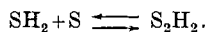


oxygénés instables, intermédiaires de ce genre, nous avons provoqué l'hydrolyse du soufre en présence de carmin d'indigo, réduit facilement par les dérivés oxydés inférieurs du soufre. Or, la coloration de l'indigo subsiste malgré la formation d'hydrogène sulfuré et de thiosulfate. Si des dérivés oxygénés inférieurs interviennent comme produits intermédiaires dans l'hydrolyse du soufre, leur concentration ne saurait atteindre qu'une limite supérieure extrêmement basse. Cette conclusion est confirmée par le fait qu'on ne trouve pas de substances réductrices, rapidement altérées à l'air, dans les liqueurs d'hydrolyse débarrassées de l'hydrogène sulfuré.

Si le premier produit oxygéné saisissable jusqu'à présent est un corps renfermant un groupe de deux atomes de soufre, on ne peut par contre rien affirmer concernant les produits premiers hydrogénés de l'hydrolyse du soufre. Lorsqu'on travaille à 100°, à des  $p_H$  égaux ou supérieurs à 7, on constate bien une coloration jaune-verdâtre très pâle, due à la présence de polysulfures, mais cette coloration disparaît au cours du refroidissement, aux environs de 85°, pour être remplacée d'une manière réversible par un trouble. Il s'agit tout simplement de la formation et de la dissociation réversible des polysulfures, selon :



Ce changement d'aspect cesse de se produire en effet dès qu'on a éliminé l'hydrogène sulfuré; une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré d'autre part, additionnée de soufre colloïdal (S dans de l'alcool ou  $SH_2$  oxydé par l'iode) se comporte exactement de la même manière.

Genève, Laboratoire de Chimie organique et pharmaceutique de l'Université.

---

## 99. Sur la portée géochimique de l'hydrolyse du soufre par l'eau

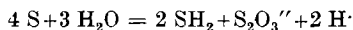
par E. Cherbuliez et Anna Herzenstein.

(29. V. 1936.)

Dans la note qui précède<sup>1)</sup>, l'un de nous, en collaboration avec M. R. Weibel, a exposé les données expérimentales qui mettent en évidence la facilité avec laquelle le soufre élémentaire est hydrolysé à des températures ne dépassant pas 100°, non seulement en milieu alcalin, mais aussi en milieu neutre, voire même légèrement acide (jusqu'au  $p_H$  6). Une eau de dureté transitoire moyenne est déjà suffisamment tamponnée pour provoquer une hydrolyse très appréciable du soufre.

<sup>1)</sup> E. Cherbuliez et R. Weibel, *Helv.*, **19**, 796 (1936).

Les produits primaires stables de cette réaction sont l'hydrogène sulfuré et l'acide thiosulfurique, selon l'équation globale:



Les hypothèses que les géologues proposent pour expliquer la formation des eaux sulfureuses, c'est-à-dire contenant de l'hydrogène sulfuré en solution, sont basées exclusivement sur des réactions de décomposition de sulfures par l'eau ou par un acide.

Il nous semble qu'à côté de ce mode de formation, on soit en droit d'envisager aussi cette action hydrolysante de l'eau chaude sur le soufre, comme une des réactions susceptibles d'engendrer des eaux sulfureuses.

Si l'on veut soutenir l'hypothèse que nous venons d'énoncer, il faut, ou bien constater la présence de thiosulfate dans les eaux sulfureuses naturelles, ou bien expliquer par quel mécanisme le thiosulfate formé dans la réaction d'hydrolyse du soufre a de nouveau pu disparaître.

#### *Recherche et dosage des thiosulfates dans les eaux sulfureuses.*

Les balnéologues ont bien constaté que l'hydrogène sulfuré n'était pas la seule substance réductrice de l'iode qu'on rencontre dans les eaux naturelles et ils avaient émis l'opinion que les substances réductrices de l'iode accompagnant l'hydrogène sulfuré étaient constituées par du thiosulfate. La preuve de cette affirmation n'avait guère été faite; nous pensons pouvoir apporter cette preuve par l'identification du thiosulfate par l'ensemble des propriétés suivantes: Pouvoir réducteur vis-à-vis de l'iode, stabilité en solution neutre, pouvoir catalysant vis-à-vis du mélange azothydrate de sodium + iode, et grandeur du rapport entre le pouvoir réducteur et le pouvoir catalysant<sup>1)</sup>.

Dans une étude qui se rapporte à un certain nombre d'eaux sulfureuses, nous avons constaté en effet que ces eaux contiennent presque toutes des thiosulfates, ceci dans plusieurs cas en confirmation d'analyses antérieures<sup>2)</sup>.

Les données concernant l'hydrogène sulfuré sont toutes relevées d'après les analyses publiées, qui ont été faites sur place.

