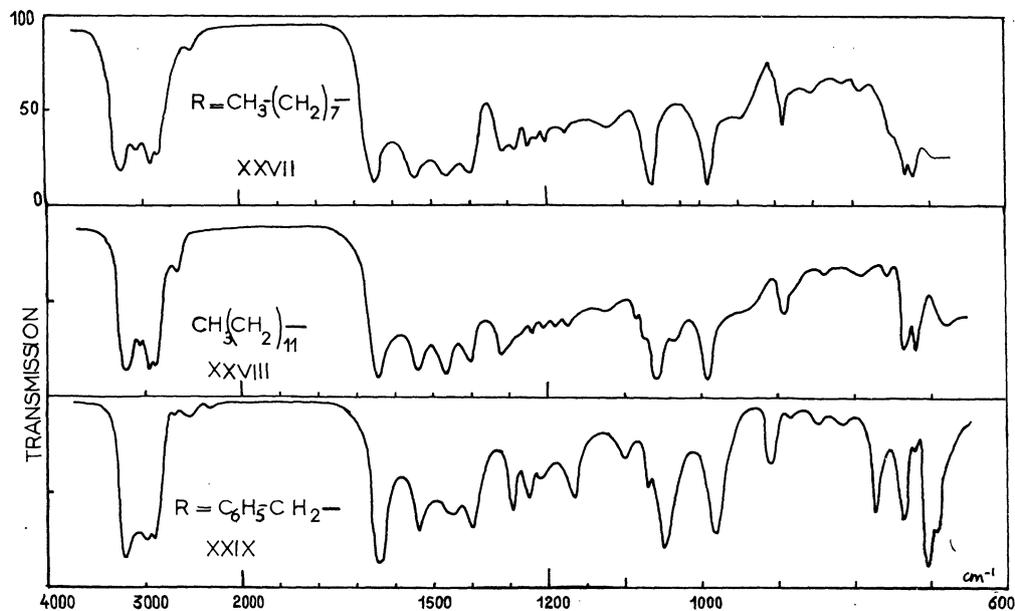


FIG. 2 (suite).

montre, en premier lieu, les traits caractéristiques du groupement acide hydroxamique.

a) On observe, dans la région de 3000 cm^{-1} , l'ensemble précédemment décrit de trois bandes fortes : à $3200 \pm 20\text{ cm}^{-1}$ une bande assez large due au groupement NH engagé dans une liaison hydrogène, et vers 3000 cm^{-1} deux bandes larges correspondant aux vibrations de valence du groupement OH associé, des CH méthyliques et des CH méthyléniques.

b) A $1635 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ et $1545 \pm 10\text{ cm}^{-1}$, deux bandes fortes (tableau 2) correspondant respectivement aux vibrations amide I et amide II.

c) A $1462 \pm 8\text{ cm}^{-1}$ apparaît la bande de déformation des groupements méthylène et méthyle, et à $1405 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ une bande forte qu'il est tentant d'attribuer comme dans III à la vibration de déformation « dans le plan » de celui des groupements méthylène qui est compris entre l'atome de soufre et le groupement carbonyle. On sait, en effet, que le voisinage immédiat d'un groupement carbonyle, d'une double liaison, d'un hétéroatome augmente considérablement l'intensité de cette bande en abaissant sa fréquence (1341 cm^{-1} pour l'acétone, 1418 cm^{-1} pour l'acide acétique) (3_a).

d) Sur tous les spectres (XX à XXIX) apparaissent deux bandes fortes dont les fréquences sont remarquablement fixes d'un composé à l'autre : $980 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ et $1058 \pm 8\text{ cm}^{-1}$ (cette seconde bande est parfois double ou triple). Elles paraissent être caractéristiques du groupement —CO—NHOH

car on ne les retrouve pas dans les spectres des alcanethioéthanoates d'éthyle. Nous pensons pouvoir les attribuer aux vibrations de valence N—O et C—N respectivement.

e) Les bandes à 1310-1320 cm^{-1} et à 720-725 cm^{-1} que l'on observe sur tous les spectres sont probablement les bandes de vibrations de déformation (« wagging » et « rocking ») des groupements CH_2 . Le composé XXIX montre également deux bandes fortes à 770 et 705 cm^{-1} généralement attribuées aux déformations en dehors du plan des groupements CH du noyau benzénique monosubstitué. On observe aussi sur les spectres des acides alcanethioéthanehydroxamiques à chaîne courte la bande due à la déformation symétrique du groupement méthyle à 1370-1375 cm^{-1} ; l'acide isobutane thioéthanehydroxamique (XXIII) montre à 1360-1375 cm^{-1} le doublet généralement attribué au groupement $> \text{C}(\text{CH}_3)_2$. Dans le domaine 1200-800 cm^{-1} un ensemble de bandes, difficiles à interpréter, est probablement caractéristique du squelette carboné [16]; l'acide pentanethioéthanehydroxamique (XXIV) présente quatre bandes d'absorption vers 850, 950, 1100, 1150 cm^{-1} caractéristiques de la chaîne droite en C_5 , l'acide hexanethioéthanehydroxamique (XXV) deux bandes vers 885 et 1125 cm^{-1} caractéristiques des squelettes à 6 atomes de carbone, l'acide benzylthioéthanehydroxamique (XXIX) deux bandes à 1070 et 1100 cm^{-1} que l'on peut attribuer au noyau benzénique monosubstitué.

