

Recherches sur l'action de l'isocyanate de phényle avec les thiamides

Autor(en): **Berthoud, A.-L.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **26 (1897-1898)**

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-88406>

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.

RECHERCHES SUR L'ACTION DE L'ISOCYANATE DE PHÉNYLE AVEC LES THIAMIDES

Contribution à l'étude de la constitution des thiamides

PAR A.-L. BERTHOUD

INTRODUCTION

Les thiamides, qui sont toutes caractérisées par la présence du groupe CSNH_2 ou de l'un de ses dérivés de substitution, et qui par conséquent répondent à la formule générale

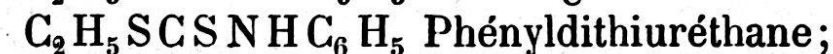


peuvent se subdiviser en trois¹ classes :

1° *Les thiamides des acides monobasiques* (R est un radical hydrocarboné) .



2° *Les dérivés des acides mono- ou dithiocarbamiques*

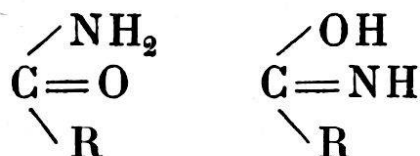


¹ Nous ne parlons pas des chlorures thiocarbamiques qui formeraient une quatrième classe où le radical R est un atome de chlore ; on ne connaît que des chlorures thiocarbamiques complètement substitués dont la structure est connue. Il n'est question dans ce travail que des thiamides incomplètement substituées.

3^o *Les thiurées* (R est un groupe NH₂ ou un de ses dérivés de substitution)



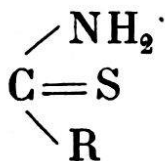
On peut, pour les thiamides comme pour les amides, concevoir deux structures représentées, dans le cas des amides, par les formules suivantes :



La première de ces formes a été appelée *normale* ou *symétrique*, la seconde est la forme *asymétrique*.¹

Les réactions des amides semblent prouver qu'elles ont la structure symétrique.

Les thiamides se préparent par des procédés analogues à ceux qui conduisent aux amides, ou bien à partir de celles-ci en remplaçant l'oxygène par le soufre au moyen du pentasulfure de phosphore. Il semblerait donc au premier abord que les thiamides dussent présenter comme les amides la constitution normale ou symétrique :

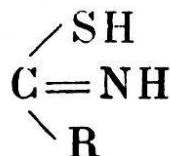


¹ Ces termes, symétrique et asymétrique, proviennent de ce que, si l'on admet la première structure pour l'urée ou la thiurée, les for-

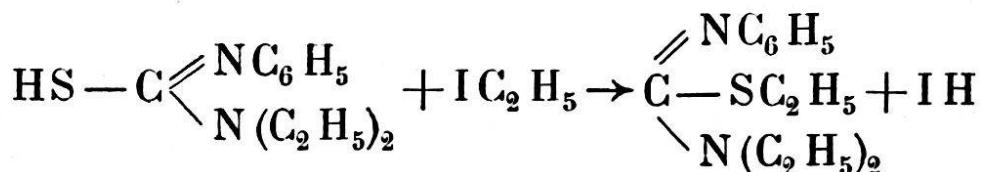
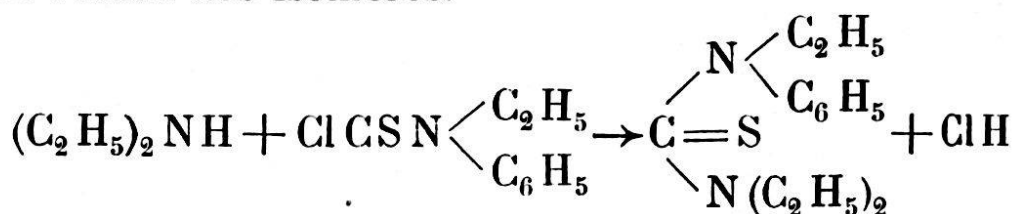
mules de constitution de ces substances sont *symétriques* $\begin{array}{c} \diagup \text{NH}_2 \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$ tandis que si l'on adopte la 2^{me} structure, les formules deviennent

asymétriques $\begin{array}{c} // \text{NH} \\ \text{C} - \text{CH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$

Mais les thiamides, dans presque toutes leurs réactions, fonctionnent comme si elles avaient la constitution asymétrique :

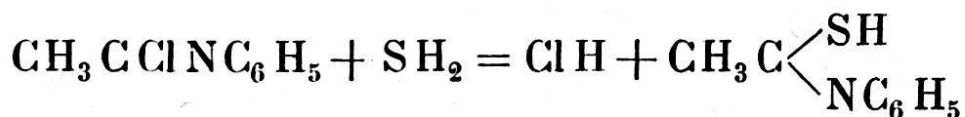
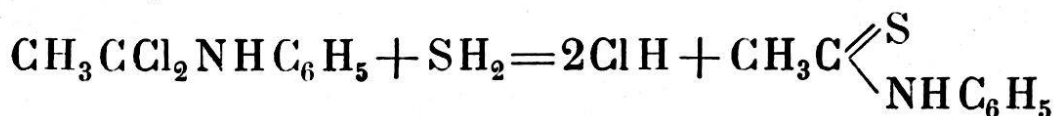


Il existe des thiamides complètement substituées répondant à chacune de ces deux formules, et suivant le mode de préparation employé, on obtient soit l'un soit l'autre des isomères.



(Grodzski, B. XII, 2757).

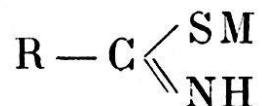
Au contraire, on ne connaît pour les thiamides non complètement substituées qu'un des isomères possibles, et toutes les fois qu'une thiamide peut être obtenue par deux procédés différents qui semblent devoir donner, l'un la forme symétrique, l'autre la forme asymétrique, on n'obtient jamais qu'un seul et même produit :



Les produits de ces deux réactions, qui sembleraient devoir être différents, sont identiques. Quelle que soit la formule adoptée pour la thiacétanilide, on est donc obligé d'admettre qu'il y a eu dans l'une ou dans l'autre de ces réactions une transformation intramoléculaire. Nous en concluons immédiatement que le mode de formation ne donne aucune indication sur la constitution des thiamides incomplètement substituées. Il faut donc, pour déterminer cette constitution, étudier les réactions des thiamides.