Procédés de dosage: v. la note précédente<sup>3)</sup>. Le soufre polythionique est obtenu en soustrayant du soufre thiosulfurique + polythionique le soufre thiosulfurique. Comme ces deux derniers dosages n'ont porté généralement que sur des prises de 100 cm<sup>3</sup>, leur précision n'est pas très grande, et la principale signification du chiffre

<sup>1)</sup> *Cherbuliez et Herzenstein, Helv. 17, 1582 (1934).*

<sup>2)</sup> L'un de nous (*E. Ch.*) saisit cette occasion pour exprimer ici encore toute sa reconnaissance aux Directions des Bains suisses et étrangères qui ont bien voulu lui faire parvenir des échantillons des différentes sources.

<sup>3)</sup> *Cherbuliez et Weibel, Helv. 19, 796 (1936).*

du soufre polythionique réside dans sa très grande petitesse partout où il a été déterminé.

Source	SH <sub>2</sub> cm <sup>3</sup> 0,1-n/l	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cm <sup>3</sup> 0,1-n/l.	S polythioni- que gr./l.
Piestany Tchécoslovaquie } . . .	3,2	< 0,02	0
Alvaneu } Grisons } . . . . .	1,6	0,15	0,0007 (?)
Rietbad } St. Gall } . . . . .	5,0	0,15	
Schinznach } Argovie } . . . . .	51	0,15	
Gurnigel } Berne } . . . . .	26,2	0,20	
Balmquelle } Lenk, Berne } . . . . .	40,5	0,32	0,0004
Ileana Bains d'Hercule } . . . Roumanie	4,5	0,34	0,0004
Heustrich } Berne } . . . . .	10,3	0,52	0
Regina Maria Bains d'Hercule } . . . Roumanie	33,7	1,7	0

En inspectant les chiffres de ce tableau, on constate que les rapports exigés par l'équation schématique donnée plus haut pour la transformation du soufre en hydrogène sulfuré + thiosulfate (2 SH<sub>2</sub> : 1 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'', soit rapport des pouvoirs réducteurs de l'hydrogène sulfurique et du thiosulfate 4 à 1) ne sont jamais atteints. La quantité de thiosulfate est toujours nettement inférieure à celle que l'on devrait atteindre si l'hydrogène sulfuré était dû uniquement à l'action hydrolysante de l'eau sur le soufre. On peut interpréter cette discrédance en invoquant l'hydrolyse du soufre comme facteur accessoire dans la formation des eaux sulfureuses, dont l'hydrogène sulfuré serait toujours dû en grande partie à la décomposition de sulfures; mais il y a encore une autre possibilité sur laquelle nous voulons attirer l'attention: c'est la disparition ultérieure du thiosulfate formé d'abord.

Pour expliquer la disparition du thiosulfate, on ne saurait invoquer une oxydation; d'abord les eaux sulfureuses sont exemptes d'oxygène qui oxyderait tout d'abord l'hydrogène sulfuré, ensuite on ne constate pratiquement pas de polythionates dans ces eaux, à côté du soufre thiosulfurique. Nous pensons plutôt à la réaction d'hydrolyse des thiosulfates en sulfate et sulfure:



*Hydrolyse de l'ion thiosulfurique.*

On connaît cette réaction pour les thiosulfates de métaux lourds. On sait aussi qu'elle se produit dans une certaine mesure lorsqu'on verse une solution de thiosulfate alcalin dans de l'acide en excès. Mais cette hydrolyse n'est pas considérée comme se produisant déjà en solution aqueuse diluée. — Partant de l'hypothèse que certains ions métalliques pouvaient avoir une action catalysant cette hydrolyse, nous avons fait une série d'essais avec les ions  $\text{Ca}^{..}$ ,  $\text{Ba}^{..}$ ,  $\text{Mn}^{..}$ ,  $\text{Cu}^{..}$ ,  $\text{Cd}^{..}$ , et nous avons constaté que, en solution aqueuse diluée neutre, la présence de certains de ces ions produit effectivement une hydrolyse se manifestant déjà à  $100^{\circ}$  dans l'espace de quelques jours, possédant par conséquent des vitesses tout à fait appréciables au point de vue géochimique. Nous avons constaté que l'ion  $\text{Cd}^{..}$  en particulier a une action catalysante très marquée puisqu'il suffit de mettre en suspension dans une solution de thiosulfate du carbonate de cadmium ou même du sulfure de cadmium pour que, malgré la solubilité très faible de ces deux corps (surtout du dernier), il se produise une hydrolyse marquée du thiosulfate en sulfure et sulfate après quelques jours de chauffe au bain-marie.