TABLEAU 2.

| Acides R-S-CH ₂ -CO-NHOH | | $\nu_{\text{C=O}}$ | $\delta_{\text{N-H}}$ | δ_{OH_2} δ_{OH_3} | δ_{CH_2} voisin de S et CO | $\nu_{\text{C-N}}$ | $\nu_{\text{N-O}}$ |
|---|---------------------|--------------------|-----------------------|--|--|----------------------|--------------------|
| R | | | | | | | |
| CH ₃ (CH ₂) ₂ | XX | 1636 | 1552 | 1456 | 1415 | 1063 1057 | 975 |
| CH ₃ (CH ₂) ₃ | XXI | 1640 | 1555 | 1470 | 1412 | 1066 1060 1054 | 975 |
| (CH ₃) ₂ CH—CH ₂ | XXIII | 1630 | 1553 | 1460 | 1412 | 1062 1052 | 975 |
| CH ₃ (CH ₂) ₄ | XXIV | 1634 | 1535 | 1455 | 1400 | 1058 | 987 |
| (CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂ | XXIV ^{bis} | 1640 | 1550 | 1455 | 1405 | 1056 | 975 |
| CH ₃ (CH ₂) ₅ | XXV | 1632 | 1535 | 1456 | 1400 | 1057 | 985 |
| CH ₃ (CH ₂) ₆ | XXVI | 1638 | 1548 | 1458 | 1400 | 1057 | 985 |
| CH ₃ (CH ₂) ₇ | XXVII | 1640 | 1538 | 1462 | 1400 | 1057 | 985 |
| CH ₃ (CH ₂) ₁₁ | XXVIII | 1638 | 1540 | 1460 | 1403 | 1058 | 985 |
| C ₆ H ₅ —CH ₂ | XXIX | 1640 | 1535 | 1455 | 1395 | 1050 | 980 |
| | | 1635±5 | 1545±10 | 1462±8 | 1405±10 | 1058±8 | 980±5 |

2) Étude des bandes de vibration de valence OH et NH.

Pour étudier l'absorption du groupement fonctionnel en l'absence de liaisons hydrogène, il fallait prendre les spectres de ces composés en solu-

tion. Malheureusement ces composés sont très peu solubles dans le tétrachlorure de carbone (comme dans la plupart des solvants usuels). Ils le sont cependant assez pour qu'apparaisse, sur tous les spectres, sous une épaisseur de 2,5 cm une bande à 3430 cm^{-1} (vibration de valence du groupement NH non associé).

Nous avons étudié plus particulièrement l'acide dodécane-thioéthane-hydroxamique (XXVIII), le plus soluble de tous à cause de la longueur de la chaîne paraffinique. La figure 3 montre le spectre de ce composé en

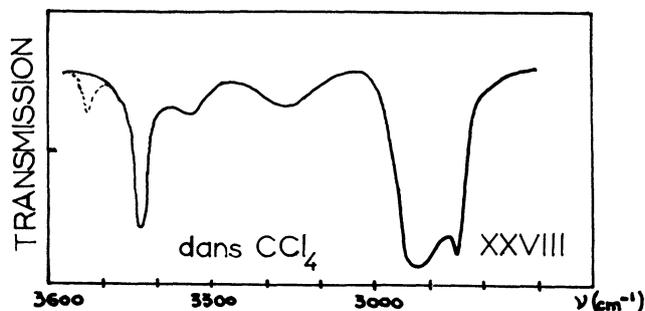


FIG. 3.

solution dans le tétrachlorure de carbone chauffé aux environs de 50° C . Ce spectre a été enregistré au moyen d'un spectrographe Perkin-Elmer modèle 21 à prisme de fluorure de calcium; sur les deux faisceaux étaient placées deux cuves identiques de 7 cm de long contenant l'une la solution, l'autre le solvant pur. Nous observons :

a) A 2850 et 2920 cm^{-1} deux bandes fortes ($\nu_{\text{C-H}}$) exactement aux fréquences observées par HADŽI et PREVORŠEK [12] sur le spectre de l'acide laurohydroxamique en solution saturée à chaud dans le tétrachlorure de carbone.

b) Vers 3180 et 3340 cm^{-1} deux bandes larges dues vraisemblablement aux vibrations de valence des groupements N—H et OH engagés dans des liaisons hydrogène. Dans le cas de l'acide laurohydroxamique, HADŽI et PREVORŠEK signalent une bande large à 3215 cm^{-1} avec un épaulement d'intensité plus faible vers les fréquences plus élevées.

c) A 3430 cm^{-1} une bande fine que l'on peut attribuer à la vibration de valence du groupement NH.

d) On a observé, dans le spectre d'un échantillon d'acide dodécane-thioéthane-hydroxamique une bande fine à 3530 cm^{-1} (en pointillé sur la figure 3), ce qui est la fréquence de vibration de valence de l'oxydyle carboxylique libre (3 b). On aurait pu penser attribuer cette bande à un oxydyle hydroxamique libre. Toutefois, comme on l'a vu (article III) HADŽI et PREVORŠEK, dans le spectre de l'acide laurohydroxamique, ont bien observé la bande de vibration du groupement NH libre, mais non celle de

l'oxyhydre libre, et il paraissait curieux que XXVIII se comporte autrement. En fait l'échantillon étudié n'était pas très pur (S % calculé 12,88 trouvé 12,27), et un échantillon pur (S % trouvé 12,73) n'a plus montré la bande d'absorption à 3530 cm^{-1} .

