Zeitschrift: Bulletin de la Société des Sciences Naturelles de Neuchâtel
Herausgeber: Société des Sciences Naturelles de Neuchâtel
Band: 22 (1893-1894)

Artikel: Substances employées à la préparation des dithiobiurets
Autor: [s.n.]
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-88354

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: 13.07.2025

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

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Substances employées à la préparation des dithiobiurets

Thiophosgène. Le thiophosgène dont je me suis servi a été préparé par réduction du perchlorméthylmercaptan par le chlorure stanneux, d'après la méthode suivie par MM. Billeter et Strohl (Ber. XXI, 102).

Il pourra être utile de faire remarquer que, lors de la chloruration du sulfure de carbone, il se forme directement une quantité notable de thiophosgène, qui ne peut pas être complètement séparé du tétrachlorure de carbone par distillation fractionnée. Ce mélange de thiophosgène et de tétrachlorure peut d'ailleurs être employé tel quel à la préparation des chlorures thiocarbamiques, à condition que l'on sache combien il contient de thiophosgène. On le trouve avec une approximation suffisante par la méthode suivante : une portion du mélange, pesée exactement, est additionnée d'une solution aqueuse de chlorhydrate d'aniline, et on y ajoute peu à peu, en secouant fortement, une solution d'un titre connu de soude caustique jusqu'à réaction alcaline. Trois molécules NaOH indiquent la présence d'une molécule $CSCl_2$, selon l'équation :

$$C_6H_5NH_2,HCl+CSCl_2+3NaOH=C_6H_5NCS+3ClNa+3H_2O$$

Amines secondaires. J'ai préparé la propylaniline qui m'était nécessaire par la méthode indiquée par

Hepp (Ber. X, 327) pour la préparation de la méthylaniline, c'est-à-dire par l'action du bromure de propyle sur le dérivé sodique de l'acétanilide et saponification de la propylacétanilide ainsi formée. La saponification n'est complète qu'en faisant bouillir ce corps une trentaine d'heures avec deux à trois fois la quantité théorique de potasse alcoolique. La base fut purifiée par distillation et cristallisation du chlorhydrate dans l'alcool, d'où on l'obtient en belles aiguilles incolores.

Le chlorhydrate de diméthylamine fut préparé d'après Bæyer et Caro (Ber. VII, 964 et VIII, 616) en faisant bouillir deux parties de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline avec une solution de 10 parties de soude caustique dans 90 d'eau.

La dipropylaniline, la méthylaniline et l'éthylaniline employées étaient les produits du commerce purifiés.

Chlorures thiocarbamiques bisubstitués. Ils furent signalés pour la première fois en 1886 par M. le professeur Billeter (Ber. XX, 232, 1629). Ils prennent naissance par l'action du thiophosgène sur les amines secondaires :

$$CSCl_2 + RR'NH = ClH + RR'NCSCl$$

Leur préparation se fait avantageusement dans un entonnoir à robinet. On y introduit molécules égales de thiophosgène dilué avec du chloroforme (50^{cm^3} $CHCl_3$ pour 20^g $CSCl_2$) et du chlorhydrate de la base en solution aqueuse. Puis on ajoute peu à peu, en secouant fortement, deux molécules de soude caustique d'un titre exactement connu. Pendant cette opération, on introduit à mesure des morceaux de glace dans le mélange pour empêcher une élévation

de température. La réaction est terminée quand on ne perçoit plus la couleur et l'odeur du thiophosgène, et quand le liquide aqueux est très légèrement alcalin. On laisse reposer un instant, on soutire la solution chloroformique, et on la sèche soigneusement avec du chlorure de calcium. Le chloroforme est ensuite enlevé, d'abord par distillation au bain-marie, puis par évaporation dans le vide. Le résidu huileux est purifié, suivant les cas, soit par cristallisation dans l'éther de pétrole, soit par distillation fractionnée dans le vide.

M. Billeter prépara ainsi : le *chlorure éthylphénylthiocarbamique* $C_6H_5.C_2H_5NCSCl$ et le *chlorure méthylphénylthiocarbamique* $C_6H_5.CH_3NCSCl$ (Ber. XX, 1630 et 1631).

M. Strohl obtint par la même méthode le *chlorure propylphénylthiocarbamique* $C_6H_5.C_3H_7NCSCl$ (Ber. XXI, 102), appelé par Beilstein, dans la 3me édition de son « Handbuch der organ. Chemie », *Chlorthioformylpropylanilid*.

M. Gamet et M. de Pury ont préparé par la même méthode des chlorures thiocarbamiques à radicaux aliphatiques. Leur préparation est analogue, mais demande plus de soin, vu leur extrême sensibilité à l'humidité. Les rendements sont moins satisfaisants.

Le *chlorure diméthylthiocarbamique* $(CH_3)_2NCSCl$ a été préparé par M. Gamet, purifié et analysé par M. de Pury. Recristallisé dans l'éther de pétrole, il se présente sous la forme d'aiguilles jaunâtres, très solubles dans le chloroforme, un peu moins dans la benzine et l'éther, peu dans l'éther de pétrole. Il fond à 41°,8-42°,3 et bout, par 10mm de pression, à 95-96°. Les analyses que M. de Pury en a faites ont donné

pour résultats 26,02 % de soufre (théorie 25,91) et 28,79 % de chlore (théorie 28,74).

Le *chlorure diéthylthiocarbamique* $(C_2H_5)_2NCSCl$ a été obtenu de la même manière par M. de Pury. Recristallisé dans l'éther de pétrole, il affecte la forme de prismes d'un jaune pâle, présentant les mêmes conditions de solubilité que le précédent. Il fond à 46°,2-46°,5 et bout, par 10^{mm} de pression, à 108°. Les résultats des analyses de M. de Pury sont 21,38 % de soufre (théorie 21,12) et 23,56 % de chlore (théorie 23,43).

Le *chlorure dipropylthiocarbamique* $(C_3H_7)_2NCSCl$ a été préparé par M. Gamet, purifié et analysé par M. de Pury. C'est une huile jaunâtre, qu'on purifie par distillation fractionnée dans le vide, et qui bout à 124°,2-124°,3 par 10^{mm} de pression. M. de Pury y a trouvé 17,87 % de soufre (théorie 17,83) et 19,52 % de chlore (théorie 19,78).

Sénévols et thiurées.

L'éthylsénévol employé a été celui du commerce.

Phénylsénévol. Weith et Merz (Zeitschr. f. Ch., 1869, 589) préparaient le phénylsénévol en décomposant la thiocarbanilide par l'acide chlorhydrique concentré; c'est le procédé que j'ai suivi, mais le rendement n'est bon que pour des portions pas trop considérables de thiocarbanilide, 100-200^g par exemple. En employant de plus grandes quantités, il faut chauffer trop longtemps, et une portion notable du produit se décompose en même temps en aniline, acide carbonique et hydrogène sulfuré.

La méthode indiquée par Losanitch (Ber. XXIV, 3025), qui consiste à préparer le phénylsénévol par décomposition du phényldithiocarbamate de cuivre par la chaleur, m'a donné de mauvais rendements. Elle est en outre très incommode pour une préparation en grand, étant donné le volume avec lequel il faut travailler. Des essais ayant pour but de remplacer le sel de cuivre par ceux de zinc et de plomb ont donné des résultats encore plus mauvais.

Thiocarbanilide. Hoffmann (Ann. 70, 142) préparait la thiocarbanilide en faisant cuire en solution alcoolique un mélange d'aniline et de sulfure de carbone. Weith (Ber. VI, 967) montra que la réaction est beaucoup plus rapide en ajoutant de la potasse. Il employait une molécule de potasse alcoolique pour une d'aniline. Or cette adjonction de potasse présente des inconvénients : le rendement n'est pas bon et le produit n'est pas pur. Plus on diminue la quantité de potasse, plus il faut de temps pour que la réaction soit complète, et plus aussi le rendement augmente. $^1/_{10}$ de molécule est une quantité à recommander. Là-dessus, M. Billeter constata que le sulfure de carbone et l'aniline, mélangés simplement ensemble, fournissaient de la thiocarbanilide à la température ordinaire. Des essais faits en grand m'ont montré que, si l'on n'est pas pressé, cette méthode est la plus pratique et donne un rendement presque théorique.

