Sur la constitution des thiurées

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

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **21 (1892-1893)**

PDF erstellt am: **28.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-88330

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

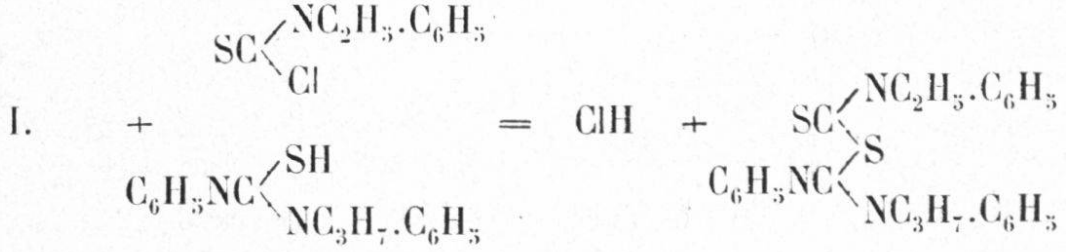
SUR LA CONSTITUTION DES THIURÉES

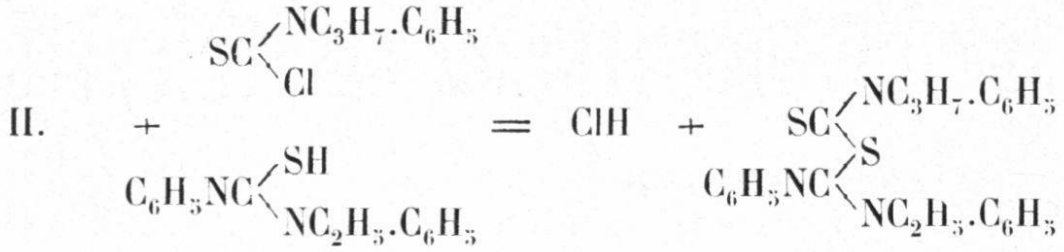
PAR O. BILLETER, PROFESSEUR

(Communication faite dans la séance du 23 mars 1893)

J'ai décrit, il y a quelques années, une série de combinaisons obtenues, en collaboration avec M. Al. Strohl, par l'action de thiurées tertiaires sur des chlorures thiocarbamiques disubstitués. Ces corps présentent la composition de dithiobiurets pentasubstitués. Cependant nous avions cru devoir leur attribuer une constitution asymétrique qui ne les faisait pas envisager comme des dérivés normaux du biuret, parce que dans des cas où nous aurions dû nous attendre à obtenir des produits identiques en partant d'ingrédients différents, il s'était formé des corps que nous devions envisager comme également différents.

Ainsi l'action du chlorure éthylphénylthiocarbamique avec la propyldiphénylthiurée fournissait un produit fusible à 165°,8, tandis que le point de fusion du corps résultant du chlorure propylphénylthiocarbamique et de l'éthyldiphénylthiurée a été trouvé à 165°. Cette différence pouvait s'expliquer en interprétant ces deux réactions de la manière suivante :





Etant donné la très petite différence observée, qui ne dépassait dans aucun cas 1°, il semblait nécessaire de corroborer les conclusions en appliquant la réaction à des ingrédients qui devaient fournir des produits présentant une différence plus accentuée. Il s'agissait de remplacer dans ce but les groupes de phényle en partie ou en totalité par des alkyles aliphatiques.

Cette nouvelle étude fut d'abord entreprise par M. Jules Gamet. Il s'y mit avec beaucoup d'ardeur et fit preuve, dans cette occasion, d'un grand talent pour des recherches scientifiques de ce genre. Malheureusement une mort prématurée vint impitoyablement mettre fin à ses travaux. Trop tard pour prévenir une catastrophe, il s'était révélé, chez cette nature en général très robuste, à l'égard de certains agents une sensibilité excessive dont il fut victime. Nous signalerons plus loin les premiers résultats de son étude.

Les recherches furent reprises et continuées par M. H. de Pury, qui obtint les résultats dont nous communiquons le résumé dans ce qui suit :

Chlorures thiocarbamiques disubstitués. — Ils s'obtiennent en secouant la solution aqueuse du chlorhydrate d'une amine secondaire avec une solution chloroformique de la quantité théorique de thiophosgène, calculée d'après l'équation :

$$CSCl_2 + ClH.NHR_2 = 2ClH + SCNR_2Cl$$

L'acide chlorhydrique formé est neutralisé à mesure en ajoutant, par petites portions, la quantité équivalente de soude caustique. Le résidu d'évaporation de la solution chloroformique représente le chlorure brut.