III. 2-thioéthanoate d'éthyle (II), thiobiséthanoate d'éthyle (VI) et dithiobiséthanoate d'éthyle (V)

Les spectres de ces trois composés (*fig. 4*) présentent de grandes analogies. Ils ont été spectrographiés sous trois épaisseurs (film, 8 μ et 50 μ) de

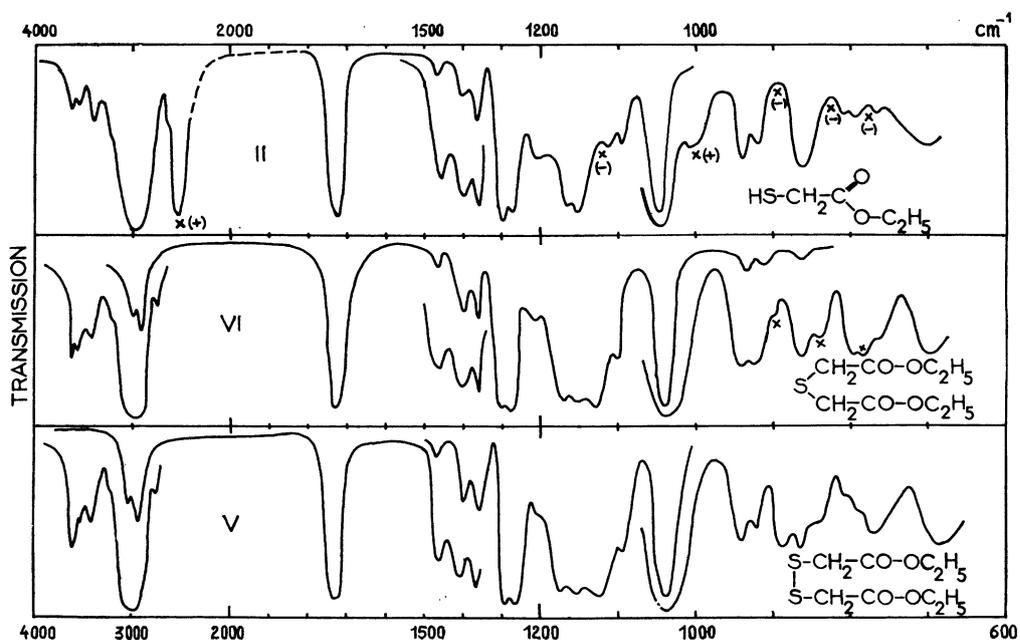


FIG. 4

manière à faire apparaître le mieux possible des bandes d'intensités très différentes. Nous avons marqué d'une croix (×) les différences observées sur ces spectres; en particulier sur le spectre du 2-thioéthanoate d'éthyle les croix (×) suivies de l'indication (+) marquent les bandes observées sur ce composé seulement, les croix suivies de l'indication (—) marquent l'absence d'une bande observée sur les deux autres composés.

a) On observe deux bandes propres au composé II (2-thioéthanoate d'éthyle) l'une à 2560 cm^{-1} est la bande vibration de valence du groupement S — H, l'autre à 1000 cm^{-1} est peut-être la bande de déformation C — S — H. Toutefois la fréquence correspondant à cette vibration a été placée à 832 cm^{-1} pour l'acide thioacétique [25, 19, 20] et à 870 cm^{-1} pour $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ [24]. Nous observons une bande à 860 cm^{-1} sur le spectre du composé II

mais elle apparaît également sur ceux de VI (thiobiséthanoate d'éthyle) et V (dithioéthanoate d'éthyle).

b) Quatre bandes nouvelles apparaissent sur les spectres des composés VI et V; la première à 1125 cm^{-1} est forte sur les deux spectres, la deuxième à 900 et 890 cm^{-1} respectivement est faible sur le spectre de VI, forte sur celui de V; la troisième à 840 cm^{-1} , et la quatrième à 785 et 780 cm^{-1} sont d'intensité moyenne sur les deux spectres.

c) La bande forte que l'on observe sur les trois spectres vers $680\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ est peut-être la vibration de valence C—S (3 f).

d) Ces trois spectres présentent un certain nombre de bandes que l'on trouve également sur les spectres des alcanethioéthanoates d'éthyle dont nous parlerons maintenant.