On mélange l'aniline avec un fort excès de sulfure de carbone (une molécule, soit deux fois la théorie) dans un flacon à parois épaisses, muni d'un long tube de dégagement, et l'on abandonne le mélange à lui-même. Au bout de quelques heures, l'hydrogène sulfuré commence à se dégager, et après

deux ou trois jours, la thiocarbanilide commence à cristalliser. La réaction est complète au bout de deux à quatre semaines, suivant la température. Inutile de dire qu'elle se fait beaucoup plus rapidement si l'on chauffe le mélange avec un réfrigérant ascendant. Le produit brut est pressé et séché à l'air; il contient un peu d'aniline, mais convient parfaitement à la préparation du phénylsénévol. Une cristallisation dans l'alcool suffit pour l'avoir pur.

Thiurées tertiaires.

La préparation des thiurées tertiaires a été indiquée par Gebhardt (Ber. XVII, 2089). On les obtient par l'action des sénévols sur les amines secondaires:

$$RNCS + R'R''NH = RNC\begin{cases} SH \\ NR'R'' \end{cases}$$

Citons celles que j'ai eues à préparer:

La *méthylthiocarbanilide* $C_6H_5NC\begin{cases} SH \\ NC_6H_5.CH_3 \end{cases}$ et l'*éthylthiocarbanilide* $C_6H_5NC\begin{cases} SH \\ NC_6H_5.C_2H_5 \end{cases}$ ont été décrites par Gebhardt (loc. cit.), et la *propylthiocarbanilide* $C_6H_5NC\begin{cases} SH \\ NC_6H_5.C_3H_7 \end{cases}$ par Billeter et Strohl (Ber. XXI, 109).

La *diméthylphénylthiurée* $C_6H_5NC\begin{cases} SH \\ N(CH_3)_2 \end{cases}$ a été préparée par M. de Pury et décrite dans l'intervalle par Dixon (Journ. of the chem. Soc. 61, 538; Ber. XXVI, 1685). Je l'ai obtenue en introduisant un cou-

rant de diméthylamine en léger excès dans une solution alcoolique de phénylsénévol. Elle cristallise en aiguilles incolores, fondant à 132-132°,5, très solubles dans l'alcool à chaud, beaucoup moins à froid, peu solubles dans l'éther, l'éther de pétrole et l'eau, très solubles dans le chloroforme et la benzine. M. de Pury y a trouvé 18,09 % de soufre (théorie 17,77).

Cette urée forme des produits d'addition avec une molécule d'azotate d'argent et une de chlorure d'or. Un dosage d'argent dans le premier a donné comme résultat à M. de Pury 30,90 % (théorie 30,86), et un d'or dans le second 40,1 % (théorie 40,5).

Dipropylphénylthiurée $C_6H_5NC\begin{cases}SH\\N(C_3H_7)_2\end{cases}$. Elle a été préparée par M. Gamet. Elle s'obtient par l'action du phénylsénévol sur la dipropylamine en solution alcoolique. Prismes fondant à 66°, présentant les mêmes conditions de solubilité que la précédente. M. de Pury en a fait un dosage de soufre, qui a donné pour résultat 13,76 % (théorie 13,55).

Cette urée forme avec une molécule d'azotate d'argent un produit d'addition, qui se présente sous la forme de beaux cristaux quadratiques incolores. Le résultat d'un dosage d'argent de M. de Pury a été 16,3 % (théorie 16,8).

Phényldiéthylthiurée $C_2H_5NC\begin{cases}SH\\NC_6H_5.C_2H_5\end{cases}$. Elle a été préparée par M. de Pury. Elle se forme en mélangeant molécules égales d'éthylsénévol et d'éthylaniline. La réaction est très lente ; on ne perçoit aucun échauffement ; il faut légèrement chauffer au bain-marie pour la mettre en train. L'urée cristallise au

bout de quelques jours d'abandon à elle-même et est purifiée par recristallisation dans l'éther de pétrole. Cristaux incolores fondant à 34-34°,5, s'altérant lentement à la lumière, très solubles dans les dissolvants organiques habituels, sauf dans l'éther de pétrole, où le corps l'est peu. Le résultat d'un dosage de soufre de M. de Pury a été 15,79 % (théorie 15,38).

Diméthyléthylthiurée $C_2H_5NC\begin{cases} SH \\ N(CH_3)_2 \end{cases}$. Ce corps se forme par l'action de l'éthylsénévol sur la diméthylamine. Il cristallise très difficilement et est très soluble dans tous les dissolvants organiques habituels; aussi sa préparation offre-t-elle certaines difficultés. M. de Pury l'a obtenue le premier en solution alcoolique et l'a purifiée par distillation dans le vide; elle distille entre 160 et 170°, par 9^{mm} de pression, en se dissociant en partie. En la soumettant à la température d'un mélange réfrigérant, on peut alors l'obtenir cristallisée, mais par la dissociation qu'elle a subie lors de sa distillation, un peu de diméthylamine s'est échappée, et elle contient mécaniquement un peu d'éthylsénévol, reconnaissable à son odeur. La présence de cette impureté explique facilement que M. de Pury ait trouvé dans le dosage de soufre qu'il a fait de ce corps un résultat un peu trop fort, à savoir 24,93 % au lieu de 24,24.

Pour la préparer, j'ai introduit un courant de diméthylamine en léger excès dans de l'éthylsénévol étendu de cinq à six fois son poids d'alcool absolu. La solution concentrée au bain-marie, puis dans le vide, il reste un sirop qui, pour cristalliser, doit être abandonné pendant un temps plus ou moins long

dans un dessiccateur à une température très basse. J'ai profité pour cela des grands froids de janvier 1894 (— 12 à — 15°). A cette température, le tout finit par se prendre en masse cristalline. Une fois quelques cristaux obtenus, on peut en préparer autant que l'on veut en introduisant un cristal, même à la température ordinaire, dans l'urée sous forme sirupeuse. Le tout se prend aussitôt en une masse cristalline qu'il suffit de presser et de sécher.

Petits cristaux incolores fondant à 39-40° (Pury indique 37-37°,5), très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, facilement solubles dans l'éther de pétrole et l'eau.

Pseudodithiobiurets et dithiobiurets pentasubstitués

Les chlorures thiocarbamiques bisubstitués s'additionnent facilement à froid aux thiurées tertiaires pour former les chlorhydrates de pseudodithiobiurets pentasubstitués. Les bases enlèvent à ces chlorhydrates leur acide chlorhydrique et mettent en liberté les pseudodithiobiurets. Ceux-ci se transforment très facilement en dithiobiurets pentasubstitués de constitution normale.

Le peu de stabilité des pseudodithiobiurets rend assez considérables les difficultés expérimentales quand on travaille avec ces corps. Toutes les opérations de préparation, cristallisation et purification de ces produits doivent être faites rapidement et en évitant soigneusement toute élévation de température.

Le procédé employé pour leur préparation a été, à part quelques modifications de détail, celui décrit par

M. Billeter dans son premier article sur ce sujet (Ber. XXVI, 1687).

Molécules égales de la thiurée bien pulvérisée et du chlorure thiocarbamique sont dissoutes dans le moins de chloroforme possible, et la solution abandonnée à elle-même pendant deux jours. Au bout de ce temps, elle s'est, suivant les cas, épaissie ou prise en masse cristalline. En la broyant avec de l'éther ajouté par petites portions, il se forme, plus ou moins facilement, une poudre cristalline blanche ou jaunâtre, qui, après lavages réitérés à l'éther, représente le chlorhydrate du pseudodithiobiuret à peu près pur. Quelques-uns de ces chlorhydrates sont solubles dans l'eau; ils sont très facilement solubles dans le chloroforme et l'alcool, et insolubles dans l'éther et l'éther de pétrole. En ajoutant de l'éther à leur solution dans le chloroforme ou l'alcool, ils cristallisent pour la plupart en formes bien définies. Ils sont peu stables et ne présentent généralement pas de points de fusion nets, mais se décomposent par la chaleur avec dégagement d'acide chlorhydrique. A l'état solide, ils perdent peu à peu une partie de cet acide chlorhydrique à la température ordinaire. L'eau suffit aussi à les décomposer partiellement: une solution aqueuse des chlorhydrates solubles dans l'eau se trouble peu à peu par dépôt des pseudodithiobiurets. Il en est de même d'une solution des chlorhydrates dans l'alcool ordinaire, quand les pseudodithiobiurets correspondants y sont peu solubles. Une solution des chlorhydrates dans l'alcool additionné d'acide chlorhydrique ou dans l'alcool absolu est par contre stable. Grâce à ce peu de stabilité, des essais de dosage du chlore par titration des chlorhydrates recristallisés m'ont donné des résultats trop faibles.