1. *Chlorure diméthylthiocarbamique,* $SCN(CH_3)_2Cl$. Préparé pour la première fois par J. Gamet avec le chlorhydrate de diméthylamine. Se purifie par distillation dans le vide et recristallisation dans l'éther de pétrole. Aiguilles jaunâtres fusibles à 42°.

2. *Chlorure diéthylthiocarbamique,* $SCN(C_2H_5)_2Cl$. — M. de Pury. Obtenu comme le corps précédent, avec le chlorhydrate de diéthylamine. Prismes d'un jaune pâle; point de fusion, 46°,2 à 46°,5; point d'ébullition, sous une pression de 10 mm, 108°.

3. *Chlorure dipropylthiocarbamique,* $SCN(C_3H_7)_2Cl$. — J. Gamet, avec le chlorhydrate de dipropylamine. Liquide jaunâtre; point d'ébullition, 124°,3 à 10mm de pression.

4. *Chlorure diamylthiocarbamique,* $SCN(C_5H_{11})_2Cl$. — M. de Pury, avec le chlorhydrate de diamylamine. Liquide jaunâtre, bouillant à 165-170°, sous une pression de 16 mm.

Thiurées tertiaires. — Elles s'obtiennent facilement par l'union directe de sénévols avec des amines secondaires.

1. *Diméthylphénylthiurée,* $CSH:NC_6H_5.N(CH_3)_2$.— M. de Pury. Obtenu par le phénylsénévol et la diméthylamine en solution alcoolique. Cristallise dans l'alcool en belles aiguilles incolores, fusibles à 132°-132°,5. Ce corps a déjà été décrit par M. Dixon.

2. *Diéthylphénylthiurée*, $CSH : NC_6H_5 . N(C_2H_5)_2$. — M. de Pury. Prend sans doute naissance par l'union du phénylsénévol avec la diéthylamine, mais il n'a pas pu être obtenu à l'état cristallisé.

3. *Dipropylphénylthiurée*, $CSH : NC_6H_5 . N(C_3H_7)_2$. — J. Gamet. Phénylsénévol et dipropylamine en solution alcoolique. Aiguilles incolores, point de fusion 66°.

4. *Diamylphénylthiurée*, $CSH : NC_6H_5 . N(C_5H_{11})_2$. — M. de Pury. Par le phénylsénévol et la diamylamine. Cristallise dans l'éther de pétrole en paillettes brillantes; point de fusion 72° à 72°,3.

5. *Diméthyléthylthiurée*, $CSH : NC_2H_5 . N(CH_3)_2$. — M. de Pury. Par l'éthylsénévol et la diméthylamine. Aiguilles incolores; point de fusion 37° à 37°,5.

6. *Dipropyléthylthiurée*, $CSH : NC_2H_5 . N(C_3H_7)_2$. — M. de Pury. Par l'éthylsénévol et la dipropylamine. Beaux cristaux incolores (dans l'éther de pétrole); point de fusion 34° à 34°,5.

7. *Diéthylphénylthiurée*, $CSH : NC_2H_5 . NC_2H_5 . C_6H_5$. — M. de Pury. Par l'éthylsénévol et l'éthylaniline. Beaux cristaux incolores; semblable au précédent et ayant le même point de fusion de 34° à 34°,5.

En possession de ces nouveaux corps, on disposait maintenant d'un matériel suffisant pour obtenir, par double décomposition de l'un des chlorures thiocarbamiques (nouveaux ou anciens) sur l'une des thiurées tertiaires (anciennes ou nouvelles), une seconde série de dithiobiurets pentasubstitués. Ces derniers devaient être deux à deux ou simplement métamériques ou

identiques, suivant que leur constitution était asymétrique ou symétrique.