IV. Alcanethioéthanoates d'éthyle.

Les spectres de ces esters sont représentés figure 5. Le tableau 3 indique les fréquences de leurs bandes d'absorption les plus caractéristiques. Ces

TABLEAU 3.

| R-thio acétate d'éthyle | | $\nu_{\text{C=O}}$ | δ_{CH_2} δ_{CH_3} | δ_{CH_2} voisin de S et CO | C-CO-O | $\nu_{\text{C-O}}$ |
|-------------------------|----------|--------------------|--|--|-------------|--------------------|
| Éthane | VIII | 1735 | 1456 | 1408 | 1035 | 1265 |
| | | | | | | 1275 |
| Propane | IX | 1735 | 1458 | 1408 | 1035 | 1292 |
| | | | | | | 1260 |
| | | | | | | 1278 |
| Isopropane | X | 1730 | 1460 | 1415 | 1030 | 1294 |
| | | | 1450 | | | 1270 |
| Butane | XI | 1730 | 1456 | 1412 | 1035 | 1260 |
| | | | 1293 | | | |
| Isobutane | XII | 1730 | 1458 | 1410 | 1035 | 1260 |
| | | | | | | 1290 |
| Isopentane | XIV | 1730 | 1465 | 1415 | 1030 | 1270 |
| | | | | | | |
| Hexane | XV | 1730 | 1465 | 1415 | 1030 | 1270 |
| | | | | | | |
| Heptane | XVI | 1730 | 1460 | 1415 | 1030 | 1270 |
| | | | | | | |
| Dodécane | XVIII | 1730 | 1465 | 1410 | 1032 | 1295 |
| | | | | | | 1270 |
| Benzyl | XIX | 1730 | 1458 | 1410 | 1035 | 1260 |
| | | | | | | 1290 |
| R-éthanoate | d'éthyle | | | | | |
| R | | | | | | |
| 2-thio | II | 1730 | 1465 | 1400 | 1035 | 1275 |
| | | | | | | 1300 |
| Thio ^{bis} | VI | 1730 | 1465 | 1395 | 1035 | 1278 |
| | | | | | | 1294 |
| Dithio ^{bis} | V | 1730 | 1465 | 1400 | 1035 | 1268 |
| | | | | | | 1284 |
| | | 1735 — 1730 | 1463 ± 7 | 1405 ± 10 | 1035 — 1030 | |

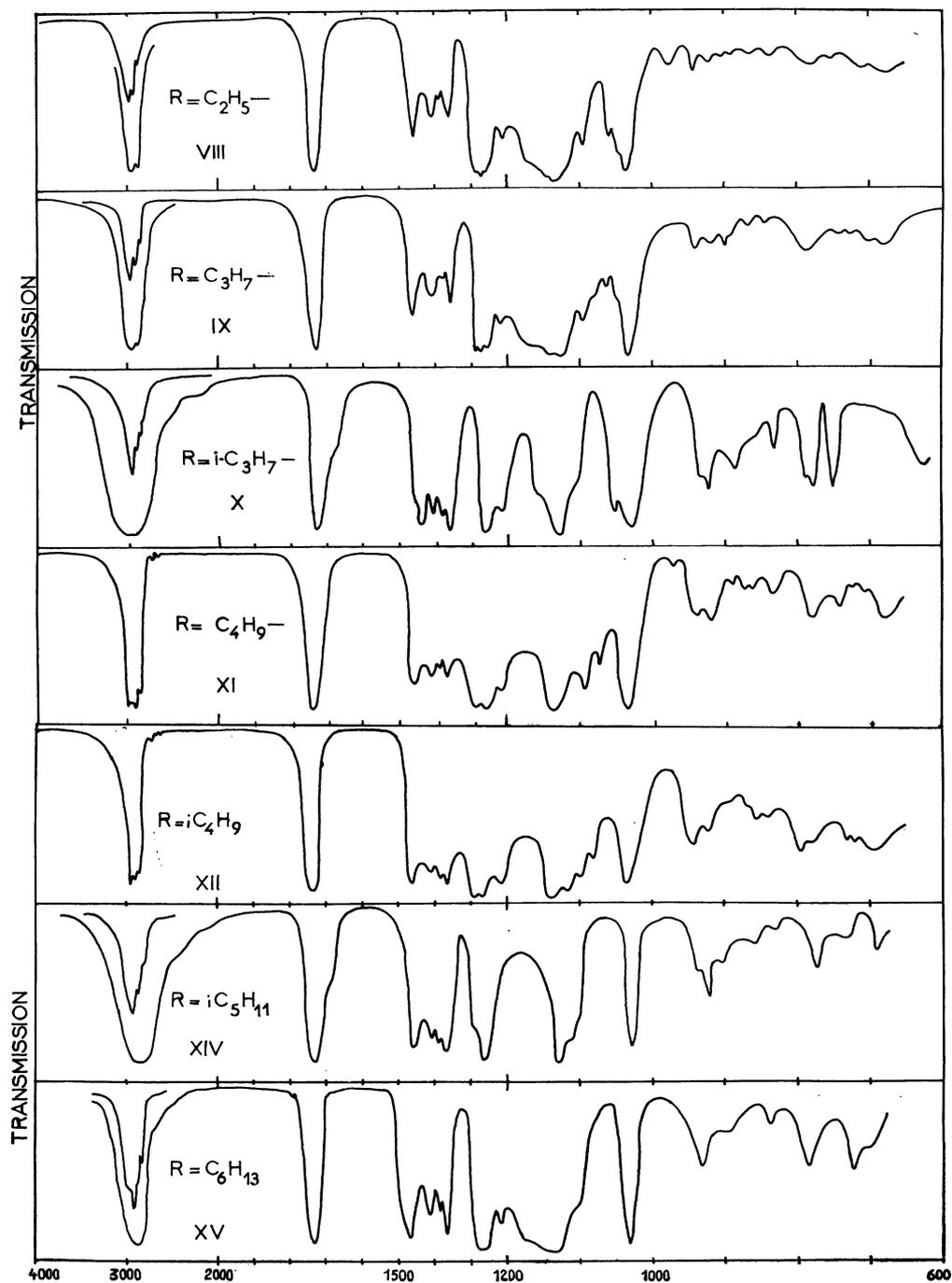


FIG. 5.