En faisant agir une base sur ces chlorhydrates, on obtient les pseudodithiobiurets. M. Billeter avait employé à cet effet la potasse alcoolique titrée, qui, ajoutée jusqu'à réaction alcaline à une solution alcoolique du chlorhydrate, servait en même temps à y doser l'acide chlorhydrique. Mais, comme la plupart des pseudodithiobiurets sont très peu solubles dans l'alcool, ils se précipitent et se trouvent mélangés au chlorure de potassium formé, insoluble lui aussi. C'est pourquoi il vaut mieux, dans ces cas-là, employer une base dont le chlorhydrate soit soluble dans l'alcool : l'aniline remplit parfaitement ces conditions. Dans les rares cas où le chlorhydrate est soluble dans l'eau, j'ai employé le carbonate de sodium.

Les pseudodithiobiurets pentasubstitués sont des corps solides, légèrement jaunâtres ou incolores, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, d'une solubilité variable dans l'éther, solubles dans la benzine, très solubles dans le chloroforme. Ce sont de faibles bases : dans l'alcool additionné d'acide chlorhydrique, ils se dissolvent en reformant des chlorhydrates. Leur constitution est prouvée par la décomposition hydrolytique suivante : en chauffant un pseudodithiobiuret avec de l'acide chlorhydrique dilué ou concentré, une partie se transforme en biuret normal; le reste se décompose en sénévol et amine secondaire, avec dégagement d'hydrogène sulfuré et d'acide carbonique. Ex. :

$$C_6H_5N:C\begin{cases} S:C\begin{cases} NC_6H_5.C_2H_5 \\ S \\ NC_6H_5.C_2H_5 \end{cases} \\ \\ \end{cases} + 2H_2O = C_6H_5NCS + SH_2 + CO_2 + 2C_6H_5NHC_2H_5$$

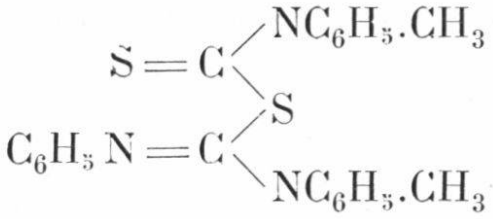
L'absence d'aniline a été constatée par les réactions colorantes habituelles (Cl_3Fe, $CaOCl_2$), la présence d'éthylaniline par la formation de nitrosamine par l'acide azoteux.

En les chauffant au-dessus de leurs points de fusion, les pseudodithiobiurets se transforment *quantitativement* dans les dithiobiurets normaux correspondants. La même transformation se produit soit en chauffant la solution alcoolique des pseudodithiobiurets à l'ébullition, soit en l'abandonnant à elle-même pendant un temps plus ou moins long à la température ordinaire.

Vu cette transformation quantitative des pseudodithiobiurets en corps déjà connus et analysés, j'aurais pu, à la rigueur, me dispenser d'en faire des analyses; j'en ai fait toutefois un certain nombre pour servir de preuves.

Les dithiobiurets normaux sont de couleur plus foncée que les pseudodithiobiurets correspondants et ont toujours un point de fusion plus élevé. Ils sont beaucoup plus stables; l'acide chlorhydrique n'agit pas sur eux dans les conditions où il décompose leurs isomères.

Diméthyltriphénylpseudodithiobiuret.



Molécules égales de chlorure méthylphénylthiocarbamique et de méthylthiocarbanilide finement pulvérisée sont dissoutes dans le moins possible de chloro-

forme, et la solution abandonnée à elle-même. Au bout de deux jours elle s'est beaucoup épaissie. En la broyant avec l'éther, le chlorhydrate se précipite sous forme visqueuse. Il faut, pour l'obtenir cristallin, ajouter à sa solution dans le chloroforme autant d'éther que c'est possible sans qu'il se précipite, et abandonner la solution quelques heures dans un endroit froid. Le chlorhydrate se sépare alors en croûte cristalline. Recristallisé par adjonction d'éther à sa solution alcoolique ou chloroformique, il se présente sous la forme d'aiguilles jaunâtres. Sa solution alcoolique se trouble peu à peu par précipitation du pseudodithiobiuret.

En ajoutant à la solution alcoolique du chlorhydrate la quantité théorique d'aniline (une molécule), le biuret se précipite. Pour l'obtenir cristallisé, il faut ajouter une certaine quantité d'alcool à sa solution dans le chloroforme. Il se présente sous la forme de plaques jaune-pâle, très peu solubles dans l'alcool et l'éther.

Quand on le chauffe, il se transforme sans fondre dans le diméthyltriphényldithiobiuret normal. En se servant, pour déterminer son point de fusion, de tubes très fins et en les plongeant dans des bains chauffés à différentes températures, j'ai pu constater une fusion partielle à 138-139°, mais il se transforme immédiatement en se solidifiant de nouveau.

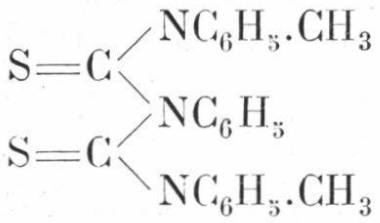
Si on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique dilué ou concentré, une partie se transforme en dithiobiuret normal, le reste se décompose en phénylsénévol, méthylaniline, acide carbonique et hydrogène sulfuré.

Dosage du soufre en tube scellé :

Matière employée	0g,2042
Sulfate de baryum obtenu .	0g,2453
Soufre déduit	16,50 %
Théorie	16,37 %

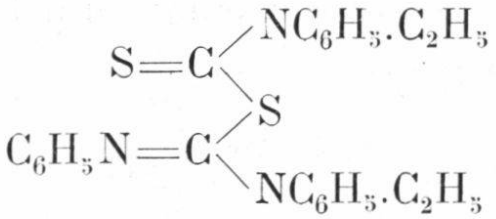
Chauffé à 140°, il se transforme, avec une très petite perte de poids (1-2 %), en diméthyltriphényldithiobiuret normal. Cette transformation s'accomplit aussi, comme c'est le cas du reste pour tous les pseudodithiobiurets pentasubstitués, en faisant bouillir sa solution alcoolique ou en l'abandonnant longtemps à elle-même à la température ordinaire.

Diméthyltriphényldithiobiuret.



Ce biuret normal, produit de la transformation du pseudodithiobiuret précédent, a été préparé, décrit et analysé par M. Strohl. Il se présente sous la forme d'aiguilles jaunes, très peu solubles dans l'alcool, fondant à 203°.

Diéthyltriphénylpseudodithiobiuret.



Le chlorhydrate se prépare d'après la méthode générale à partir du chlorure éthylphénylthiocarbami-

que et de l'éthylthiocarbanilide. Il se forme directement de gros cristaux dans la solution du mélange de chlorure et d'urée. Recristallisé par la méthode ordinaire, le chlorhydrate se présente sous la forme de petits cristaux isolés.

Le biuret se prépare et se purifie absolument comme le précédent. Ce sont des aiguilles jaune-pâle, très peu solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther, et fondant à 120°.

J'ai décrit sa décomposition par l'acide chlorhydrique. Cette décomposition se faisant d'une façon semblable pour tous les autres pseudodithiobiurets, je n'y reviendrai pas.

Dosages du soufre en tube scellé :

Matière employée . . .	*a*) 0g,2071	*b*) 0g,2109
Sulfate de baryum obtenu	0g,2276	0g,2340
Soufre déduit	15,09 %	15,24 %
Théorie	15,27 %	

Détermination du poids moléculaire. Les pseudodithiobiurets n'étant stables qu'à froid, la détermination de leurs poids moléculaires a été faite par la méthode de Raoult, d'après l'abaissement du point de congélation de leur solution dans la benzine, avec l'appareil de Beckmann [1].

La benzine employée, exempte de thiophène, avait été encore recristallisée deux fois. Le poids moléculaire se déduit de l'abaissement du point de congélation observé Δ par la formule :

$$m = 100 K \frac{g}{\Delta G}$$

où g désigne le poids du corps dissous, G le poids du

[1] Voir Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie, I, 768.

dissolvant et K une constante que Raoult indique pour la benzine comme égale à 50, en prenant la moyenne de ses observations, mais qui, calculée d'après la chaleur de fusion, doit être égale à 53. Comme on va le voir, l'emploi de ce dernier chiffre m'a donné en général de meilleurs résultats que celui du nombre 50.