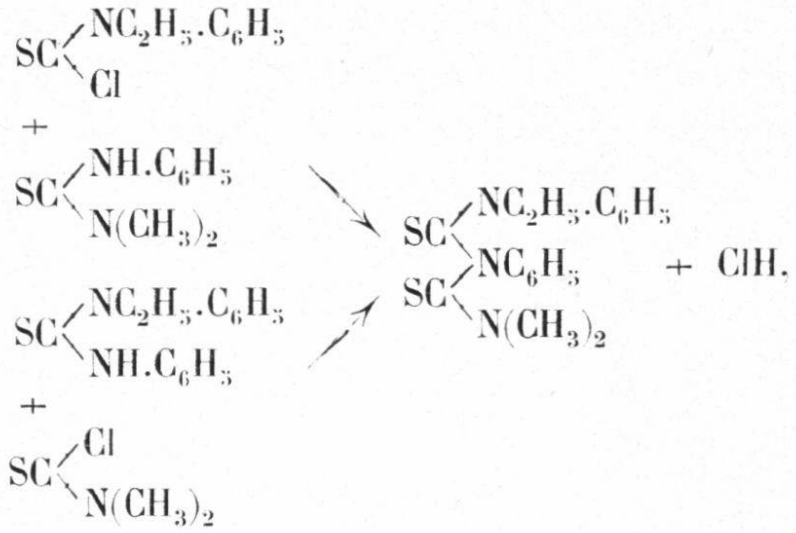
Mais pour opérer les synthèses nouvelles, il fallait commencer par chercher les conditions dans lesquelles elles se réaliseraient, celles dans lesquelles avait opéré M. Strohl étant tout à fait impropres et ne donnant, avec les corps nouveaux, aucun résultat saisissable ou seulement des rendements minimes en corps cristallisables. Malheureusement il ne fut plus donné à J. Gamet d'assister à la réussite de cette entreprise, et M. de Pury finit, seulement au bout de laborieuses recherches, par réaliser trois couples de dithiobiurets pentasubstitués.

Il fut constaté que pour réussir il faut éviter une élévation notable de la température; il se forme alors, lentement, par union directe des ingrédients, des chlorhydrates qui, décomposés en solutions alcooliques par la potasse caustique, fournissent les dithiobiurets cherchés. Ceux-ci furent purifiés par recristallisation dans l'alcool bouillant.

Dans quelques cas M. de Pury a réussi à isoler les produits d'addition en les précipitant de leur solution alcoolique par l'éther, dans lequel ils sont insolubles.

Or, contrairement à ce que nous attendions, M. de Pury constata que les dithiobiurets obtenus sont deux à deux *identiques* et non métamériques.

Il semblait en résulter que, dans ces cas, les thiurées tertiaires étaient entrées dans la réaction sous leur forme symétrique, que la substitution s'était faite à l'azote de l'urée et non au soufre, comme nous l'avions admis pour la précédente série; par exemple :



c'est-à-dire le chlorure éthylphénylthiocarbamique fournit par sa décomposition avec la diméthylphénylthiurée le même produit que celui qui résulte de l'action du chlorure diméthylthiocarbamique sur l'éthylthiocarbanilide.

Voici la description des produits de cette catégorie préparés par M. de Pury :

1. *Diméthyléthyldiphényldithiobiuret,* $C_2S_2NC_6H_5.N(CH_3)_2.NC_2H_5.C_6H_5$. — Se présente à l'état de cristaux isométriques bien développés, de couleur jaunâtre, facilement solubles dans l'alcool. Point de fusion 98°,8. M. de Pury n'a pas isolé de chlorhydrate.

2. *Diméthyldipropylphényldithiobiuret,* $C_2S_2NC_6H_5.N(CH_3)_2.N(C_3H_7)_2$. — Les ingrédients, $CSN(CH_3)_2Cl$ et $CSH.NC_6H_5.N(C_3H_7)_2$ ou bien $CSN(C_3H_7)_2Cl$ et $CSH.NC_6H_5.N(CH_3)_2$, mélangés ensemble et chauffés très légèrement, jusqu'à fusion, se réunissent avec dégagement de chaleur en formant un chlorhydrate. Celui-ci se sépare par addition d'éther à la solution alcoolique concentrée du produit de la réaction à l'état d'un précipité cristallin.

Par décomposition avec la potasse alcoolique, on en retire le biuret qui, dans les deux cas, forme de jolis cristaux presque incolores fondant à 80°,5-81°. Il est à remarquer que M. de Pury n'a pu obtenir un point de fusion constant et égal pour les corps résultant des deux couples d'ingrédients qu'après plusieurs recristallisations dans l'alcool chaud.