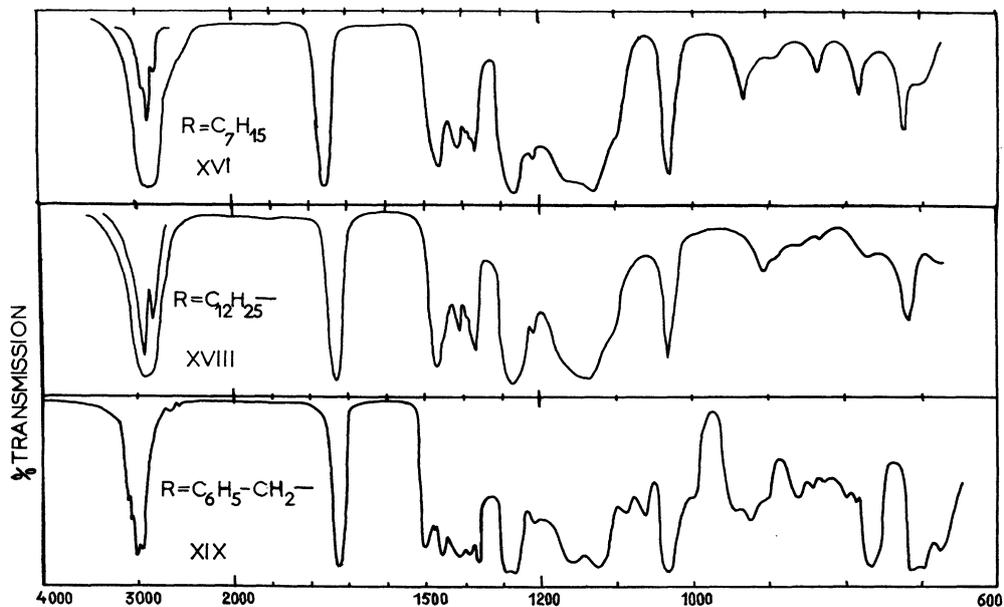


FIG. 5 (suite).

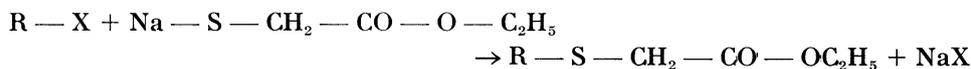
composés ont été spectographiés soit dans une cuve de 8μ d'épaisseur, soit sous forme de film liquide entre deux lames de chlorure de sodium.

a) Les fréquences de déformation des groupements méthyle, méthylène « paraffinique » et méthylène voisin de l'atome de soufre sont pratiquement les mêmes que dans les acides hydroxamiques isologues.

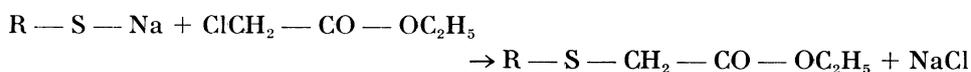
b) On observe sur tous les spectres, à $1260-1300 \text{ cm}^{-1}$ une, deux ou trois bandes fortes, vraisemblablement dues à la vibration de valence de la liaison $\text{C}-\text{O}$ des esters (3 d).

c) La bande forte de position remarquablement fixe à $1035-1030 \text{ cm}^{-1}$ n'existe pas sur les spectres des acides alcanethioéthanehydroxamiques. Elle semble caractéristique du groupement $\text{C}-\text{CO}-\text{O}$.

d) La bande forte à 1730 cm^{-1} est la bande de vibration de valence du groupement CO . Elle apparaît à $1735-1750 \text{ cm}^{-1}$ dans les esters saturés $\text{R}_1-\text{CO}-\text{OR}_2$ (3 e) à $1690-1695 \text{ cm}^{-1}$ dans les esters carboxyliques des thiols $\text{R}_1-\text{CO}-\text{S}-\text{R}_2$ (R_1 aliphatique) [20]. Nous l'avons observée à 1700 cm^{-1} sur les spectres du butanethioformiate d'éthyle $\text{C}_4\text{H}_9-\text{S}-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$. Il semble donc que l'atome de soufre abaisse la fréquence ν_{CO} d'une cinquantaine de cm^{-1} en position α et d'une dizaine de cm^{-1} en position β .