M. Rivier a publié (Thèse inaugurale, 1895) une étude très complète de cette question; je me bornerai ici à mentionner les faits principaux.

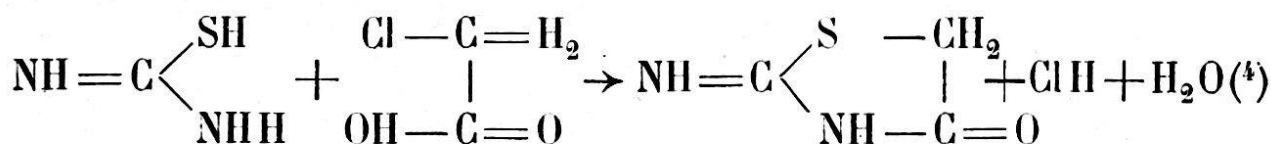
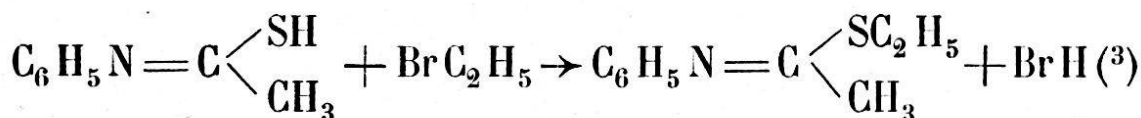
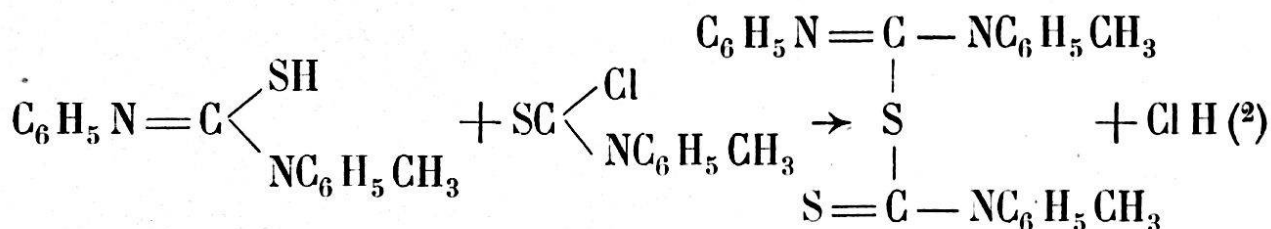
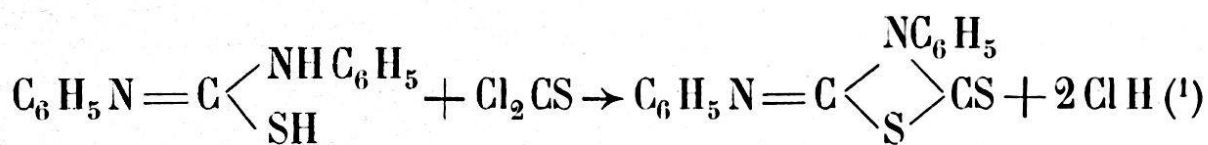
Les thiamides incomplètement substituées, dans lesquelles les substituants ne sont pas liés au soufre, sont de faibles acides, solubles dans les alcalis (Rathke, Ber. XII) et dont les sels répondent à la formule générale :



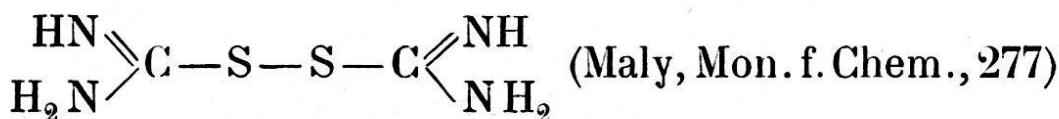
Les thiamides complètement substituées et toutes celles qui sont substituées au soufre sont insolubles.

Puisque les thiamides dans lesquelles on peut supposer le groupe SH sont solubles, tandis que les autres sont insolubles, la cause de la solubilité doit être l'existence du groupe SH. Cela est d'autant plus probable que les sels des thiamides contiennent le groupe SM.

Avec les réactifs halogénés tels que phosgène, thiophosgène, chlorures thiocarbamiques, halogènes-alkyles, acides halogénés, etc., les thiamides réagissent toujours avec la forme asymétrique.



Par oxydation de la thiurée par le permanganate en solution acide, on obtient un bisulfure qui a la formule :



Peu de réactions parlent en faveur de la formule normale et toutes peuvent s'expliquer très facilement si l'on adopte la constitution asymétrique.⁵

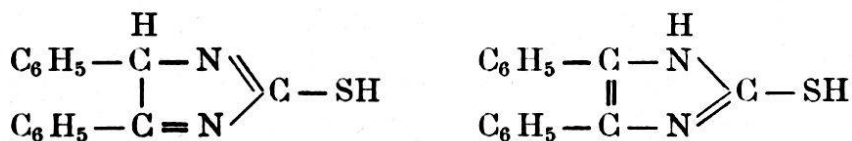
¹ Freund et Wolff, Ber. XXV, 1459.

² Billeter, Ber. XXVI, 1668.

³ Claus, Ber. VII, 236, et VIII, 41.

⁴ Liebermann, Lieb. Ann. 186, 383, et 168, 133.