La détermination des poids moléculaires des dithiobiurets normaux a été faite par la même méthode.

Poids moléculaire du diéthyltriphénylpseudodithiobiuret :

Quantité de benzine employée $G = 11^g,66$

a) Quantité de biuret dissous $g = 0^g,1767$

Abaissem^t du point de congélation observé $\Delta = 0^o,19$

Ces chiffres donnent pour le poids moléculaire :

En calculant avec la constante 50, $m = 399$

En calculant avec la constante 53, $m = 423$

b) $G = 11,66$, $g = 0,3583$, $\Delta = 0,39$

Pour $K = 50$, $m = 394$

Pour $K = 53$, $m = 418$

Calculé pour $C_{24}H_{25}S_2N_3$: $m = 419$

Chauffé au-dessus de son point de fusion, le diéthyltriphénylpseudodithiobiuret se transforme avec une perte de poids insignifiante ($^1/_2$ %) en

Diéthyltriphényldithiobiuret.

$$\begin{array}{l} S = C \left\langle \begin{array}{l} NC_6H_5.C_2H_5 \\ NC_6H_5 \\ NC_6H_5.C_2H_5 \end{array} \right. \\ S = C \end{array}$$

Ce corps a été déjà décrit par M. Strohl. Il se présente sous la forme d'aiguilles d'un jaune vif, très peu solubles dans l'alcool à froid, fondant à 158°,5.

Détermination du poids moléculaire :

a) $G = 10{,}48$, $g = 0{,}3376$, $\Delta = 0^{\circ}{,}39$
Pour $K = 50$, $m = 413$
Pour $K = 53$, $m = 438$

b) $G = 10{,}48$, $g = 0{,}5220$, $\Delta = 0^{\circ}{,}61$
Pour $K = 50$, $m = 408$
Pour $K = 53$, $m = 433$
Calculé pour $C_{24}H_{25}S_2N_3$: $m = 419$

Dipropyltriphénylpseudodithiobiuret.

$$\begin{array}{r} S = C \left\langle \begin{array}{l} NC_6H_5.C_3H_7 \\ S \\ NC_6H_5.C_3H_7 \end{array} \right. \\ C_6H_5N = C \end{array}$$

Le chlorhydrate se forme à partir du chlorure propylphénylthiocarbamique et de la propylthiocarbanilide. Il cristallise très difficilement; il faut, pour l'obtenir cristallisé, ajouter à sa solution chloroformique ou alcoolique autant d'éther que possible sans qu'il se forme de précipité, puis le mettre dans un mélange réfrigérant et frotter les parois du vase avec une baguette de verre. C'est une poudre cristalline.

Le biuret est assez facilement soluble dans l'alcool. Aussi ne se précipite-t-il pas quand on ajoute de l'aniline à la solution alcoolique du chlorhydrate. En diluant avec un peu d'eau, il se précipite sous forme d'une résine amorphe.

En mettant la solution alcoolique concentrée de celle-ci dans un mélange réfrigérant et en frottant

les parois du vase avec une baguette de verre, on l'obtient sous la forme d'une poudre cristalline, qui apparaît sous le microscope comme étant formée de petits prismes. Elle est assez soluble dans l'alcool et l'éther, mais ne cristallise pas si on laisse s'évaporer spontanément le dissolvant. Il fond à 85,5-86°.

De tous les pseudodithiobiurets que j'ai étudiés, c'est celui qui est le moins stable. Il suffit de quelques heures à sa solution pour qu'il se transforme, à la température ordinaire, en biuret normal. Cette transformation s'accomplit aussi, sans perte de poids, en le chauffant au-dessus de son point de fusion.

Dipropyltriphényldithiobiuret.

$$\begin{array}{l} S{=}C \left\langle \begin{array}{l} NC_6H_5.C_3H_7 \\ NC_6H_5 \end{array} \right. \\ S{=}C \left\langle \begin{array}{l} NC_6H_5 \\ NC_6H_5.C_3H_7 \end{array} \right. \end{array}$$

Il a déjà été décrit par M. Strohl. Ce sont des aiguilles jaunes, très peu solubles dans l'alcool à froid, fondant à 153°,7.

Nous avons maintenant à parler des pseudodithiobiurets mixtes, c'est-à-dire qui contiennent des radicaux différents des deux côtés de la molécule. D'après ce que j'ai exposé plus haut, ces combinaisons seront goupées par paires d'isomères. Nous appelons α ceux où c'est le plus petit des deux groupes NRR′ qui est fixé à l'atome de carbone qui porte le soufre en double liaison, et β ceux où c'est le plus grand.

α - Méthyléthyltriphénylpseudodithiobiuret.

$$\begin{array}{r} S = C \left\langle \begin{array}{l} NC_6H_5.CH_3 \\ S \\ NC_6H_5.C_2H_5 \end{array} \right. \\ C_6H_5N = C \end{array}$$

Le chlorhydrate se forme selon la méthode générale par union directe du chlorure méthylphénylthiocarbamique et de l'éthylthiocarbanilide. Il cristallise directement dans la solution. Recristallisé, il se présente sous la forme de petits prismes réunis en faisceaux.

La préparation et la recristallisation du biuret sont en tous points semblables à celles du diéthyltriphénylpseudodithiobiuret.

Larges aiguilles plates, jaunâtres, d'un bel éclat, fondant à 118-119°, très peu solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther.

Dosage du soufre en tube scellé:

Matière employée	0g,2303
Sulfate de baryum obtenu .	0g,2676
Soufre déduit	16,00 %
Théorie	15,80 %

β - Méthyléthyltriphénylpseudodithiobiuret.

$$\begin{array}{r} S = C \left\langle \begin{array}{l} NC_6H_5.C_2H_5 \\ S \\ NC_6H_5.CH_3 \end{array} \right. \\ C_6H_5N = C \end{array}$$

Le chlorhydrate s'obtient par addition du chlorure éthylphénylthiocarbamique à la méthylthiocarbanilide. La solution, broyée avec de l'éther, fournit assez dif-

ficilement le chlorhydrate sous la forme d'une poudre cristalline. Recristallisé, il se présente en petites plaques.

La préparation et la recristallisation du biuret se font comme celles du biuret α.

Poudre cristalline fondant à 136-136°,5, très peu soluble dans l'alcool et l'éther.

Dosage de l'azote par la méthode de Dumas :

Matière employée . .	0g,2250
Azote obtenu. . . .	21 cm3,0
Température. . . .	18°
Pression barométrique	730 mm
d'où azote en poids .	0g,023279, soit 10,35 %
Théorie	10,37 %

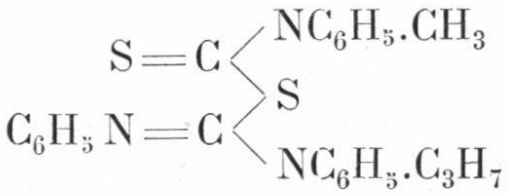
Les deux méthyléthyltriphénylpseudodithiobiurets, chauffés au-dessus de leurs points de fusion, se transforment sans changement de poids en

Méthyléthyltriphényldithiobiuret.

$$\begin{array}{l} S{=}C \left\langle \begin{array}{l} NC_6H_5.CH_3 \\ NC_6H_5 \end{array} \right. \\ S{=}C \left\langle \begin{array}{l} NC_6H_5 \\ NC_6H_5.C_2H_5 \end{array} \right. \end{array}$$

M. Strohl, qui a préparé le premier ce biuret, croyait qu'il existait sous deux formes, l'une fondant à 157°,5, et l'autre à 156°,5. J'ai, par contre, obtenu, à partir des deux pseudodithiobiurets, un seul et même dithiobiuret normal, fondant à 158,5-159°. C'est un corps formé de petites plaques jaunes, peu soluble dans l'alcool comme les autres.

α-Méthylpropyltriphénylpseudodithiobiuret.



Le chlorhydrate s'obtient par union du chlorure méthylphénylthiocarbamique avec la propylthiocarbanilide. En broyant la solution chloroformique avec l'éther, il se sépare sous forme d'une poudre cristalline. Recristallisé, il se présente sous la forme d'aiguilles groupées en étoiles.

