Sur les Pseudothiocyanates (sénévols) de radicaux aromatiques diatomiques

Autor(en): **Billeter, O.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société des Sciences Naturelles de Neuchâtel**

Band (Jahr): **15 (1884-1886)**

PDF erstellt am: **27.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-88238

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

SUR LES

Pseudothiocyanates (sénévols) de radicaux aromatiques diatomiques [1]

PAR M. LE Dr O. BILLETER, PROF.

Rathke a démontré que le chlorure de thiocarbonyle, $CSCl_2$, agit sur les monamines primaires en les transformant en pseudothiocyanates (sénévols, dithiocarbimides) correspondants. L'auteur a entrepris, avec son assistant, M. A. Steiner, d'appliquer cette réaction aux diamines aromatiques.

Déjà en 1874, R. Lussy a publié un travail dans lequel il décrit, sous le nom de crésylène-dithiocarbimide, une substance qu'il avait obtenue par la décomposition soit de la crésylène-dithiocarbamide, soit de la crésylène-diphényl-dithiocarbamide avec de l'acide chlorhydrique et qu'il dit être une huile ayant l'odeur du phénylsénévol.

Les auteurs ont mis en présence le chlorure de thiocarbonyle et la méta-crésylène-diamine en solution dans le chloroforme. Il se forme un précipité de chlorhydrate de crésylène-diamine et la solution laisse, après évaporation, un résidu cristallin qui, purifié par

(1) Voir, pour de plus amples détails, la thèse présentée par M. A. Steiner à l'Université de Zurich. (Neuchâtel, Attinger frères, 1886.)

une nouvelle cristallisation dans l'éther de pétrole, se présente à l'état de longues aiguilles incolores, d'une odeur très faible, fusibles à 56° et qui possède la composition et tous les caractères chimiques d'une crésylène-dithiocarbimide. Ce corps s'est formé en vertu de l'équation suivante :

$$3\,C_7\,H_6\,(NH_2)_2 + 2\,CSCl_2 = C_7\,H_6\,(NCS)_2 + 2\,C_7H_6\,(NH_3\,Cl)_2$$

Le liquide huileux de Lussy avait été composé essentiellement de phénylsénévol.

Au lieu de se servir de la base libre, il est beaucoup plus avantageux d'employer la solution aqueuse et diluée de son chlorhydrate, et de la secouer avec la solution du chlorure de thiocarbonyle dans le chloroforme. Le chlorhydrate est peu à peu décomposé par l'eau ; la base, mise en liberté, passe dans le chloroforme, où elle subit la réaction indiquée, le chlorhydrate régénéré entrant de nouveau dans la solution aqueuse. A mesure que celle-ci s'acidifie, on la neutralise avec un alcali.

Les méta- et para-diamines peuvent ainsi être transformées quantitativement en pseudothiocyanates. Quant aux orthodiamines, elles ne donnent qu'un rendement très faible, 10—20 %, vu que la plus grande partie en est convertie en monothiourées :

$$R''\,(NH_2)_2 + CSCl_2 = 2\,ClH + R''\,(NH)_2\,CS.$$

Les pseudothiocyanates qui ont été ainsi obtenus sont tous solides, cristallisant à l'état d'aiguilles ou de prismes plus ou moins longs, blancs ou incolores. Ils sont facilement solubles dans les dissolvants ordinaires, surtout les ortho- et les méta-dérivés.

Les représentants suivants ont été étudiés :

m-phénylène-dithiocarbimide	p. f. 53°
m-crésylène-dithiocarbimide	p. f. 56°
p-phénylène-dithiocarbimide	p. f. 130°
o-phénylène-dithiocarbimide	p. f. 59°
o-crésylène-dithiocarbimide	p. f. 42°

Tandis que les méta- et para-dérivés se combinent avec l'ammoniaque en produisant les dithio-urées correspondantes, les ortho-dithiocarbimides donnent des monothio-urées et du thiocyanate d'ammonium.

$$oR''(NCS)_2 + 2NH_3 = oR''(NH)_2CS + CNS.NH_4$$

Ils se combinent avec l'alcool en formant des thio-uréthanes.