⁵ Depuis la publication de M. Rivier, plusieurs travaux relatifs aux thiurées ont été publiés. Un d'entre eux (Anschütz, Lieb. Ann., 284) présente un certain intérêt. M. Anschütz a constaté que la thiurée se condense avec la benzoïne, en formant des corps auxquels l'auteur attribue l'une des deux formules



L'existence du groupe SH est prouvée par la formation d'un bisulfure par oxydation avec le permanganate, par la formation de dérivés

En présence de ces faits, la conclusion la plus simple qui se présente à l'esprit est que les thiamides possèdent la structure asymétrique. M. Liebermann (Ber. XIII, et Lieb. Ann., 207,121) avait admis la possibilité de cette hypothèse pour les thiurétanes, mais ignorant que les thiurées sont solubles dans les alcalis, il leur attribuait la formule symétrique. M. Rathke (Ber. XIV, 1774) a démontré l'analogie complète de ces deux classes de thiamides et par conséquent les conclusions de Liebermann doivent s'appliquer aussi aux thiurées. Cependant les chimistes sont encore très divisés sur cette question, et tandis que les uns ont adopté la formule asymétrique, d'autres la formule symétrique, un grand nombre admettent l'hypothèse de la tautomérie de ces deux formes (Bæyer, Ber. XVI, 2188, Laar, Ber. XVIII, 648, et XIV, 730).

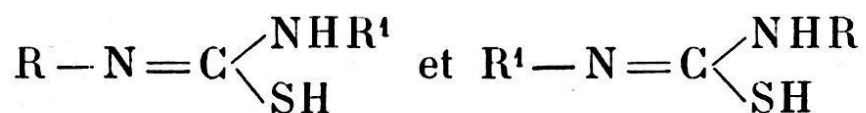
Nous discuterons ces hypothèses dans le chapitre suivant.

PARTIE THÉORIQUE

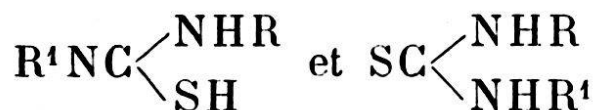
Nous avons dit qu'un grand nombre de chimistes admettent la tautomérie des deux formes possibles pour les thiamides; voyons si cette hypothèse se justifie.

sulfonés lorsqu'on oxyde avec une plus grande quantité de permanganate. Des deux formules ci-dessus, Anschütz adopte la deuxième, car les thiurées monosubstituées (Allyl-, éthyl-, phényl-thiurée) se condensent avec la benzoïne comme la thiurée simple et les produits de condensation contiennent également le groupe SH qui a été prouvé par les mêmes réactions qui ont servi à démontrer son existence dans le produit de condensation non-substitué. Dans tous les produits de condensation obtenus jusque-là avec la thiurée, l'attaque avait lieu au soufre (Evers, Ber. XXI, 975, Hantzsch, Lieb. Ann., 250,262). Au contraire, les produits de M. Anschütz contiennent encore le groupe SH et leur formation constitue une nouvelle preuve de la structure asymétrique de la thiurée.

Il est bien certain que les thiamides sont susceptibles de subir des transformations intramoléculaires. Si l'on arrivait à isoler les deux formes, il est évident que l'une, instable, se transformerait très facilement en l'autre, stable, puisqu'on obtient cette dernière par des modes de préparation qui conduiraient à la forme instable s'il n'y avait pas de transformation intramoléculaire. De plus, il paraît nécessaire, si l'on n'adopte pas la formule normale, d'admettre la tautomérie des deux formes :



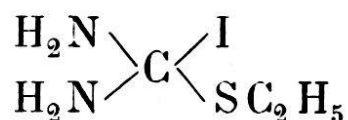
On obtient en effet un seul produit en faisant réagir soit le sénévol R^1NCS et l'amine RNH_2 , soit le sénévol $RNCS$ et l'amine R^1NH_2 (Weith, Ber. VIII, 1524, Fœrster, Ber. XXI, 1857, Hecht, Ber. XIII, 288). Mais la tautomérie de ces deux formes ne prouve nullement celle des formules asymétrique et normale :



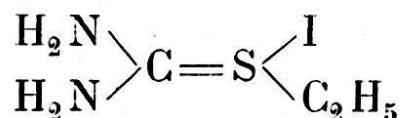
La théorie de la tautomérie est par sa nature même extrêmement difficile à combattre, car, si l'on produit une réaction en faveur de l'une des formes possibles, elle ne prouve généralement en rien l'absence de l'autre forme. Mais il faut se rappeler que l'hypothèse de la tautomérie a été imaginée pour expliquer le cas où un seul et même produit fonctionne avec deux formules différentes, suivant les corps avec lesquels on le fait entrer en réaction; or il n'existe aucune réaction bien constatée des thiamides qui ne s'explique

très facilement par la formule asymétrique. La théorie de la tautomérie nous paraît donc absolument superflue dans le cas des thiamides.

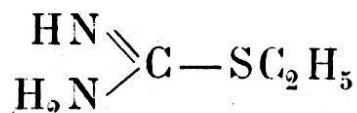
Quant aux partisans de la formule normale, faute de réactions propres à appuyer leur théorie, ils ont cherché à démontrer que toutes les réactions des thiamides peuvent s'expliquer aussi par la formule symétrique seule. M. Claus (Ber. VIII, 44) explique de deux manières la formation du produit asymétrique qu'on obtient par l'action de l'iodure d'éthyle sur la thiurée. Ou bien la double liaison du carbone au soufre devient simple, et il se forme un produit d'addition répondant à la formule :



ou bien le soufre devient tétravalent, et c'est le produit d'addition suivant qui prend naissance :

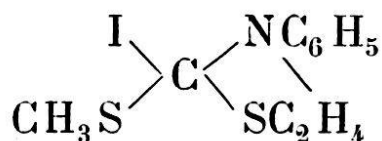


Dans une publication plus récente, M. Claus (J. f. prakt. Chem., 47, 153) admet que ces formules sont justes toutes deux, que la dernière se forme d'abord et se transforme en la première, laquelle, en perdant une molécule d'acide iodhydrique, donne :



L'auteur, d'ailleurs, ne base son affirmation sur aucun fait expérimental.