Le biuret est préparé et recristallisé de la même façon que les précédents. En ajoutant de l'aniline à la solution alcoolique du chlorhydrate, il se forme un précipité blanc volumineux. Recristallisé, il se présente sous la forme de petites écailles d'un vif éclat soyeux, très peu solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther, et fondant à 122,5-123°.

Analyse élémentaire :

Kopfer (Zeitschr. f. anal. Ch., XVII, 28 et 36) a montré que les oxydes de l'azote sont aussi bien retenus que ceux du soufre par le peroxyde de plomb. Les analyses de mes biurets ont été faites par la méthode habituelle de combustion dans une nacelle, dans un tube à combustion ordinaire à oxyde de cuivre, dont l'extrémité était occupée non par une spirale de cuivre, mais par une couche de 5-6^{cm} de peroxyde de plomb et chauffée à part pendant l'opération à 180-200°. Le même tube peut servir à une douzaine de combustions successives.

Matière employée	0g,2133
Eau obtenue	0g,1201
Hydrogène déduit	6,25 %
Théorie	5,97 %
Acide carbonique obtenu . .	0g,5375
Carbone déduit	68,72 %
Théorie	68,74 %

β-Méthylpropyltriphénylpseudodithiobiuret.

$$\begin{array}{r} S=C \left\langle \begin{array}{l} NC_6H_5.C_3H_7 \\ S \\ NC_6H_5.CH_3 \end{array} \right. \\ C_6H_5N=C \end{array}$$

Le chlorhydrate s'obtient par l'union du chlorure propylphénylthiocarbamique avec la méthylthiocarbanilide. La solution chloroformique, broyée avec de l'éther, fournit difficilement une poudre cristalline. Recristallisé, le chlorhydrate se présente sous la forme de petites aiguilles groupées en étoiles.

En ajoutant de l'aniline à la solution alcoolique du chlorhydrate, le biuret cristallise peu à peu, plus complètement en diluant l'alcool avec un peu d'eau. Pour le recristalliser, il faut ajouter de l'alcool un peu étendu à sa solution dans le chloroforme.

Il forme de jolis petits cristaux (plaques et prismes groupés en étoiles) légèrement jaunâtres, fondant à 119,5-120°. Ce biuret est un peu plus soluble que son isomère dans l'alcool, et soluble aussi, quoique peu, dans l'éther.

Les deux méthylpropyltriphénylpseudodithiobiurets, chauffés au-dessus de leurs points de fusion, se transforment sans changement de poids dans le même

Méthylpropyltriphényldithiobiuret.

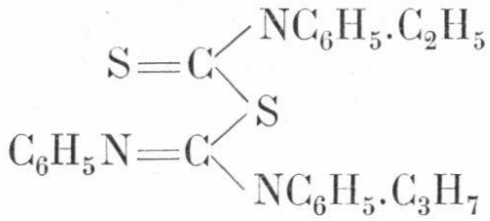
$$\begin{array}{l} S{=}C\begin{cases} NC_6H_5.CH_3 \\ NC_6H_5 \end{cases} \\ S{=}C\begin{cases} NC_6H_5 \\ NC_6H_5.C_3H_7 \end{cases} \end{array}$$

Ce sont de jolis cristaux jaune-vif, très peu solubles dans l'alcool à froid, fondant à 125,5-126°.

Ce corps a déjà été décrit par M. Strohl, qui en avait trouvé deux modifications, fondant l'une à 110°, l'autre à 111°. Cette grande différence entre les points de fusion trouvés par lui et celui du produit que j'ai obtenu est particulièrement frappante; elle m'a donné, je le crois, l'explication de l'écart d'un degré qu'avait trouvé M. Strohl dans les points de fusion de ses biurets mixtes. Avec la permission de celui-ci, je recourus aux substances qu'il avait préparées et qui se trouvent encore dans notre laboratoire. Je déterminai les points de fusion des deux modifications du méthylpropyltriphényldithiobiuret, qui fondaient, il y a sept ans, à 110 et 111°, et je trouvai comme résultat un point de fusion identique de 125°. Après une seule recristallisation, ils indiquèrent l'un et l'autre exactement le point de fusion de mes produits, soit 125,5-126°. L'explication de ce fait remarquable n'est pas difficile à fournir. M. Strohl, après une cristallisation dans l'alcool bouillant, avait purifié ses corps par recristallisations successives à froid en ajoutant de l'alcool ou de l'éther à leur solution dans le chloroforme. Il devait y rester comme impureté un peu des pseudodithiobiurets, dont il ne pouvait soupçonner l'existence, et qui, moins solubles dans l'acool

que les biurets normaux, se retrouvaient à chaque cristallisation. Depuis sept ans que ces substances ont été préparées, les pseudodithiobiurets se sont transformés peu à peu en biurets normaux, et leurs points de fusion ont monté d'eux-mêmes. Les pseudodithiobiurets étant isomères avec les biurets normaux, cette impureté ne pouvait pas influer sur l'exactitude des résultats d'analyse. Elle nous explique aussi pourquoi M. Strohl a rencontré des difficultés dans la cristallisation du méthylpropyltriphényldithiobiuret.

α-Ethylpropyltriphénylpseudodithiobiuret.



Le chlorhydrate, déjà préparé et décrit par M. Billeter, se forme par union du chlorure éthylphénylthiocarbamique avec la propylthiocarbanilide. Il se présente sous la forme de cristaux isolés.

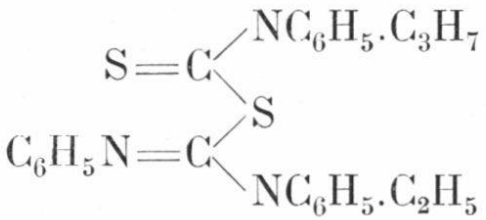
M. Billeter avait séparé le biuret au moyen de la potasse alcoolique. Ici aussi j'ai employé l'aniline. A ma grande surprise, ce ne furent pas les rhomboèdres décrits par M. Billeter et fondant à 68°,2-69° qui cristallisèrent alors, mais des plaques d'un jaune pâle, qui, purifiées, fondent à 89°,5-90°. Ce corps se recristallise par adjonction d'alcool étendu à sa solution dans le chloroforme; il est peu soluble dans l'alcool, mais soluble dans l'éther et se sépare par évaporation de ce dissolvant sous la même forme cristalline. J'essayai alors d'obtenir les rhomboèdres en décomposant le

chlorhydrate par la potasse alcoolique, mais j'obtins aussi le corps décrit ci-dessus. Sa transformation quantitative dans le biuret normal et deux dosages de soufre montrent que c'est bien là le corps cherché; les rhomboèdres doivent le contenir à l'état impur.

Dosages du soufre en tube scellé :

Matière employée	*a*) 0g,2222	*b*) 0g,2157
Sulfate de baryum obtenu	0g,2432	0g,2310
Soufre déduit	15,03 %	14,71 %
Théorie	14,78 %	

β-Ethylpropyltriphénylpseudodithiobiuret.



Le chlorhydrate, déjà décrit par M. Billeter, s'obtient par l'union du chlorure propylphénylthiocarbamique avec l'éthylthiocarbanilide. Recristallisé, il se présente sous la forme d'aiguilles groupées en étoiles.

M. Billeter a obtenu le biuret sous forme d'une résine; c'est ainsi qu'il se sépare en effet par évaporation de toutes ses solutions, et ce n'est qu'à grand'peine que je suis parvenu à l'obtenir cristallisé. En ajoutant de l'aniline à la solution alcoolique du chlorhydrate étendue d'un peu d'eau, il se sépare une résine assez consistante. Il faut la redissoudre dans le moins de chloroforme possible, y ajouter de l'alcool et quelques gouttes d'eau, mettre la solution dans de la glace ou mieux dans un mélange réfrigé-

rant, et frotter fortement les parois du vase avec une baguette de verre.

C'est une poudre cristalline, qui apparaît sous le microscope comme formée de petites plaques d'un jaune pâle, assez solubles dans l'alcool et l'éther. Point de fusion : 76-76°,4.