Nous résumerons brièvement quelques-unes de nos expériences.

a)  $10 \text{ cm}^3$  d'une solution aqueuse correspondant à  $36,8 \text{ cm}^3$  0,01-n. thiosulfate, additionnés d'un peu de chlorure de cadmium et de chlorure de baryum, sont scellés après ébullition dans le vide, et chauffés au bain-marie pendant 16 heures. Au bout de peu de temps, la précipitation du sulfure de cadmium fait jaunir le contenu de l'éprouvette. La solution refroidie sent l'hydrogène sulfuré; elle est additionnée de carbonate de cadmium pour précipiter la totalité de l'hydrogène sulfuré. Dans le précipité filtré de  $\text{CdS} + \text{CO}_2\text{Cd} + \text{SO}_4\text{Ba}$ , le sulfure est titré, puis la suspension résultant de ce titrage est acidulée, filtrée, lavée, calcinée; le résidu de  $\text{SO}_4\text{Ba}$  est digéré dans de l'acide nitrique dilué au bain-marie, filtré et calciné ( $\text{SO}_4\text{Ba}$  précipité). Le premier filtrat est titré à l'iode (thiosulfate non transformé) puis acidulé et précipité par  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  (reste du sulfate formé).

Bilan: thiosulfate retrouvé	$31,6 \text{ cm}^3$ 0,01-n.
„ disparu	$5,2 \text{ cm}^3$ 0,01-n.
formé: hydrogène sulfuré	$8,3 \text{ cm}^3$ 0,01-n. (au lieu de $10,4 \text{ cm}^3$ , pertes lors de l'ouverture du tube).
sulfate	$0,0125 \text{ gr. SO}_4\text{Ba}$ , soit
	$10,7 \text{ cm}^3 \text{ SO}_4\text{H}_2$ 0,01-n. (au lieu de $10,4 \text{ cm}^3$ ).

b) Des prises de  $10 \text{ cm}^3$  de thiosulfate 0,1-n. sont additionnées de  $1/400$  milli-mol. de  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SO}_4\text{Mn}$ ,  $\text{SO}_4\text{Cd}$ ,  $\text{SO}_4\text{Cu}$ . Les solutions sont portées à l'ébullition dans le vide pour l'élimination de l'oxygène atmosphérique, les tubes sont scellés et plongés dans un bain-marie bouillant pendant 68 heures. Après refroidissement, on ouvre en faisant aspirer une suspension de carbonate de cadmium qui précipite l'hydrogène sulfuré; on dose l'ion sulfurique formé, par précipitation au chlorure de baryum après oxydation du thiosulfate par l'iode en tétrathionate.

En présence de  $\text{Fe}^{..}$  et de  $\text{Mn}^{..}$ , traces d'hydrogène sulfuré.

En présence de  $\text{Cu}^{..}$ , l'ion cuivre est précipité intégralement sous forme de sulfure; pas d'hydrogène sulfuré supplémentaire.

En présence de  $\text{Cd}^{..}$ , on obtient  $0,9 \text{ cm}^3$  0,01-n. d'hydrogène sulfuré; non seulement l'ion  $\text{Cd}^{..}$  ajouté ( $0,5 \text{ cm}^3$  0,01-n.) se retrouve comme sulfure, mais il y a encore de l'hydro-

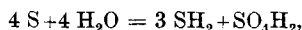
gène sulfuré en excès sur cette quantité. Sulfate trouvé: 0,0007 gr.  $\text{SO}_4\text{Ba}$  (au lieu de 0,0010 gr.).

c) Essai d'hydrolyse de thiosulfate dans une eau sulfureuse naturelle: de l'eau de la Balmquelle (riche en sulfates alcalino-terreux) est exposée à l'air jusqu'à la disparition de l'hydrogène sulfuré. La solution filtrée est additionnée de thiosulfate de manière à contenir, dans 100  $\text{cm}^3$ , 10  $\text{cm}^3$  de thiosulfate 0,01-n.  $\text{p}_\text{H} = 6,7$ . Une prise, débarrassée d'air comme plus haut, est chauffée au bain-marie pendant 8 jours.

A l'analyse, on retrouve 99% du thiosulfate, à côté de 0,2  $\text{cm}^3$  0,01-n.  $\text{SH}_2$  pour 100  $\text{cm}^3$  précipité par  $\text{CO}_3\text{Cd}$  et identifié encore par la quantité de sulfate obtenue par oxydation au brome.

L'hydrolyse de l'ion thiosulfurique se fait donc en solution aqueuse diluée aux environs de la neutralité, à 100°, avec une vitesse appréciable, grâce à l'action catalysante d'ions métalliques, tels que notamment l'ion cadmium, ou, à un moindre degré, les ions alcalino-terreux. Cette hydrolyse se fait selon l'équation (2) avec formation de quantités équimoléculaires d'hydrogène sulfuré et d'ion sulfurique.