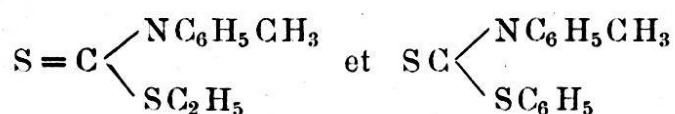
Quelques chimistes, dans le but de confirmer la théorie de Claus, ont cherché à obtenir les produits d'addition des halogènes-alkyles avec des thiurées ne contenant pas le groupe SH. M. Will (Ber. XV, 343) a obtenu avec l'iodure de méthyle et le phényldithiocarbamate d'éthylène un produit d'addition auquel il attribue la formule :



MM. Bernthsen et Friese (Ber. XV, 570) ont obtenu aussi un produit d'addition de l'iodure de méthyle et de l'éthylphényldithiuréthane. Dans tous les autres cas où l'on a cherché à préparer de semblables produits, ce fut en vain.¹

Ces nombreux résultats négatifs n'empêchent pas M. Bernthsen de tirer de ses travaux et de ceux de M. Will la conclusion que les thiamides incomplètement substituées, donnant les mêmes produits d'addition que les thiamides complètement substituées de constitution normale, doivent avoir elles aussi une structure symétrique.

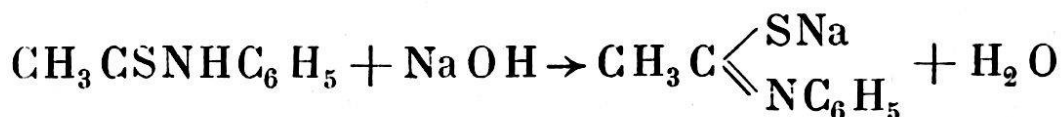
¹ Nous avons nous-même cherché sans succès à combiner le chlorure éthylphénylthiocarbamique au phénylsénévol et à la diéthylthiocarbanilide. Les chlorures thiocarbamiques s'additionnent, au contraire, avec la plus grande facilité aux thiurées tertiaires (Billeter et Strohl, Ber. XXI, 108, Billeter, Ber. XXV, 1668). Ils réagissent de même très facilement avec les mercaptans, comme je l'ai constaté pour le chlorure méthylphénylthiocarbamique qui donne avec l'éthylmercaptan ou le thiophénol, non le produit d'addition, car il se dégage de l'acide chlorhydrique, même si l'on opère à basse température, mais le méthylphényldithiocarbamate d'éthyle ou de phényle



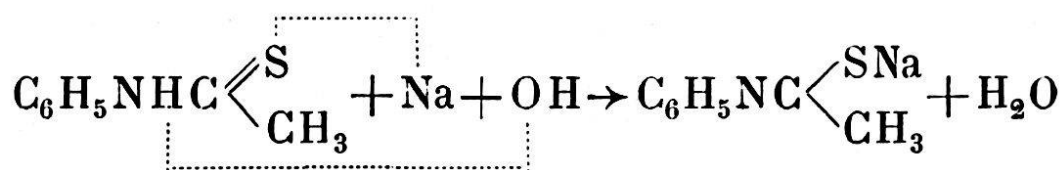
Nous pensons avec MM. Rathke et Gebhardt que cette conclusion ne se justifie pas. MM. Will et Bernthsen ont constaté que les thiamides normales peuvent, dans quelques cas isolés et toujours avec difficulté, donner les produits d'addition voulus, mais cela ne prouve nullement que les thiamides incomplètement substituées, qui donnent toujours ces produits avec la plus grande facilité, aient aussi la constitution symétrique. Pour être en droit de tirer cette conclusion, il faudrait que les produits d'addition se formassent dans les deux cas avec la même facilité. Nous ne voyons pas d'ailleurs comment M. Claus expliquerait la formation des bisulfures par oxydation des thiamides et celle des produits de condensation obtenus par M. Anschütz. L'hypothèse de M. Claus nous paraît donc insuffisante et en désaccord avec les faits, et c'est pourquoi nous la rejetons.

D'après M. Goldschmidt (Ber. XXIII, 253), les thiamides ont la constitution normale et si leurs réactions semblent prouver le contraire, cela provient de ce que les équations généralement employées pour représenter les réactions chimiques sont insuffisantes.

Si l'on représente la formation du dérivé sodique de la thiacétanilide par l'équation suivante :



on est obligé d'admettre, ou bien la formule asymétrique pour la thiacétanilide, ou bien une transformation intramoléculaire. Mais si l'on considère que, d'après les théories actuelles sur les solutions d'électrolytes, la soude, en solution aqueuse, est en partie au moins dissociée en ses ions, on peut représenter la réaction dont il s'agit par l'équation suivante :



Le sodium se porte sur le soufre qui est plus négatif que l'azote, tandis que l'ion négatif OH se combine à l'hydrogène positif. Pour toutes les réactions où les thiamides *semblent* fonctionner avec la formule symétrique, M. Goldschmidt donne une explication analogue et il énonce la loi suivante :

Dans les réactions des combinaisons dites tautomériques qui se produisent sous l'influence ou en présence des électrolytes, les changements de structure sont dus aux ions libres.

Par conséquent, pour déterminer la constitution de tels corps, il faut exclure toutes les réactions avec des électrolytes, de même que toutes celles dans lesquelles des électrolytes peuvent prendre naissance. L'eau, l'alcool, etc. doivent être évités comme dissolvants pendant la réaction, car ils pourraient produire des transformations intramoléculaires. Un réactif qui réalise les conditions désirées est *l'isocyanate de phényle*, aussi M. Goldschmidt étudia-t-il l'action de ce réactif sur différentes substances pour lesquelles on a admis la tautomérie, et entre autres sur la thiocarbanilide.

On sait que l'isocyanate donne facilement des produits d'addition avec les corps qui contiennent le groupe OH. M. Goldschmidt a constaté qu'il réagit aussi facilement avec l'éthylmercaptan, d'où il conclut que le groupe SH fonctionne comme OH. D'autre part, l'isocyanate ne réagit pas avec la carbanilide, et l'auteur, qui ne doute pas que la thiocarbanilide ait

la constitution symétrique, admet par conséquent que si l'isocyanate de phényle peut réellement être employé pour déterminer la constitution de corps tels que les thiamides, il ne doit pas réagir non plus sur la thiocarbanilide.