PARTIE PRÉPARATIVE*Alcanethioethanoates d'éthyle (méthode A).*

On traite le thioacétate d'éthyle [1] par la quantité stoechiométrique d'éthylate de sodium en solution alcoolique (la soude, aqueuse ou alcoolique, saponifiant partiellement la fonction ester). Le dérivé sodé de la fonction thiol se forme immédiatement. On ajoute alors la quantité stoechiométrique, un mole pour un mole, de l'halogénure d'alcoyle. Il se produit un échauffement marqué; il est utile de refroidir le mélange. Quand l'addition est terminée, on chauffe à reflux au bain-marie pendant deux heures. On ajoute au mélange réactionnel cinq fois son volume d'eau. La couche aqueuse est saturée de chlorure de calcium; l'huile est décantée, la couche aqueuse lavée trois fois à l'éther; les solutions éthérées sont réunies à l'huile précédemment séparée, le mélange séché sur sulfate de calcium, l'éther évaporé sous vide et le résidu fractionné par distillation dans le vide.

Alcanethioéthanoates d'éthyle (méthode B).

Le thiol RSH est traité par la quantité stoechiométrique d'éthylate de sodium ou de soude alcoolique. Le dérivé sodé précipite; sans le séparer, on ajoute à la suspension la quantité stoechiométrique de chloracétate d'éthyle. La suite des opérations est alors la même que dans la méthode A. Les caractéristiques physiques et les résultats d'analyses sont indiqués dans le tableau 4.

2-thioéthanoate d'éthyle (II).

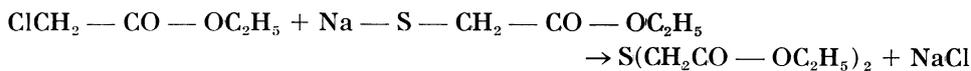
Ce composé a été préparé par la méthode de BACKER [2] ou par estérification directe de l'acide 2-thioéthanoïque par l'éthanol en présence d'acide benzène sulfonique, avec entraînement de l'eau par le benzène et déshydratation externe par du sulfate de magnésium anhydre.

Dithiobiséthanoate d'éthyle (V).

Ce composé peut d'abord être obtenu par fractionnement des queues de distillation du thioéthanoate d'éthyle. Il distille à 118° sous 1 mm de Hg environ. On peut aussi l'obtenir par action de l'iode sur le sel de sodium du thioéthanoate d'éthyle.

Thiobiséthanoate d'éthyle (VII).

Cet ester a été préparé de la même manière que les alcanethioéthanoates d'éthyle [22]



ou par action du monochloracétate d'éthyle sur le sulfure de sodium SNa_2 (P. Couturier, communication personnelle : rendement 80 %).

Action de l'hydroxylamine sur le 2-thioéthanoate d'éthyle.

On prépare à partir de 3,48 g de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 5,6 g de potasse en solution contenant 1/20 de môle d'hydroxylamine dans 60 cm³ environ de méthanol, le chlorure de potassium étant filtré. On ajoute à la solution 6 g de thioéthanoate d'éthyle, on abandonne 24 heures à la température ambiante, puis on porte en glacière pendant 48 heures. Le sel de potassium qui a précipité est filtré, recristallisé à l'eau bouillante, lavé à l'alcool et séché sous vide. Il se présente en paillettes nacrées. L'acide hydroxamique est libéré de son sel par la quantité calculée d'acide chlorhydrique en solution aqueuse normale. Le précipité formé est recristallisé trois ou quatre fois dans l'alcool à 50 %, jusqu'à point de fusion constant (F. : 132°5).

| | | | |
|--|---------|--------|---------|
| Analyse $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$. Calculé % | C 22,66 | H 3,80 | S 30,25 |
| Trouvé | 22,94 | 3,69 | 29,96 |
| | 22,77 | 3,80 | |

Action de l'hydroxylamine sur le dithiobiséthanoate d'éthyle.

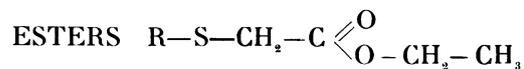
On opère exactement comme avec le 2-thioéthanoate d'éthyle, à partir de 9,34 g de chlorhydrate d'hydroxylamine (0,134 môle) 11,2 g de potasse caustique (0,2 môle) 7,93 g de dithiobiséthanoate d'éthyle (0,333 môle) et 60 cm³ de méthanol. Le produit, recristallisé dans l'alcool jusqu'à point de fusion constant, [P.F : 132°5] est identique au précédent.

Acides alcanethioéthanehydroxamiques.

Les acides alcanethioéthanehydroxamiques ont été préparés de la même façon, par action sur l'ester isologue de la quantité équivalente d'hydroxylamine en présence de la quantité équivalente de potasse. Les quantités employées, les rendements et les résultats d'analyse sont indiqués dans le tableau 5.

N. B. — L'éthanethioéthanoate d'éthyle et le butanethioacétate d'éthyle ont été préparés d'après KLASON [17] et UYEDA [30] respectivement.