3. *Diméthyldiéthylphényldithiobiuret,* $C_2S_2NC_2H_5.N(CH_3)_2.NC_2H_5.C_6H_5$. — Les deux systèmes d'ingrédients, $CSN(CH_3)_2Cl$ avec $CSH.NC_2H_5.NC_2H_5.C_6H_5$ et $CSNC_2H_5.C_6H_5.Cl$ avec $CSH.NC_2H_5N(CH_3)_2$, donnent, comme pour le n° 2, un chlorhydrate facile à isoler, d'où résulte le biuret à l'état de prismes d'un jaune vif; point de fusion 113°,5-114°.

Il semblait donc que les thiurées tertiaires avaient agi, dans la série étudiée par M. de Pury, sous leur forme normale, tandis que dans les réactions étudiées par M. Strohl elles paraissaient avoir fonctionné sous la forme dite desmotropique. Si tel était le cas, la différence ne pouvait pas être attribuée aux ingrédients mis en jeu, mais devait être cherchée dans la différence des conditions d'expérience.

Je me proposai donc de répéter les expériences avec les ingrédients employés par M. Strohl, mais en évitant toute élévation de température (et en laissant de côté la base tertiaire que M. Strohl avait ajoutée pour fixer l'acide chlorhydrique dégagé pendant la réaction). Je m'attendais à obtenir ainsi des produits identiques là où précédemment avaient résulté des corps que nous avions envisagés comme métamériques.

C'est le contraire qui eut lieu. Voici en effet les résultats que je constatai.

Les ingrédients, chlorure éthylphénylthiocarbamique et propylthiocarbanilide d'une part, chlorure propylphénylthiocarbamique et éthylthiocarbanilide d'autre part, furent dissous dans le moins possible de chloroforme et la solution abandonnée à elle-même à la température ordinaire. Au bout de deux à trois jours, la première des deux solutions était en majeure partie prise en une masse cristalline, la seconde s'était épaissie considérablement. En broyant ces masses dans un mortier avec de l'éther ajouté par petites portions, les produits de la réaction se séparèrent à l'état de poudres cristallines d'un blanc jaunâtre qui, lavées à l'éther jusqu'à ce que celui-ci ne se colorât plus, représentaient les produits d'addition des ingrédients à l'état parfaitement pur. Or ces deux produits sont différents : celui résultant du premier couple d'ingrédients se dissout dans cinq parties d'alcool; en diluant cette solution avec de l'éther, il s'en sépare à l'état de petites tables rectangulaires isolées. Le second, un peu plus facilement soluble dans l'alcool, se précipite avec l'éther sous forme de petits cristaux légèrement jaunâtres, groupés en étoiles, en apparence clinorhombiques.

Ces deux corps ne possèdent pas de point de fusion déterminé, mais se décomposent sous l'influence de la chaleur. Ils abandonnent à la potasse les éléments d'une molécule d'acide chlorhydrique. On peut opérer cette décomposition quantitativement en se servant d'une solution alcoolique titrée de potasse caustique et de la phénolphtaléine comme indicateur. La solution alcoolique résultant d'une titration semblable, débarrassée par filtration du chlorure de potassium précipité, fournit, par évaporation, le dithiobiuret cherché.

Les produits résultant ainsi des deux chlorhydrates sont, comme ces derniers, différents entre eux, mais ils diffèrent de même complètement de ceux obtenus il y a quelques années, avec les mêmes ingrédients.

Le premier est à l'état de rhomboèdres très bien développés, d'un jaune pâle, facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther. Point de fusion 68°,2 à 69°.

Le second, présentant la même solubilité, n'a pas encore pu être obtenu à l'état cristallisé.

Les deux se transforment sous l'influence de la chaleur, lentement déjà à froid, en leurs isomères déjà connus.

Comment interpréter ce résultat?

C'est évidemment à ces nouveaux corps instables et dont la différence est nettement accentuée, qu'il faut attribuer la formule asymétrique. Leurs anciens isomères correspondent alors aux dithiobiurets de constitution normale et symétrique de M. de Pury. Mais alors leur différence n'a plus de raison d'être ou elle doit s'expliquer par stéréoisomérie. Leur constitution ne présentant aucun point d'appui pour une interprétation par stéréoisomérie, j'ai soumis à une nouvelle comparaison les produits de transformation des dithiobiurets asymétriques et *j'ai pu constater leur parfaite identité.*

Les observations précédentes qui les avaient fait considérer comme différents étaient donc inexactes. Ces corps ayant été obtenus autrefois dans des conditions où la réaction est beaucoup moins nette, il faut croire qu'il s'y attachait avec obstination de faibles impuretés dont on ne pouvait pas les débarrasser par recristallisation. Du reste, l'erreur commise n'est pas à regretter, puisqu'elle a été le point de dé-

part de ces nouvelles recherches dont les résultats ne manquent pas d'intérêt.