Dosage de l'azote par la méthode de Dumas :

Matière employée . .	0g,2122
Azote obtenu	18cm³,8
Température	18°
Pression barométrique	729mm,
d'où azote en poids . .	0g,020812, soit 9,81 %
Théorie	9,70 %

Chauffés au-dessus de leurs points de fusion, les deux éthylpropyltriphénylpseudodithiobiurets se transforment sans changement de poids en

Ethylpropyltriphényldithiobiuret.

$$\begin{array}{l} S{=}C \left\langle \begin{array}{l} NC_6H_5.C_2H_5 \\ NC_6H_5 \\ NC_6H_5.C_3H_7 \end{array} \right. \\ S{=}C \end{array}$$

Ce corps, déjà décrit par M. Strohl, qui l'avait obtenu sous deux modifications fondant l'une à 165°, l'autre à 165°,8, se présente sous la forme de belles aiguilles jaune-vif, fondant à 165°,8, très peu solubles dans l'alcool froid.

Conformément à la théorie, il n'existe donc qu'un biuret normal pour chaque paire de pseudodithiobiurets mixtes.

Les biurets que je vais maintenant décrire sont ceux dans la composition desquels entrent des amines aliphatiques.

α-Diméthyléthyldiphénylpseudodithiobiuret.

$$C_6H_5N{=}C\begin{cases} S{=}C\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ S \end{cases} \\ NC_6H_5.C_2H_5 \end{cases}$$

Le chlorhydrate s'obtient par la méthode générale, à partir du chlorure diméthylthiocarbamique et de l'éthylthiocarbanilide. Il a déjà été décrit par M. Billeter; ce sont de petits cristaux, en apparence orthorhombiques.

M. Billeter a isolé le biuret par la potasse alcoolique. J'ai obtenu le même corps en ajoutant la quantité théorique d'aniline à la solution alcoolique du chlorhydrate et en le recristallisant par adjonction d'alcool à la solution du biuret dans le chloroforme. Après quelques recristallisations, il a présenté le point de fusion constant de 91°,6-92° (M. Billeter avait trouvé 89°,8). Ce sont de fines aiguilles incolores, solubles dans environ 150 parties d'alcool, assez peu solubles dans l'éther, très peu dans l'éther de pétrole.

Analyse élémentaire :

Matière employée	0g,2390
Eau obtenue	0g,1342
Hydrogène déduit	6,24 %
Théorie	6,12 %
Acide carbonique obtenu	0g,5500
Carbone déduit	62,76 %
Théorie	62,97 %

β-Diméthyléthyldiphénylpseudodithiobiuret.

$$\begin{array}{r} S=C \left\langle \begin{array}{l} NC_6H_5.C_2H_5 \\ S \\ N(CH_3)_2 \end{array} \right. \\ C_6H_5N=C \end{array}$$

Le chlorhydrate s'obtient par l'action du chlorure éthylphénylthiocarbamique sur la diméthylphénylthiurée. Il a déjà été décrit par M. Billeter; ce sont des cristaux relativement grands et bien développés.

M. Billeter a isolé le biuret par la potasse alcoolique. Je l'ai obtenu en ajoutant de l'aniline à la solution alcoolique du chlorhydrate étendue d'eau, et en le recristallisant par adjonction d'alcool étendu ou d'éther de pétrole à sa solution dans le chloroforme. Ce sont des aiguilles ou prismes jaunâtres. Il est soluble dans environ 30 parties d'alcool, assez soluble dans l'éther, très peu dans l'éther de pétrole. Après quelques recristallisations, son point de fusion est constant à 95° (M. Billeter indique 91°,2).

Chauffés au-dessus de leurs points de fusion, les deux diméthyléthyldiphénylpseudodithiobiurets se transforment sans changement de poids dans le

Diméthyléthyldiphényldithiobiuret.

$$\begin{array}{r} S=C \left\langle \begin{array}{l} N(CH_3)_2 \\ NC_6H_5 \\ NC_6H_5.C_2H_5 \end{array} \right. \\ S=C \end{array}$$

Ce corps avait déjà été préparé par M. de Pury. Il se présente sous la forme de cristaux isométriques

bien développés, de couleur jaunâtre, facilement solubles dans l'alcool et l'éther, très peu solubles dans l'éther de pétrole, et fondant à 98°,8.

Les analyses qu'en a faites M. de Pury ont donné les résultats suivants :

a) Biuret obtenu par

$$(CH_3)_2NCSCl + CS\begin{cases} NH\,C_6H_5 \\ NC_6H_5.C_2H_5 \end{cases}$$

Soufre :	Trouvé . . .	18,70 %, 18,82 %
	Théorie . . .	18,66 %
Azote :	Trouvé . . .	12,24 %, 12,39 %
	Théorie . . .	12,24 %

b) Biuret obtenu par

$$C_6H_5.C_2H_5NCSCl + CS\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ NH\,C_6H_5 \end{cases}$$

Carbone :	Trouvé . . .	62,46 %
	Théorie . . .	62,97 %
Hydrogène :	Trouvé . . .	6,44 %
	Théorie . . .	6,12 %
Soufre :	Trouvé . . .	18,66 %, 18,85 %
	Théorie . . .	18,66 %
Azote :	Trouvé . . .	12,35 %, 12,29 %
	Théorie . . .	12,24 %

α-Diméthyldipropylphénylpseudodithiobiuret.

$$\begin{array}{r} S=C\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ S \end{cases} \\ C_6H_5N=C\begin{cases} \\ N(C_3H_7)_2 \end{cases} \end{array}$$

Le chlorhydrate se forme par l'union du chlorure diméthylthiocarbamique avec la dipropylphénylthiu-

rée. Je n'ai pas pu l'obtenir cristallisé: en broyant avec de l'éther sa solution dans le chloroforme, on l'obtient sous la forme d'une huile épaisse. Comme il est soluble dans l'eau, j'ai isolé le biuret de la manière suivante :

On introduit la solution chloroformique du chlorhydrate dans un entonnoir à robinet, puis on y ajoute de l'éther et de l'eau. En secouant le mélange, le chloroforme passe dans la solution éthérée, et le chlorhydrate dans la solution aqueuse. En ajoutant à celle-ci du carbonate de sodium jusqu'à réaction alcaline, le biuret se précipite sous la forme d'une huile jaunâtre. En l'extrayant par l'éther et en évaporant la solution dans le vide, il reste une huile qui, broyée avec l'alcool, fournit le biuret cherché sous la forme d'une poudre jaunâtre. Pour le recristalliser, il faut le dissoudre dans un peu de chloroforme, ajouter de l'éther de pétrole et refroidir dans un mélange réfrigérant. Le biuret se sépare peu à peu sous la forme d'une poudre cristalline presque incolore, facilement soluble dans l'éther, peu dans l'alcool et l'éther de pétrole, et fondant à 64,6-65°.

Dosage de l'azote d'après Dumas :

Matière employée . .	$0^{g},2181$
Azote obtenu	$25^{cm^3},2$
Température	18°
Pression barométrique	732^{mm}
d'où azote en poids. .	$0^{g},028014$, soit 12,85 %
Théorie.	13,00 %

β-Diméthyldipropylphénylpseudodithiobiuret.

$$\begin{array}{r} S = C \left\langle \begin{array}{l} N(C_3H_7)_2 \\ S \\ N(CH_3)_2 \end{array} \right. \\ C_6H_5N = C \end{array}$$

Le chlorhydrate se forme par union du chlorure dipropylthiocarbamique avec la diméthylphénylthiurée. Il se sépare très facilement sous la forme d'une poudre cristalline incolore, formée de très petites aiguilles, en ajoutant de l'éther à sa solution dans le chloroforme. M. de Pury l'avait déjà préparé, mais l'avait pris pour un chlorhydrate du biuret normal. Il en avait fait deux dosages de chlore, qui lui avaient donné comme résultats 9,88 % et 9,68 % (théorie 9,88 %). Il est peu soluble dans l'eau, facilement dans l'alcool.

Pour isoler le biuret, il faut dissoudre le chlorhydrate dans le moins d'alcool possible, ajouter beaucoup d'eau, puis du carbonate de sodium jusqu'à réaction alcaline. Il se précipite une huile qui est extraite par l'éther; en évaporant la solution éthérée dans le vide, il reste un résidu cristallin ou huileux. Pour obtenir le biuret pur, il faut redissoudre ce résidu dans l'éther de pétrole et concentrer la solution dans le vide. Le biuret se sépare sous la forme de plaques jaunâtres, facilement solubles dans l'éther et l'alcool, moins dans l'éther de pétrole. Il fond à 48°,6-48°,8.