Un mélange de thiocarbanilide et d'isocyanate de phényle fut donc chauffé à 180° dans un tube scellé, en présence du benzène; il se forma un mélange de carbanilide et de phénylsénévol. M. Goldschmidt ne pense pas qu'on puisse admettre un changement direct de place du soufre et de l'oxygène, et il suppose, pour expliquer cette décomposition, que la thiocarbanilide se décompose, sous l'influence de la chaleur, en aniline et en sénévol, et que l'aniline forme avec l'isocyanate de la carbanilide. Pour vérifier cette hypothèse, un mélange de thiocarbanilide et d'isocyanate de p- crésyle fut chauffé, et il se décomposa, comme on l'avait prévu, en sénévol et en phényl- p- crésylurée.

Quoique M. Goldschmidt admette lui-même que la formation de la carbanilide, à partir de la thiocarbanilide, soit due à une réaction secondaire, il en conclut néanmoins que cette transformation même est une preuve de l'analogie de structure de ces combinaisons. Cette conclusion n'est pour nous absolument pas justifiée.

Si nous avons reproduit tout le travail de M. Goldschmidt, c'est qu'il nous semble attaquable à différents points de vue et que les recherches qui font l'objet de cette publication nous ont conduit à des conclusions exactement opposées à celles de M. Goldschmidt.

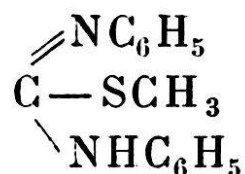
Remarquons d'abord avec M. Rivier (Thèse inaugurale, 1895) que si les transformations moléculaires que l'on est obligé d'admettre, si l'on attribue aux thiamides la constitution normale, étaient dues à la présence d'ions libres, des transformations analogues devraient se produire aussi dans les réactions des amides. L'oxygène est en effet plus négatif encore que le soufre, et si les ions métalliques et les alkyles se fixaient au soufre à cause de son caractère négatif, à plus forte raison devraient-ils se fixer dans les amides sur l'oxygène. Or, on sait qu'il n'en est rien, les amides donnent avec les réactifs électrolytiques des produits de structure normale.

De plus, l'explication donnée par M. Goldschmidt, de la transformation de la thiocarbanilide et de l'isocyanate en phénylsénévol et en carbanilide, n'est pas exacte. Nous avons constaté cette décomposition à 116°; or à cette température la thiocarbanilide qui fond à 153° n'est certainement pas décomposée.

Quant au fait d'après lequel un mélange de thiocarbanilide et d'isocyanate de p-crésyle se décompose en phénylsénévol et en p-crésylphénylurée, il peut, comme le précédent, s'expliquer par la formation d'un produit intermédiaire. Nous n'avons pas vérifié cette décomposition de la thiocarbanilide avec l'isocyanate de p-crésyle, mais nous serions porté à croire, en nous basant sur les résultats que nous avons obtenus en chauffant un mélange de di-p-crésylthiurée et d'isocyanate de phényle, que dans cette réaction il s'est formé, à côté des corps indiqués, de la carbanilide et du p-crésylsénévol.

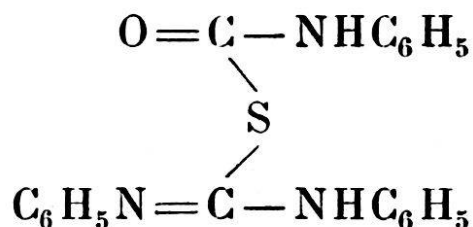
Enfin, s'il est vrai que l'isocyanate de phényle réagit facilement avec un mercaptan, tandis qu'il n'a au-

cune action sur la carbanilide, cela ne prouve pas cependant que l'isocyanate doive nécessairement s'additionner ou non à un corps donné, suivant qu'il contient ou ne contient pas le groupe SH. Sans parler des amines qui, comme on sait, réagissent très énergiquement, nous avons obtenu un produit d'addition de l'isocyanate avec l'acétanilide pour laquelle on admet pourtant la formule normale, et de tous les corps que nous avons étudiés, celui qui réagit le plus facilement avec l'isocyanate est l'éther méthylique de la thiocarbanilide



Le simple fait qu'un corps réagit ou non avec l'isocyanate ne prouve donc absolument rien sur sa constitution.

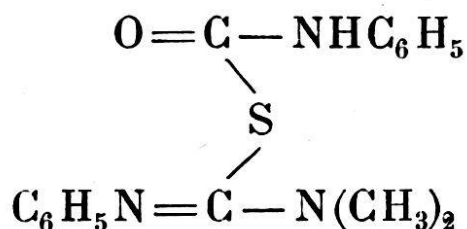
Enfin l'isocyanate de phényle donne avec la thiocarbanilide et en général avec les thiurées secondaires des produits d'addition. Nous croyons avoir démontré dans ce qui suit que le produit d'addition de l'isocyanate de phényle avec la thiocarbanilide, par exemple, a une constitution représentée par la formule :



Les produits obtenus avec les autres thiurées ont la même constitution. Tous ces corps se déduisent donc de la structure asymétrique. Serait-il possible

que ces produits prissent naissance, si les thiurées avaient la constitution symétrique? La théorie de M. Goldschmidt, que nous n'admettons pas d'ailleurs pour les raisons indiquées, serait incapable de rendre compte d'une transformation intramoléculaire, puisque nous avons opéré en l'absence de dissolvant et avec un réactif non-électrolytique, proposé par M. Goldschmidt lui-même. Quant à l'hypothèse de Claus, qui s'est déjà montrée insuffisante dans d'autres cas, si l'on ne veut pas recourir à des suppositions vraiment absurdes, comme il est toujours possible d'en imaginer, elle ne peut pas non plus rendre compte de la formation des produits en question.

Dans le cas des thiurées tertiaires, nous n'avons obtenu un produit d'addition qu'avec la diméthylphénylthiurée, et ce produit doit avoir une constitution représentée par la formule



et se déduit par conséquent de la formule asymétrique.