Afin de ne pas embrouiller la nomenclature, je désignerai du nom de *pseudodithiobiurets* les combinaisons nouvelles à constitution asymétrique.

Les dithiobiurets de M. Strohl se présentant ainsi comme les produits d'une décomposition intramoléculaire de pseudodithiobiurets formés primitivement, il était à supposer qu'il dût en être de même des dithiobiurets de M. de Pury.

En effet, en opérant comme il vient d'être dit avec les ingrédients qui avaient fourni à M. de Pury le premier des dithiobiurets décrits, j'obtins les résultats suivants :

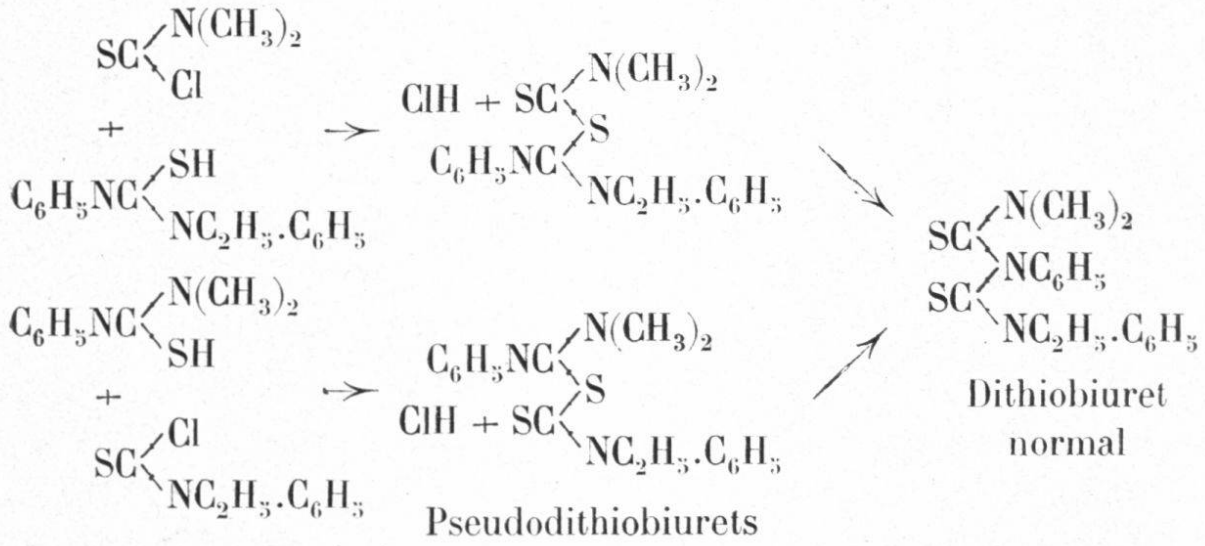
1. Le chlorure diméthylthiocarbamique et l'éthylthiocarbanilide fournissent un chlorhydrate soluble dans 15 parties d'alcool et cristallisant par addition d'éther sous forme de petits cristaux jaunâtres, en apparence orthorhombiques. En décomposant ce chlorhydrate en solution alcoolique par la quantité calculée de potasse caustique, la plus grande partie du pseudodithiobiuret mis en liberté se sépare à l'état d'un précipité blanc cristallin. En le dissolvant dans le chloroforme et le précipitant de cette solution par l'éther, on l'obtient sous forme de fines aiguilles blanches. Point de fusion 89°,8. Il exige environ 150 parties d'alcool pour se dissoudre.

2. Le chlorure éthylphénylthiocarbamique et la diméthylphénylthiocarbamide donnent un produit d'addition qui se dissout déjà dans moins de son double poids d'alcool et qui cristallise, après addition d'éther, en individus relativement grands et bien développés.

Le pseudodithiobiuret dégagé de ce chlorhydrate au moyen de la potasse caustique en solution alcoolique se précipite également en grande partie si la solution a été suffisamment concentrée. La partie qui est restée en solution se sépare presque complètement dans la glacière, sous forme de prismes jaunâtres. Solubilité dans l'alcool, environ 1 : 30. Point de fusion, 91°,2.