Chauffés au-dessus de leurs points de fusion, les deux diméthyldipropylphénylpseudodithiobiurets se transforment sans changement de poids dans le

Diméthyldipropylphényldithiobiuret.

$$S=C\begin{cases}N(CH_3)_2\\NC_6H_5\end{cases}$$
$$S=C\begin{cases}NC_6H_5\\N(C_3H_7)_2\end{cases}$$

Ce corps a déjà été préparé par M. de Pury. Il se présente sous la forme de jolis prismes presque incolores, facilement solubles dans l'alcool, moins dans l'éther et l'éther de pétrole, et fondant à 80°,5-81°.

Les analyses qu'en a faites M. de Pury ont donné les résultats suivants :

a) Biuret obtenu par $(CH_3)_2NCSCl + CS\begin{cases}NHC_6H_5\\N(C_3H_7)_2\end{cases}$

Soufre :	Trouvé	20,05 %, 20,20 %
	Théorie.	19,81 %
Azote :	Trouvé	13,54 %, 13,31 %
	Théorie.	13,00 %

b) Biuret obtenu par $(C_3H_7)_2NCSCl + CS\begin{cases}NHC_6H_5\\N(CH_3)_2\end{cases}$

Soufre :	Trouvé	19,70 %, 19,67 %
	Théorie.	19,81 %
Azote :	Trouvé	13,43 %, 13,34 %
	Théorie.	13,00 %

α-Diméthylphényldiéthylpseudodithiobiuret.

$$S=C\begin{cases}N(CH_3)_2\\S\end{cases}$$
$$C_2H_5N=C\begin{cases}S\\NC_6H_5.C_2H_5\end{cases}$$

Le chlorhydrate se forme par l'union du chlorure diméthylthiocarbamique avec la phényldiéthylthiurée.

Il se comporte absolument comme celui de l'α-diméthyldipropylphénylpseudodithiobiuret et n'a, comme lui, pas pu être obtenu à l'état cristallisé. Je l'ai fait passer de la même façon en solution aqueuse. En ajoutant à cette solution du carbonate de sodium jusqu'à réaction alcaline, il se précipite une huile, qui, en secouant fortement, se prend en une poudre cristalline. Recristallisé par concentration dans le vide de sa solution dans l'éther de pétrole, le biuret se présente sous la forme de beaux prismes allongés incolores, qui s'altèrent peu à peu à la lumière et doivent être conservés dans l'obscurité. Il est facilement soluble dans l'éther, moins dans l'alcool et l'éther de pétrole, et fond à 66°,5-67°.

Détermination du poids moléculaire en solution dans la benzine, d'après Raoult-Beckmann :

a) Quantité de benzine employée : $G = 11^g,39$
Quantité de biuret dissous : $g = 0^g,2242$
Abaissem^t du point de congélation observé : $\Delta = 0^o,35$

Ces chiffres donnent pour le poids moléculaire :

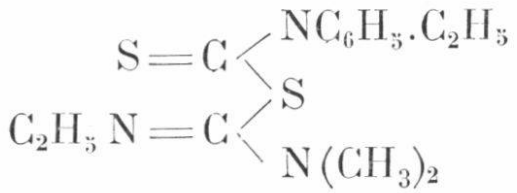
En calculant avec la constante 50, $m = 281$
En calculant avec la constante 53, $m = 298$

b) $G = 11,39$, $g = 0,4767$, $\Delta = 0,75$
Pour $K = 50$, $m = 279$
Pour $K = 53$, $m = 296$
Calculé pour $C_{14}H_{21}S_2N_3$: $m = 295$

Il est à remarquer qu'en décomposant par l'acide chlorhydrique ce pseudodithiobiuret et son isomère dont la description suit, on n'obtient pas de l'éthylsénévol, mais que la décomposition est complète en amines, hydrogène sulfuré et acide carbonique. Cette

exception apparente à la règle de la décomposition des pseudodithiobiurets que j'ai énoncée s'explique facilement par le peu de stabilité des sénévols gras vis-à-vis des acides. L'éthylsénévol à l'état naissant se décompose sous l'influence de l'acide chlorhydrique en éthylamine, hydrogène sulfuré et acide carbonique.

β-Diméthylphényldiéthylpseudodithiobiuret.



Le chlorhydrate s'obtient par l'action du chlorure éthylphénylthiocarbamique sur la diméthyléthylthiurée. Il se sépare sous la forme d'une poudre cristalline en broyant avec de l'éther sa solution chloroformique. Recristallisé, c'est une poudre cristalline formée de petits rhomboèdres (ou losanges) solubles dans l'eau. En ajoutant du carbonate de sodium à la solution aqueuse, il se précipite une huile qui est extraite par l'éther de pétrole; par évaporation de celui-ci dans le vide, le biuret reste sous forme de cristaux. Ils sont redissous dans l'éther de pétrole, et le biuret cristallise par concentration dans le vide ou refroidissement dans un mélange réfrigérant de cette solution, sous la forme de plaques rhombiques d'un jaune pâle, sensibles à la lumière comme le biuret isomère. Ce biuret est facilement soluble dans l'alcool et l'éther, un peu moins dans l'éther de pétrole, et fond à 42°,8-43°.

Dosage du soufre en tube scellé :

Matière employée	0g,2469
Sulfate de baryum obtenu	0g,3919
Soufre déduit	21,80 %
Théorie	21,69 %

Chauffés au-dessus de leurs points de fusion, les deux diméthylphényldiéthylpseudodithiobiurets se transforment sans changement de poids dans le

Diméthylphényldiéthyldithiobiuret.

$$\begin{array}{l} S{=}C\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ NC_2H_5 \end{cases} \\ S{=}C\begin{cases} NC_6H_5.C_2H_5 \end{cases} \end{array}$$

Ce corps a déjà été préparé par M. de Pury. Il se présente sous la forme de belles aiguilles incolores ou légèrement jaunâtres, ayant tout à fait l'aspect du salpêtre. M. Billeter l'a décrit par erreur comme jaune-vif dans sa dernière publication. Il fond à 113°,5-114°.

Les analyses qu'en a faites M. de Pury ont donné les résultats suivants :

a) Biuret obtenu par $(CH_3)_2NCSCl + CS\begin{cases} NC_6H_5.C_2H_5 \\ NHC_2H_5 \end{cases}$

Soufre :	Trouvé	21,72 %
	Théorie	21,69 %

b) Biuret obtenu par $C_6H_5.C_2H_5NCSCl + CS\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ NHC_2H_5 \end{cases}$

Soufre :	Trouvé	21,68 %
	Théorie	21,69 %

Azote : Trouvé . . . . . 14,24 %
Théorie . . . . . 14,24 %

J'en ai déterminé le poids moléculaire en solution dans la benzine, d'après Raoult-Beckmann.

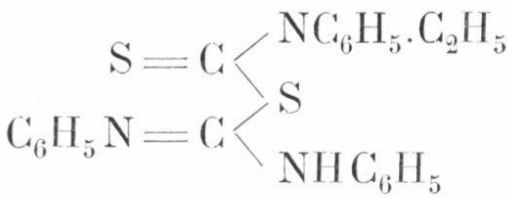
a) Quantité de benzine employée : G = 11g,29
Quantité de biuret dissous : g = 0g,2036
Abaissemt du point de congélation observé : $\Delta = 0^{o},33$

Ces chiffres donnent pour le poids moléculaire :

En calculant avec la constante 50, m = 273
En calculant avec la constante 53, m = 290
b) G = 11,29, g = 0,4510, $\Delta = 0^{o},69$
Pour K = 50, m = 289
Pour K = 53, m = 307
Calculé pour $C_{14}H_{21}S_2N_3$: m = 295

Pseudodithiobiuret tétrasubstitué.

Ethyltriphénylpseudodithiobiuret. (β)



Le chlorure éthylphénylthiocarbamique se combine avec la thiocarbanilide absolument dans les mêmes conditions et de la même manière qu'avec les thiurées tertiaires. La thiocarbanilide étant moins soluble que celles-ci dans le chloroforme, il faut employer une quantité de ce dissolvant égale environ au triple

du poids du mélange de chlorure et de thiurée. Au bout de deux jours la solution est concentrée par évaporation dans le vide, et broyée avec de l'éther. Le chlorhydrate se sépare difficilement sous la forme d'une poudre jaune cristalline, qui, à l'air, redevient rapidement visqueuse lorsque le corps n'est pas pur. Recristallisé par adjonction d'éther à sa solution dans l'alcool ou le chloroforme, le chlorhydrate se présente sous la forme de petits rhomboèdres.