Quant aux autres thiurées tertiaires, elles donnent avec l'isocyanate de phényle des produits de décomposition qui ne peuvent s'expliquer que par la formule asymétrique. Il en est exactement de même de la thiacétanilide.

Nous pensons donc être en droit d'affirmer que :

Dans l'action de l'isocyanate de phényle avec les thiurées, celles-ci fonctionnent non-seulement en apparence, mais bien réellement avec la formule asymétrique.

Nous renvoyons à la partie expérimentale la discussion des expériences sur lesquelles nous nous basons pour faire les affirmations ci-dessus.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation des substances employées.

Isocyanate de phényle. Les méthodes de préparation de l'isocyanate de phényle donnent de mauvais rendements, aussi ai-je cherché à préparer ce corps par l'action de l'aniline sur le phosgène.



Les meilleurs résultats ont été obtenus en laissant couler lentement, au moyen d'un entonnoir à robinet, de l'aniline dissoute dans deux à trois fois son poids de benzène, dans une solution à 15% environ de phosgène dans le benzène ou le toluène et en agitant constamment. L'isocyanate qui prend naissance, reste en solution dans le benzène, tandis que le chlorhydrate d'aniline se précipite. A côté de ces deux substances, il se forme toujours de la carbanilide, soit par l'action directe de deux molécules d'aniline sur une molécule de phosgène, soit par une action secondaire de l'isocyanate déjà formé sur l'aniline, et probablement de ces deux manières à la fois.

Pour séparer l'isocyanate, la solution a été filtrée, puis évaporée au bain-marie dans un ballon muni d'une colonne de perles. Pour purifier l'isocyanate qui reste dans le ballon, il suffit de le distiller une fois en fractionnant.

Ce procédé présente deux inconvénients. Le rendement est assez mauvais et n'a jamais dépassé 40% dans aucun de mes essais; mais surtout l'opération est extrêmement désagréable à cause de l'emploi du phosgène, aussi quoique cette méthode soit un peu plus économique que celle de M. Goldschmidt, la plus grande quantité d'isocyanate que j'ai employée a été préparée par cette dernière méthode.

D'après M. Goldschmidt, il faut chauffer avec la flamme lumineuse un mélange de 15 g. de phényluréthane et de 30 g. d'anhydride phosphorique dans une petite cornue; on obtient ainsi un rendement de 52 à 53%. Cependant il est plus avantageux d'opérer sur des quantités encore plus petites. Les meilleurs résultats sont obtenus en mélangeant dans de grandes éprouvettes 8 g. de phényluréthane et 16 g. d'anhydride phosphorique, puis en chauffant à feu nu, d'abord avec une petite flamme qu'il faut augmenter lorsque la décomposition touche à sa fin, et en purifiant par fractionnement le produit de plusieurs distillations; on obtient ainsi des rendements de 75-80%.

Thiacétanilide. La thiacétanilide sur laquelle j'ai étudié l'action de l'isocyanate a été préparée par la méthode de Jacobson (Ber. XIX, 1071), c'est-à-dire que j'ai chauffé un mélange d'acétanilide et de pentasulfure de phosphore, et dissous le produit dans l'alcool, ajouté de la soude caustique en excès, puis de l'eau, et laissé reposer pendant la nuit, et enfin filtré la solution et précipité la thiacétanilide par l'acide carbonique. On obtient un rendement un peu meilleur en chauffant le mélange de pentasulfure de phosphore et d'acétanilide pendant 10 minutes au lieu de 15, et surtout en ne chauffant pas pour dissoudre

le produit dans l'alcool. La thiacétanilide que j'ai employée, après avoir été purifiée par dissolution dans la soude et précipitation par l'acide carbonique, a été redissoute dans l'éther; cette solution a été traitée avec le noir animal, puis abandonnée à elle-même; à mesure qu'elle s'évapore, se séparent de beaux prismes jaunâtres de thiacétanilide.

Phénylthiuréthane. La phénylthiuréthane a été préparée en versant une quantité calculée de phénylsénévol dans une solution alcoolique d'éthylate de sodium. Après neutralisation par l'acide chlorhydrique, la phénylthiuréthane se sépare de la solution en une masse cristalline qui a été recristallisée dans l'alcool.

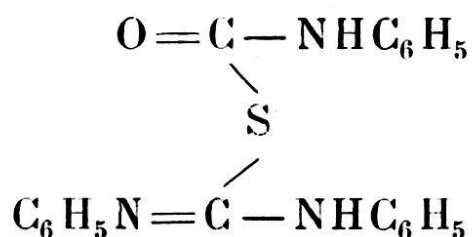
Thiocarbanilide. La thiocarbanilide a été préparée en abandonnant à lui-même pendant deux à trois semaines un mélange en quantités équimoléculaires de sulfure de carbone et d'aniline. Elle a été recristallisée dans l'alcool.

Thiurées. Les autres thiurées ont été obtenues par la méthode générale, en mélangeant en quantités équimoléculaires un sénévol et une amine. Toutes ont été recristallisées une ou plusieurs fois dans l'alcool.

ACTION DE L'ISOCYANATE DE PHÉNYLE
SUR LES THIAMIDES

Action de l'isocyanate de phényle sur les thiurées
secondaires.

Triphénylpseudomonothiobiuret.



Mélangé en quantités équimoléculaires de la thio-carbanilide pulvérisée avec soin et de l'isocyanate de phényle. Placé ce mélange, qui constitue une bouillie claire, dans un bain d'huile chauffé à 45-50°. Après 1-2 jours, il se prend en une masse blanche complètement solide, mais qui possède encore une odeur très nette d'isocyanate. Le mélange se prend aussi à la température ordinaire, mais plus lentement (3 à 4 jours). Broyé plusieurs fois le produit avec de l'éther de pétrole pour enlever l'isocyanate dont l'odeur est extrêmement tenace et persiste encore après plusieurs lavages, quoique l'isocyanate se dissolvent très facilement dans l'éther de pétrole. Cette odeur disparaît toutefois rapidement si, après avoir lavé le produit, on l'abandonne à l'air. Le produit obtenu est insoluble

dans l'éther de pétrole, mais il se dissout facilement dans l'alcool, le benzène, l'éther, le sulfure de carbone, l'éther acétique. Dans tous ces dissolvants, sauf dans l'alcool, il cristallise assez mal, mais l'alcool ne peut pas être employé pour le purifier, car, dans ce dissolvant, il subit à chaud une décomposition partielle. Le meilleur moyen pour l'obtenir bien cristallisé et le purifier consiste à le dissoudre dans un peu de benzène à chaud et à ajouter un peu d'alcool à la solution. Il se forme ainsi par refroidissement des aiguilles qui se décomposent à 115°.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

Dosage du soufre, méthode de Carius.