TABLEAU 4.



| | R | P.E.°C | P _{mm} | n _D ^t | | Rendement % | S % calculé | S % trouvé |
|-------|---|--------|-----------------|-----------------------------|--------|----------------|----------------|---------------|
| | | | | t°c | | | | |
| II | H | 60 | 20 | 22,4 | 1,4580 | 70 | 26,72 | 26,16 |
| V | $\begin{array}{c} \text{S—} \\ \\ \text{S—} \end{array}$ | 118 | * | 22 | 1,4979 | | 26,95 | 26,27 |
| VII | S< | 130/1 | 8 | 24 | 1,4648 | 56 | 14,85 | 14,63 |
| VIII | C ₂ H ₅ | 82 | 16 | 20 | 1,4575 | 45 | 21,67 | 21,33 |
| IX | nC ₃ H ₇ | 96/8 | 16 | 20 | 1,4560 | 40 | 19,79 | 19,67 |
| X | (CH ₃) ₂ CH | 85/6 | 14 | 20 | 1,4550 | 82 | 19,79 | 19,70 |
| XI | nC ₄ H ₉ | 115/6 | 39 | 20 | 1,4557 | 60 | 18,22 | 18,17 |
| XII | (CH ₃) ₂ CH—CH ₂ | 99 | 13 | 20 | 1,4552 | 57 | 18,22 | 18,11 |
| XIII | nC ₅ H ₁₁ | 113,9 | 11 | 20,6 | 1,4600 | 58 | 16,88 | 17,01 |
| XIV | (CH ₃) ₂ C ₃ H ₅ | 228 | 760 | 20 | 1,4570 | 47 | 16,88 | 16,83 |
| XV | nC ₆ H ₁₃ | 125/7 | 11 | 20 | 1,4461 | 70 | 15,72 | 15,66 |
| XVI | nC ₇ H ₁₅ | 145/9 | 13 | 20 | 1,4610 | 40 | 14,71 | 14,59 |
| XVII | nC ₈ H ₁₇ | 160/1 | 14 | 20 | 1,4600 | 48 | 13,82 | 13,61 |
| XVIII | nC ₁₂ H ₂₅ | 144/9 | * | 20 | 1,4620 | 60 | 11,13 | 11,09 |
| XIX | C ₆ H ₅ CH ₂ | 183/4 | 50 | 20 | 1,5355 | 50 | 15,27 | 15,18 |

* Vide de la trompe à vapeur de mercure.

TABLEAU 5.



| | R | 1 NH ₂ OH, HCl | 2 CH ₃ OH | 3 KOH | 4 CH ₃ OH | 5 ESTER | P.F. °C | S % trouvé | S % calculé |
|---------------------|---|------------------------------|-------------------------|----------|-------------------------|------------|-----------|---------------|----------------|
| XX | C ₂ H ₅ | 6,95 | 40 | 11,2 | 20 | 14,8 | . | | |
| XX | nC ₃ H ₇ | 3,375 | 34 | 5,6 | 17 | 8,4 | 84/84,5 | 20,98 | 21,52 |
| XX ^{vis} | (CH ₃) ₂ CH | 3,375 | 34 | 5,6 | 17 | 8,4 | 95 | 20,87 | 21,52 |
| XXI | nC ₄ H ₉ | 2,025 | 20 | 3,36 | 10 | 5,28 | 94 | 19,57 | 19,92 |
| XXIII | (CH ₃) ₂ CH — CH ₂ | 2,025 | 20 | 3,36 | 10 | 5,28 | 94 | 19,57 | 19,92 |
| XXIV | nC ₅ H ₁₁ | 0,695 | 6 | 1,120 | 3 | 1,9 | 83 | 18,02 | 18,32 |
| XXIV ^{vis} | (CH ₃) ₂ C ₃ H ₅ | 0,695 | 6 | 1,120 | 3 | 1,9 | 104 | 18,13 | 18,32 |
| XXV | nC ₆ H ₁₃ | 0,347 | 2,5 | 0,56 | 1,5 | 1,02 | 78,5/79 | 15,97 | 16,11 |
| XXVI | nC ₇ H ₁₅ | 1,750 | 17 | 2,8 | 8 | 5,3 | 89/95 | 15,55 | 15,80 |
| XXVII | nC ₈ H ₁₇ | 0,695 | 5 | 1,120 | 3 | 2,32 | 80/100 | 14,70 | 14,78 |
| XXVIII | nC ₁₂ H ₂₅ | 0,695 | 5 | 1,120 | 3 | 2,88 | 90/100 | 12,73 | 12,88 |
| XXIX | C ₆ H ₅ CH ₂ | 0,695 | 5 | 1,120 | 3 | 2,10 | 111/111,5 | 15,14 | 15,34 |

* Le sel de potassium a été isolé mais l'acide n'a pu être libéré car il se décompose lorsqu'on traite le sel de K par l'acide chlorhydrique dilué.

Colonne 1. Quantité de chlorhydrate d'hydroxylamine en grammes.