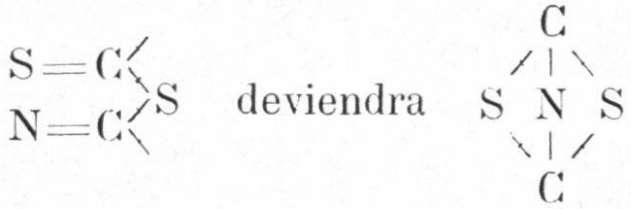
L'une et l'autre de ces deux combinaisons n'a qu'à être chauffée pendant quelque temps au bain-marie pour se convertir en le biuret normal facilement soluble de M. de Pury; point de fusion, 98°,8.

La transformation complète à partir des ingrédients, en supprimant les chlorhydrates, peut se formuler, pour ces deux derniers cas, comme suit :



En ce qui concerne le mécanisme de cette décomposition intramoléculaire, on ne peut guère admettre que l'atome de soufre qui, dans le pseudodithiobiuret, relie les deux atomes de carbone, échange l'une de ses valences contre une de celles de l'atome d'azote en double liaison avec le carbone. Il est bien plus

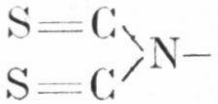
probable que les deux liaisons doubles que présente la molécule se changent en quatre liaisons simples :



Ce dernier complexe répond déjà à la condition de symétrie exigée pour expliquer l'identité des produits résultant de deux couples d'ingrédients différant par l'échange de deux radicaux hydrocarbonés.

Il est donc bien possible qu'il représente le groupement définitif des atomes de soufre dans nos dithiobiurets. Cela est d'autant plus probable que la double liaison entre carbone et soufre ne jouit pas d'une grande stabilité. Je n'en veux pour preuve que le fait qu'il n'a pas été possible jusqu'à présent d'obtenir des thiocétones à constitution normale.

Il n'est cependant point exclu que le complexe en question ne soit que l'image d'une phase intermédiaire, laquelle se change en définitive en



Cette formule prévoit d'ailleurs l'état de liaison des atomes de soufre tel que nous sommes obligés de l'admettre dans les thiurées quaternaires.

Les cas de transformation intramoléculaire que je viens d'exposer me paraissent avoir une certaine importance pour la question de la constitution des thiurées.

La composition de la thiurée est exprimée ordinairement par la formule symétrique

$$S{=}C\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$$

de laquelle on déduit alors aussi celles des thiurées substituées.

Or, on sait qu'en substituant dans la thiurée ou dans l'un de ses dérivés primaires, secondaires ou tertiaires, un radical quelconque à l'un des atomes d'hydrogène, le radical se fixe non pas à l'azote, mais au soufre, de sorte que le produit résultant se présente comme un dérivé de l'acide imidodithiocarbamique

$$HN{=}C\begin{cases}NH_2\\SH\end{cases}$$

Autrefois, on aurait conclu de faits semblables que la constitution de la thiurée et de ses produits de substitution doit être exprimée par cette dernière formule et que la formule symétrique est fausse.

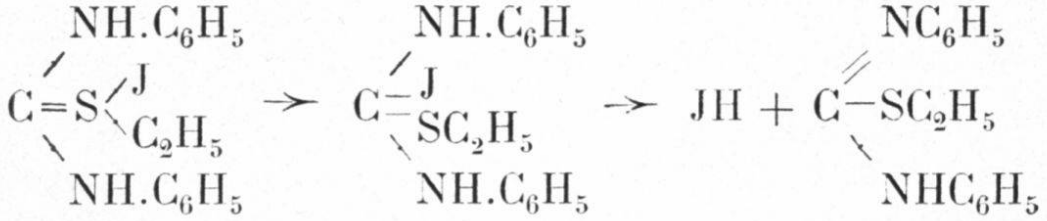
Aujourd'hui, deux hypothèses sont en présence pour interpréter ces phénomènes:

1. Claus [1], Will et d'autres estiment qu'il n'y a pas lieu de changer la formule des thiurées. Les réactions en question se passent en deux phases. La première est une union directe: les deux composants de la combinaison halogénée se fixent sur le soufre ayant passé à l'état tétratomique, par exemple:

$$C{=}S\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases} + JC_2H_5 = C{=}S\begin{cases}J\\C_2H_5\end{cases}\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases}$$

[1] *Journal für praktische Chemie*, 47, 135.