	I	II
Substance	0g,2555	0g,2015
Sulfate de baryum	0g,1715	0g,1335
Soufre déduit	9,21 %	9,08 %
Théorie	9,23 %	

Dosage de l'azote, procédé de Dumas.

Substance	0g,3595	0g,1960
Azote	41,0cm ³	22,5cm ³
Température	16°	15°
(B - w)	710,8mm	712,6mm
Azote déduit	12,65 %	12,55 %
Théorie	12,10 % ¹	

¹ La déduction de 1/4 ou 1/2 % qu'on a coutume de faire dans la méthode de Dumas n'a pas été faite.

Dosage du carbone et de l'hydrogène par combustion complète.

Substance employée	0g,2814
Eau obtenue	0g,1268
Hydrogène déduit	5,04 ⁰ / ₀
Théorie	4,89 ⁰ / ₀
Acide carbonique obtenu	0g,7122
Carbone déduit	69,02 ⁰ / ₀
Théorie	69,16 ⁰ / ₀

Détermination du poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène $K = 53$

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

Substance employée	$g =$	0g,2192	0g,4170
Abaissement observé	$\Delta =$	0g,27	0g,505
Poids du dissolvant	$G =$	12g,26	12g,26
Poids moléculaire déduit		351	357
Théorie			347

Si on chauffe ce corps sur une lame de platine, il fond et se décompose immédiatement en donnant de l'isocyanate de phényle qui est facilement reconnaissable à son odeur. Ce fait, qui pouvait surprendre, étant donné qu'un mélange d'isocyanate et de thiocarbonylure se décompose, comme M. Goldschmidt (Ber. XXIII, 253) l'a indiqué, en phénylsénévol et en carbonylure, m'engagea à étudier de plus près la décomposition de ce produit et à faire les essais suivants :

1° Plongé un peu de substance, contenue dans un petit tube, dans un bain d'huile chauffé préalablement à 135°. La substance se liquéfie aussitôt. Retiré du

bain, dès que la fusion fut complète. Le contenu du tube possédait une odeur très nette et forte d'isocyanate.

2° Si on place la substance dans un bain, non préalablement chauffé, mais dont on élève rapidement la température, on peut constater, par l'odeur, qu'il s'est formé dès que la fusion est terminée de l'isocyanate de phényle et du phénylsénévol.

3° Si on répète l'essai précédent, mais en élevant la température lentement jusqu'à 115°, température à laquelle la décomposition commence, et si on la maintient quelques minutes à 115°, on constate dans le produit qui fond incomplètement une odeur de phénylsénévol, mais pas d'isocyanate.

4° Chauffé dans un bain d'huile la substance contenue dans un tube où le vide fut maintenu à 1,5—2 cm., afin que les produits volatils de la décomposition distillent en prenant naissance. Dans ces conditions, la substance commence à émettre des vapeurs à 120° dans le bain d'huile et la température du bain fut élevée jusqu'à 180°. Après que la distillation a cessé, il reste dans le tube une masse non fondue, formée, comme je l'ai constaté par cristallisation fractionnée dans l'alcool, de carbanilide et de thiocarbanilide, qui ont été identifiées par leur point de fusion, leur solubilité et leur aspect général.

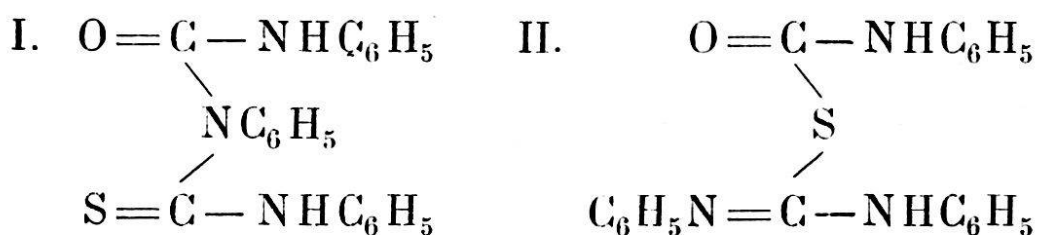
Le liquide qui a distillé possède une forte odeur d'isocyanate; en y ajoutant de l'anilide il se forme en quantités à peu près égales de la carbanilide et de la thiocarbanilide; il consiste donc en un mélange de phénylsénévol et d'isocyanate.

5° En répétant la même opération, mais en plongeant le tube contenant la substance dans un bain, préalablement chauffé à 165°, la décomposition s'effectue de la même manière, mais la masse qui reste dans le tube fond. Elle est formée presque exclusivement de thiocarbanilide et contient beaucoup moins de carbanilide que dans l'essai précédent, où la température fut élevée moins brusquement et où, par conséquent, la décomposition fut moins rapide. Quant au liquide distillé, il est formé presque exclusivement d'isocyanate et ne contient que très peu de phénylsénévol.