2. Quantité d'alcool en cm³ dans laquelle le chlorhydrate d'hydroxylamine est dissous.

3. Quantité de potasse en grammes.

4. Quantité d'alcool en cm³ dans laquelle la potasse est dissoute.

5. Quantité d'ester en grammes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. ALKIEWICZ, Z. ECKSTEIN, H. HALWEG, P. KRAKOWKA, T. URBANSKI, *Nature*, 1957, **180**, 1204-5.
- [2] B. R. BACKER, MERLE, V. QUERRY, S. R. SAFIR, S. BERNSTEIN, *J. Org. Chem.* 1947, **12**, 138-54.
- [3] L. J. BELLAMY. *The Infra-red spectra of complex molecules*. New York. John Wiley Sons (1960). a) p. 23; b) p. 162; c) p. 179; d) p. 188; e) p. 205; f) p. 350.
- [4] M. BURACZENSKA, W. MANOOSKA, *Bull. Acad. Polon. Sci.* 1955, **3**, 487-8. C. A. **51**, 14004 d.
- [5] N. P. BUU-HOI, N. DAT HUONG, N. HSANG NAM, *C.R.* 1953, **236**, 635-7, C.A. **47**, 8249 d.
- [6] Z. ECKSTEIN, Z. DOMINIACK. *Roczniki Chem.* 1954, **28**, 139-44. C.A. **49**, 8869 a.
- [7] Z. ECKSTEIN, H. HALWEG, P. KRAKOWKA, T. URBANSKI, *Bull. acad. polon. sci. Sér. sci. géol. géograph.* 1958, **6**, 235-8. C.A. **52**, 16616 h.
- [8] Z. ECKSTEIN, T. URBANSKI, *Bull. acad. Polon. sci.* 1956, **III**, **4**, 627-30. C.A. **51**, 8695 a.
- [9] Z. ECKSTEIN, T. URBANSKI, *Przemysk Chem.* 1956, **12(35)**, 640-2. C.A. **52**, 11786 h.
- [10] C. V. GHEORGHU, L. STOICESCU-CRIVETZ, C. BUDEANU, EI. BUDEANU, M. ALEXA-PETROVANU, L. MANDACESCU, N. CONSTANTINESCU, A. TOMA, Gr. STAVRI, *Rev. chim. acad. rép. populaire Roumaine*, 1956, **1**, n° 1, 97-125. C.A. **52**, 17509 d.
- [11] C. V. GHEORGHU, L. STOICESCU-CRIVETZ, L. MANDACESCU, *Acad. rep. populare Romine, Studii cercetari chim.* 1956, **4**, n° 1-2, 39-45. C.A. **51**, 1891 h - 92 a.
- [12] HADŽI, PREVORŽEK, *Spectrochim. Acta* 1957, **10**, 38.
- [13] H. HALWEG, Z. KRAKOWKA, *Bull. Acad. Polon. sci.* 1955, **III**, **3**, 437-40.
- [14] H. HALWEG, Z. KRAKOWKA, *Gruzlica*, 1956, **24**, 233-8. C.A. **53**, 5573 g.
- [15] A. H. JONES, G. S. HARPER, *Food Technology* 1952, **6**, 304-8. C.A. **46**, 11496 d.
- [16] R. N. JONES, C. SANDORFY, *Technique of organic chemistry*, vol. IX, Chemical applications of Spectroscopy, Ch. IV, Interscience New York (1956).
- [17] KLASON, *Bull. Soc. chim.*, 1875, [2123, 444.
- [18] F. MATHIS, *Bull. Soc. chim.*, 1953, D9-22.
- [19] R. MECKE, H. SPIESECKE, *Chem. Ber.* 1956, **89**, 1110.
- [20] R. A. NYQUIST, W. J. POTTS, *Spectro. chim. Acta*, 1959, **7**, 514.
- [21] W. J. ORVILLE THOMAS, *J. of Mol. Spectr.* 1958, **2**, 203.
- [22] PALOMA, LEIMU, *Annales Academiae Scientiarum fennicae A*;29, nr 10, 57.
- [23] W. B. RENFROW, C. R. HAUSER, *J. amer. chem. Soc.* 1921, **43**, 2446.
- [24] D. W. SCOTT, J. P. Mc. CULLOUGH, Contribution n° 70 from the thermodynamics Laboratory, Petroleum experiment station, Bureau of Mines, U.S., Departement of the interior.
- [25] N. SHEPPARD, *Trans Faraday Soc.* 1949, **45**, 693.
- [26] S. SLOPEK, *Bull. acad. Polon. sci.* 1953, **III**, **1**, 325-6. C.A. **48**, 10.916 i.
- [27] T. URBANSKI, *Nature*, 1950, **166**, 267-8. C.A. **44**, 10912 i.
- [28] T. URBANSKI, B. CHECHELSKA, J. CHYLINSKA, H. DABROWSKA, J. FALECKI, D. GURNE, L. HALSKI, S. MALINOWSKI, B. SKOWRONSKA-SERAFINOWA, J. ZYLOWSKI, S. SLOPEK, I. KAMIENSKA, J. VENULET, M. JANOWIEZ, K. JAKIMOWSKA, A. URBANSKA, A. KUZNIECOW, *Gruzlica*, 1958, **26**, 889-917. C.A. **53**, 4567 g.
- [29] T. URBANSKI, S. MALINOWSKI, B. SKOWRONSKA-SERAFINOWA, B. CHECHELSKA, H. DABROWSKA, J. FALECKI, D. GURNE, L. HALSKI, S. SLOPEK, I. KAMIENSKA, J. VENULET, K. JAKIMOWSKA, A. URBANSKA, *Gruzlica* 1954, **22**, 681-90.
- [30] UYEDA, REID, *J. amer. chem. Soc.* 1920, **42**, 2388.
- [31] T. ZABROWSKI, J. PIENAZEK, A. BOROWIECKA, *Polski Tygodnik Likarski*, 1955, **10**, 537-9. Excerpta Med. sec. 1956, **9**, 480. C.A. **51**, 8977 h.