En ajoutant la quantité théorique d'aniline à la solution alcoolique du chlorhydrate étendue d'un peu d'eau, le biuret se précipite cristallin. En le recristallisant par adjonction d'alcool étendu ou d'éther de pétrole à sa solution chloroformique, on l'obtient sous la forme d'aiguilles légèrement jaunâtres, peu solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'éther, insolubles dans l'éther de pétrole, et fondant à 91°.

Analyse élémentaire :

Matière employée	0g,2634
Eau obtenue	0g,1299
Hydrogène déduit	5,48 %
Théorie	5,38 %
Acide carbonique obtenu	0g,6504
Carbone déduit	67,34 %
Théorie	67,52 %

Dosages du soufre en tube scellé :

Matière employée	*a*) 0g,2325	*b*) 0g,2022
Sulfate de baryum obtenu	0g,2776	0g,2421
Soufre déduit	16,40 %	16,44 %
Théorie	16,37 %	

Décompositions de l'éthyltriphénylpseudodithiobiuret. — La décomposition de ce pseudodithiobiuret

tétrasubstitué par l'acide chlorhydrique est semblable à celle des pseudodithiobiurets pentasubstitués. En le faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique concentré ou dilué, il se forme, avec dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène sulfuré, du phénylsénévol, de l'aniline et de l'éthylaniline. Sa constitution asymétrique est par là démontrée.

L'éthyltriphénylpseudodithiobiuret est d'ailleurs un corps très instable. Abandonné à lui-même, même dans un flacon fermé, il dégage au bout de quelques semaines une odeur caractéristique de sulfure de carbone et d'éthylaniline. Aussi deux dosages d'azote que j'en ai faits avec un produit datant de quelques semaines, et que je n'ai pas cités plus haut pour cette raison, m'ont donné un résultat plus fort que la théorie d'environ 1 %.

Si l'on chauffe au bain-marie l'éthyltriphénylpseudodithiobiuret soit seul, soit en solution alcoolique, il ne se transforme pas dans un biuret normal, mais se décompose peu à peu complètement. Il se dégage du sulfure de carbone et il reste une huile épaisse, sentant l'éthylaniline. En la broyant avec de l'alcool, il se précipite, en mauvais rendement, une poudre blanche cristalline. Ce corps est très peu soluble dans l'alcool, même à chaud, mais s'y dissout facilement s'il est additionné d'un peu d'acide chlorhydrique : c'est donc une base. Il se dissout facilement dans le chloroforme et la benzine, est assez soluble dans l'éther et insoluble dans l'éther de pétrole. Je l'ai cristallisé à réitérées fois en ajoutant de l'alcool à sa solution dans le chloroforme. Il fond à 150°. Ce corps ne contient pas de soufre; un dosage d'azote que j'en ai fait m'a donné le résultat suivant :

Matière employée . .	0g,2088
Azote obtenu	27cm3
Température	16o,5
Pression barométrique	719mm
d'où azote en poids .	0g,029306, soit 14,04 %

Le dégagement de sulfure de carbone observé pendant la décomposition du biuret faisait prévoir que ce corps contiendrait les composants du biuret moins CS_2; l'analyse ci-dessus confirma cette pensée. L'hypothèse la plus simple à admettre était de considérer ce corps comme *éthyltriphénylguanidine*

$$C_6H_5N{:}C\begin{cases} NC_6H_5.C_2H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

Ce corps doit contenir 13,33 % d'azote.

L'éthyltriphénylguanidine n'a pas encore été décrite. Il était à prévoir qu'elle prendrait naissance par union directe de la carbodiphénylimide avec l'éthylaniline.

$$C_6H_5N{:}C{:}NC_6H_5 + HNC_6H_5.C_2H_5 = C_6H_5N{:}C\begin{cases} NC_6H_5.C_2H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

Ma prévision se trouva justifiée. En chauffant au bain-marie molécules égales de carbodiphénylimide et d'éthylaniline, il se forme une huile dense, qui, broyée avec de l'alcool, fournit le corps décrit ci-dessus, mais aussi en mauvais rendement.

Les combustions que j'ai faites des deux produits, malgré nombre de cristallisations, m'ont donné des résultats semblables, mais toujours trop faibles. Les meilleurs ont été, pour le produit de décomposition du biuret, 5,93 % d'hydrogène et 79,2 % de carbone, et pour le produit d'union de la carbodiphénylimide avec l'éthylaniline 5,83 % d'hydrogène et 78,8 % de carbone. La théorie exige pour l'éthyltriphénylguani-

dine 6,67 % d'hydrogène et 80,0 % de carbone. Il est donc resté, dans les produits des différentes recristallisations, une impureté qui abaisse les résultats d'analyse. Je crois pouvoir affirmer que cette impureté n'est autre chose que de la carbanilide (73,6 % de carbone, 5,66 % d'hydrogène), dont j'ai remarqué les aiguilles caractéristiques. Sa formation s'explique avec la plus grande facilité par l'action de l'alcool sur la carbodiphénylimide.

Je n'ai pas eu à disposition, vu le mauvais rendement de ses modes de préparation, des quantités d'éthyltriphénylguanidine suffisantes pour l'obtenir à l'état pur. Je remarquerai seulement que le produit de décomposition de l'éthyltriphénylpseudodithiobiuret par la chaleur se comporte absolument comme un mélange de carbodiphénylimide et d'éthylaniline et doit être considéré comme tel. L'éthyltriphénylguanidine et la carbanilide formées sont les produits d'actions secondaires de la carbodiphénylimide sur l'éthylaniline et l'alcool. Cela nous montre que la décomposition de notre pseudodithiobiuret par la chaleur doit être exprimée par l'équation :

$$\begin{array}{r} S{:}C \begin{cases} NC_6H_5.C_2H_5 \\ S \\ NHC_6H_5 \end{cases} \\ C_6H_5N{:}C \end{array} = CS_2 + NHC_6H_5.C_2H_5 + C_6H_5N{:}C{:}NC_6H_5$$

Cette décomposition remarquable est une nouvelle preuve de sa constitution asymétrique.

RÉCAPITULATION

DES CORPS QUI FONT L'OBJET DE CETTE ÉTUDE

Substances employées à la préparation des dithiobiurets.

Thiophosgène.
Amines secondaires.
Chlorure méthylphénylthiocarbamique.
Chlorure éthylphénylthiocarbamique.
Chlorure propylphénylthiocarbamique.
Chlorure diméthylthiocarbamique.
Chlorure dipropylthiocarbamique.
Phénylsénévol.
Thiocarbanilide.
Méthylthiocarbanilide.
Ethylthiocarbanilide.
Propylthiocarbanilide.
Diméthylphénylthiurée.
Dipropylphénylthiurée.
Phényldiéthylthiurée.
Diméthyléthylthiurée.

Pseudodithiobiurets et dithiobiurets pentasubstitués.

Diméthyltriphénylpseudodithiobiuret.
Diméthyltriphényldithiobiuret.
Diéthyltriphénylpseudodithiobiuret.
Diéthyltriphényldithiobiuret.
Dipropyltriphénylpseudodithiobiuret.
Dipropyltriphényldithiobiuret.
α-Méthyléthyltriphénylpseudodithiobiuret.
β-Méthyléthyltriphénylpseudodithiobiuret.
Méthyléthyltriphényldithiobiuret.

α-Méthylpropyltriphénylpseudodithiobiuret.
β-Méthylpropyltriphénylpseudodithiobiuret.
Méthylpropyltriphényldithiobiuret.
α-Ethylpropyltriphénylpseudodithiobiuret.
β-Ethylpropyltriphénylpseudodithiobiuret.
Ethylpropyltriphényldithiobiuret.
α-Diméthyléthyldiphénylpseudodithiobiuret.
β-Diméthyléthyldiphénylpseudodithiobiuret.
Diméthyléthyldiphényldithiobiuret.
α-Diméthyldipropylphénylpseudodithiobiuret.
β-Diméthyldipropylphénylpseudodithiobiuret.
Diméthyldipropylphényldithiobiuret.
α-Diméthylphényldiéthylpseudodithiobiuret.
β-Diméthylphényldiéthylpseudodithiobiuret.
Diméthylphényldiéthyldithiobiuret.

Pseudodithiobiuret tétrasubstitué.

Ethyltriphénylpseudodithiobiuret.