Dans la seconde, précédée, d'après Claus, d'une phase intermédiaire où l'halogène passe en combinaison directe avec le carbone, il se détache une molécule d'hydracide (J H); le soufre, redevenu diatomique, ne reste plus lié au carbone qu'avec l'une de ses valences, tandis que la valence de carbone devenue ainsi disponible se sature avec celle de l'atome d'azote mise à disposition par le départ d'un atome d'hydrogène.



Cette manière de voir est appuyée par le fait que, non seulement les sulfures des alkyles, mais aussi des combinaisons contenant sûrement du soufre en liaison double, telles que les thiurées quaternaires, forment de semblables produits d'addition.

Cela prouve seulement que les combinaisons de ce dernier genre ne sont pas incapables de subir de semblables additions; mais de là à conclure d'une réaction pareille à la présence de soufre en liaison double il y a loin.

En ce qui concerne les réactions dont il est question dans le présent travail, j'ai constaté que les chlorures thiocarbamiques secondaires peuvent, en effet, s'unir, eux aussi, aux thiurées quaternaires, mais l'union a lieu beaucoup plus lentement et imparfaitement qu'avec les thiurées tertiaires. Par contre, je n'ai pu observer aucun phénomène d'addition, aucune réaction, entre un de mes chlorures thiocarbamiques secondaires et le phénylsénévol.

Il est vrai que dans les cas qui nous occupent il s'agit du groupe SH, et je ne connais aucun exemple d'une combinaison formée par union directe d'un composé halogéné avec un sulfhydrate. Cependant, dans la réaction du mercaptan sur l'iodure d'éthyle, il faut bien admettre une première phase, instable il est vrai, d'union directe. De même, dans l'action du mercaptan sur un chlorure thiocarbamique. La réaction suivante :

$$SC\begin{cases} Cl \\ NC_2H_5.C_6H_5 \end{cases} + HS.C_2H_5 = ClH + SC\begin{cases} SC_2H_5 \\ NC_2H_5.C_6H_5 \end{cases}$$

s'accomplit à froid et bien qu'un produit d'addition n'ait pas pu être saisi, il n'y a pas de raison pour ne pas en admettre la formation passagère. Son instabilité est due sans doute à la mobilité de l'alkyle, jointe à celle bien plus grande encore de l'atome d'hydrogène du groupe SH.

Je ne désespère pas de trouver un sulfhydrate qui engendre avec un composé halogéné un produit d'union pouvant être isolé.

Si les urées tertiaires réagissent plus facilement que les urées quaternaires, la cause doit en être à l'atome d'hydrogène dont on cherche à fixer la position. Or, on ne comprend pas l'influence qu'il pourrait exercer sur la marche de la réaction, étant lié à l'azote. Dans les cas où le dédoublement succède immédiatement à l'union directe, il pourrait être censé favoriser la réaction en empêchant celle en sens inverse de se produire. Mais cette explication tombe, lorsque le produit de l'union est stable.

La seule tentative qui ait été faite, à ma connaissance, pour démontrer directement la constitution

symétrique des thiurées, est due à H. Goldschmidt [1]. Il déduit l'absence d'un groupe SH dans les thiurées du fait que ces corps n'agissent pas sur l'isocyanate de phényle ou que la réaction a lieu dans un autre sens qu'avec les mercaptans. Sans entrer ici en détail dans le raisonnement de Goldschmidt, je me borne à dire que je ne puis pas envisager sa preuve comme concluante, d'autant moins que l'interprétation qu'il donne des réactions dans lesquelles les thiurées semblent réagir sous leur forme dite tautomérique me paraît incompatible avec la formation de produits d'addition.

2. L'hypothèse qui me paraît réunir la plupart des suffrages est celle-ci : les thiurées sont des combinaisons tautomériques, c'est-à-dire qu'elles peuvent se présenter sous deux formes dites desmotropiques correspondant aux deux formules de constitution données plus haut pour la thiurée proprement dite.

Sans m'étendre ici sur la notion même de la tautomérie, encore passablement vague, je m'en tiendrai à celle de ses variantes qui me paraît la mieux accréditée, afin de préciser et de discuter l'hypothèse ci-dessus.