Nous croyons avoir ainsi établi une succession de réactions (1) et (2) se passant dans des conditions et avec des vitesses telles que leur intervention dans la genèse des eaux sulfureuses naturelles puisse être considérée comme vraisemblable dans beaucoup de cas. Ces deux réactions se résument en la suivante:



dont la possibilité de réalisation à des températures inférieures à 100° ne semble pas encore avoir été démontrée<sup>1)</sup>.

*Remarque concernant le réducteur résiduel des eaux de Piestany.*

Nous avons pu montrer<sup>2)</sup> que les eaux sulfureuses de Piestany (Tchécoslovaquie) contenaient une substance réductrice de l'iode, qui, selon toute probabilité, est un dérivé du soufre, mais qui, à coup sûr, ne saurait être du thiosulfate. Ce «réducteur résiduel» a été caractérisé par son pouvoir réducteur vis-à-vis de l'iode, par son pouvoir catalysant vis-à-vis du mélange azohydrate-iode, et par sa très grande instabilité vis-à-vis de l'oxygène. Cette dernière propriété le différencie déjà très nettement du thiosulfate. — Nous avons constaté que cette substance avait aussi la propriété de réduire l'indigo, tout comme par exemple les hyposulfites ou les sulfoxydates.

Comme *Cherbuliez* et *Weibel*<sup>3)</sup> ont montré que, dans l'interaction du soufre et de l'eau aux températures allant jusqu'à 100°, il ne se formait pas de substance réduisant l'indigo en quantité

<sup>1)</sup> *F. Russel Bichowsky*, Am. Soc. **44**, 116 (1922) a montré que cette réaction réversible peut être réalisée à 250°—260° en tube scellé, à partir du soufre et de l'eau, aussi bien qu'à partir d'acide sulfurique dilué et d'hydrogène sulfuré.

<sup>2)</sup> *Helv.*, **17**, 1587 (1934).

<sup>3)</sup> Voir la note précédente, p. 801.

perceptible, l'origine du «réducteur résiduel» ne saurait guère être cherchée dans la réaction d'hydrolyse du soufre par l'eau, ceci d'autant moins que l'eau de Piestany a une teneur particulièrement faible en thiosulfate. Le problème de la nature et de la formation de ce corps demeure donc encore entier.

Genève, Lab. de Chimie org. et pharmaceutique de  
l'Université, Piestany, Lab. de la Direction des Bains.

### 100. Sexualhormone XIV<sup>1)</sup>.

#### Herstellung von Enol-Derivaten aus Ketonen der Cholesterin- und der Androstenreihe

von L. Ruzicka und Werner H. Fischer<sup>2)</sup>.

(29. V. 36.)

Die Überführung von 3-Ketoderivaten der Cholesterin- und Androstenreihe in die Enol-Ester oder andere Enol-Derivate ist von Interesse, da diese Reaktion eine erste Stufe der Umwandlung des alicyclischen Ringes A des Steringerüstes in einen phenolischen Ring vorstellt. Da bekanntlich die Gruppe der Follikelhormone im Ring A phenolische Struktur aufweist (I), so sollen diese Enol-Derivate als Zwischenprodukte für Versuche der künstlichen Herstellung der genannten Hormone ausgehend von Sterinen oder geeigneten Abbauprodukten derselben dienen.

Zur Erläuterung der zu beschreibenden Umsetzungen wollen wir uns zunächst mit der Formulierung des Ringes A begnügen.

Die ersten Versuche führten wir durch Erhitzen mit Säurechloriden im geschlossenen Rohr auf 100° aus. So wurde Cholestanon (II) mittels Acetylchlorid in das noch unbekannte 3-Chlorcholesten übergeführt, während Cholestenon (IV) bei der Behandlung mit Benzoylchlorid ein Chlorcholestadien lieferte. Man kann sich diese Umsetzungen erklären durch Annahme einer Bildung von Enol-Estern (III bzw. V,  $R = CH_3 \cdot COO$  oder  $C_6H_5 \cdot COO$ ), die durch Chlorwasserstoff in freie Carbonsäure und Enol-Chlorid (III bzw. V,  $R = Cl$ ) gespalten werden. Für die Enol-Derivate geben wir hier die jeweils denkbaren 2 Formeln an (a und b) mit verschiedener Lage der Doppelbindungen und müssen es vorläufig offen lassen, ob die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen solche Gemische oder aber eines der reinen Isomeren vorstellen.

<sup>1)</sup> XIII. Mitt. Helv. **19**, 357 (1936).

<sup>2)</sup> Dieser Autor ist identisch mit dem früher in Helv. **17**, 633 (1934) und **18**, 1483 (1935) als „W. Fischer“ bezeichneten.