Les thiurées se présentent ordinairement, notamment à l'état solide, sous la forme normale, symétrique. En solution, celle-ci est encore la forme la plus stable, mais une fraction, peut-être minime, des molécules peuvent passer, par décomposition intramoléculaire, dans la forme asymétrique. Entre les deux, il se produira bientôt un état d'équilibre dynamique où les transformations dans les deux sens se

[1] *Berichte d. d. chem. Gesellschaft*, XXIII, 271.

compensent réciproquement. Un réactif, qui interviendra, s'attaquera à celle des deux modifications qui convient à sa nature et l'éliminera ainsi au fur et à mesure de sa formation, laquelle continuera naturellement jusqu'à ce que tout y ait passé, de sorte que l'effet final sera le même comme si cette modification seule avait été en présence.

C'est très bien. Seulement, quelles raisons a-t-on pour attribuer à la forme symétrique une plus grande stabilité qu'à la forme asymétrique? Je n'en vois qu'une, c'est l'identité des thiurées résultant des deux couples suivants :

$$SCNR_I + NR_{II}H_2 \quad \text{et} \quad SCNR_{II} + NH_2R_I$$

qui, avec la constitution asymétrique, devraient être formulées comme suit :

$$1)\ R_INC\begin{cases} SH \\ NHR_{II} \end{cases} \qquad 2)\ R_{II}NC\begin{cases} SH \\ NHR_I \end{cases}$$

L'objection ne me paraît pas concluante. En effet, si jamais la notion de la tautomérie se justifie, c'est dans un cas comme celui-ci; et si, comme ce sera ordinairement le cas, l'une des deux formes est plus stable que l'autre, c'est celle-là seule qui existera à l'état solide. Je n'accorderai de la valeur à cet argument que lorsqu'il sera démontré qu'il existe deux combinaisons ayant pour formules

$$R_INC\begin{cases} X \\ NHR_{II} \end{cases} \quad \text{et} \quad R_{II}NC\begin{cases} X \\ NHR_I \end{cases}$$

En attendant, je vois dans l'amour de la symétrie et dans l'analogie avec les urées la vraie raison pour la-

quelle on maintient avec tant d'obstination la constitution dite normale pour les thiurées. Pour ne pas parler de la première, quoique sa puissance sur les esprits me paraisse être très grande, la différence dans le caractère chimique des urées et des thiurées montre précisément que cette analogie n'existe pas. Théoriquement, elle n'est pas non plus à prévoir. Du fait que l'oxygène et le soufre se comportent d'une façon analogue à l'égard d'éléments positifs, il ne s'ensuit pas qu'il doive en être de même à l'égard de l'azote. Les doubles liaisons entre oxygène et carbone sont relativement très stables; celles entre soufre et carbone le sont si peu que les thioaldéhydes et les thiocétones simples sont presque inconnues; la stabilité des doubles liaisons entre azote et carbone paraît être intermédiaire. Il semble tout naturel que, trois valences d'un atome de carbone étant à répartir entre un atome d'oxygène et un atome d'azote, le premier en prenne deux, tandis que s'il s'agit de leur répartition entre un atome de soufre et un atome d'azote, ce soit celui-ci qui entre de préférence en liaison double.

On attribue à l'acide thiocyanique la formule CN.SH, tandis que la constitution de l'acide cyanique est généralement exprimée par la formule CO:NH.

Toutes ces considérations générales me paraissent être appuyées par les faits que je viens de faire connaître.

Si, comme je crois l'avoir démontré, on doit attribuer à l'hydrogène mobile, fixé directement à l'azote ou au soufre des thiurées, un rôle dans les transformations que subissent ces combinaisons, elles sont entrées en réaction sous la forme asymétrique. Elles ont donné naissance à des produits *instables* se trans-

formant très facilement en des combinaisons stables, et *ces dernières sont précisément celles qui auraient dû résulter directement si les thiurées avaient agi sous la forme symétrique.*

Si, conformément à l'hypothèse de la tautomérie, les *deux espèces* de molécules de thiurées étaient en présence, celles à constitution symétrique probablement même en plus grand nombre, on ne comprend pas pourquoi les chlorures thiocarbamiques, qui agissent pourtant facilement sur les amines primaires et secondaires, n'attaqueraient que les molécules à constitution asymétrique pour former des produits instables, alors qu'en agissant sur celles à constitution symétrique, ils auraient donné naissance directement à des produits stables.

Ces réflexions militent donc en faveur de la seule présence de molécules à constitution asymétrique, en d'autres termes, en faveur de la constitution asymétrique des thiurées.