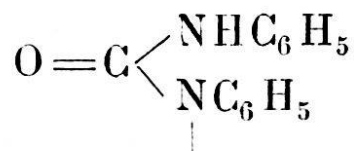
Ainsi, dans la décomposition du triphénylmonothio-
biuret, il se forme d'abord essentiellement de l'isocyanate et de la thiocarbanilide. Quant au phénylsénévol et à la carbanilide, ils se trouvent dans les produits de décomposition en quantités d'autant plus faibles que ces produits ont été chauffés moins longtemps ensemble. Si, comme dans le dernier essai, la décomposition se fait rapidement et si l'isocyanate qui se forme est aussitôt enlevé, on ne rencontre dans les produits de décomposition que très peu de sénévol et de carbanilide. Si, au contraire, la substance en décomposition est chauffée pendant quelques minutes sans que les produits soient immédiatement séparés, l'isocyanate disparaît complètement et les produits définitifs sont le phénylsénévol et la carbanilide. Il est donc évident que la formation de ces dernières substances est due à une réaction secondaire entre l'isocyanate et la thiocarbanilide, qui sont les produits réels de la décomposition; ceci est d'ailleurs confirmé par le fait qu'un mélange d'isocyanate et de thiocarbanilide donne, quand on le chauffe, le sénévol et

la carbanilide. Nous devons cependant remarquer que, dans le dernier essai mentionné, nous avons constaté la formation d'un peu de phénylsénévol et de carbanilide. Il nous semble probable que cette petite quantité de sénévol et de carbanilide prenne naissance directement par décomposition du produit d'addition. Cette supposition est nécessaire pour expliquer la décomposition de l'isocyanate de phényle et de la thiocarbanilide en sénévol et en carbanilide.

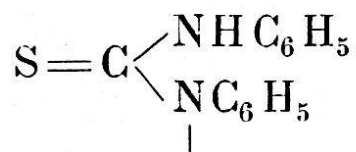
Ces phénomènes de décomposition nous semblent permettre de déterminer, avec une grande probabilité, la constitution du triphénylmonothiobiuret et par là la forme sous laquelle la thiocarbanilide a réagi. On ne peut en effet représenter le corps obtenu que par l'une des deux formules suivantes :



Si le produit possède la formule I, il semble que la chaleur le décomposerait uniquement en sénévol et en carbanilide ou, au moins, que ces deux substances devraient se former en quantités beaucoup plus grandes que l'isocyanate et la thiocarbanilide. En effet, les thiurées sont beaucoup moins stables que les urées vis-à-vis de la chaleur. La thiocarbanilide, en particulier, se décompose à une température beaucoup plus basse que la carbanilide; il semble donc que dans un corps possédant la formule I, le groupement



doit être plus stable que

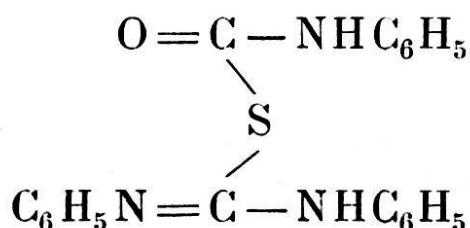


Cette formule de structure ne rend donc pas compte des phénomènes de décomposition. Si on admet au contraire la formule asymétrique, on comprend qu'il ne se produise dans la décomposition que de l'isocyanate et de la thiocarbanilide; on ne voit même pas, au premier abord, comment une décomposition directe pourrait donner lieu à un sénévol et à de la carbanilide.

Mais comment expliquer la décomposition secondaire, c'est-à-dire la formation du sénévol et de la carbanilide? On ne peut évidemment pas admettre, comme M. Goldschmidt l'a déjà indiqué, un changement direct de place du soufre et de l'oxygène. L'interprétation donnée par M. Goldschmidt, d'après laquelle la thiocarbanilide se décomposerait en phénylsénévol et en aniline, ne peut pas non plus être adoptée, comme nous l'avons vu dans l'introduction.

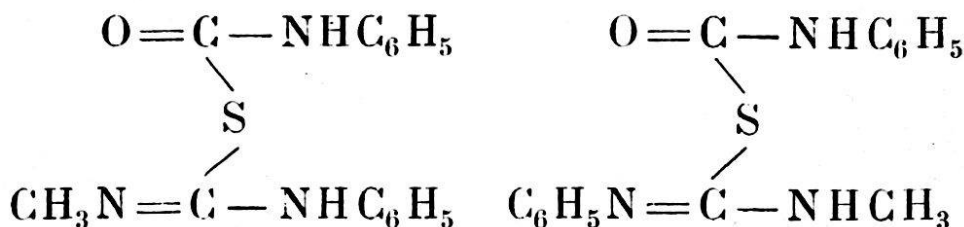
Nous croyons pouvoir expliquer cette réaction en admettant la formation d'un produit intermédiaire symétrique, répondant à la formule I et que nous avons cherché en vain à obtenir. En chauffant à 110° à 111° un mélange d'isocyanate et de thiocarbanilide, on obtient le produit que nous avons décrit et un peu de phénylsénévol et de carbanilide. La formation passagère de ce produit symétrique et instable ne prouve cependant pas que la thiurée réagisse avec la formule symétrique; il doit au contraire résulter de la transformation du produit d'addition asymétrique

que nous avons décrit. Il n'est pas possible, dans le cas qui nous occupe, de donner une preuve de cette affirmation; qu'il nous suffise de dire que l'hypothèse d'après laquelle il se formerait directement, à haute température, un produit symétrique instable, serait absolument incapable de rendre compte de la décomposition de l'isocyanate de phényle avec les thiurées tertiaires et les thiurées secondaires dont les radicaux hydrocarbonés ne sont pas des groupes phényle. L'interprétation que nous donnerons dans ces cas doit évidemment s'appliquer, si l'on tient compte des analogies, à celui qui nous occupe; aussi admettons-nous, non-seulement que le produit d'addition décrit répond à la formule



et qu'on doit par conséquent l'appeler triphénylpseudomonothiobiuret, mais encore que la thiocarbanilide réagit à haute température avec la formule asymétrique.

Méthyl-diphénylpseudomonothiobiuret.



Le mélange d'isocyanate et de méthylphénylthiurée bien pulvérisée, qui constitue une bouillie claire, se

prend après deux à trois jours à la température ordinaire. Lavé le produit avec de l'éther de pétrole. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient des aiguilles blanches qui fondent à 127-128° on se décomposant.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

Dosage du soufre, par la méthode de Carius.

Matière employée	0g,2861	0g,3190
Sulfate de baryum	0g,2326	0g,2605
Soufre déduit	11,17%	11,25%
Théorie	11,23%	

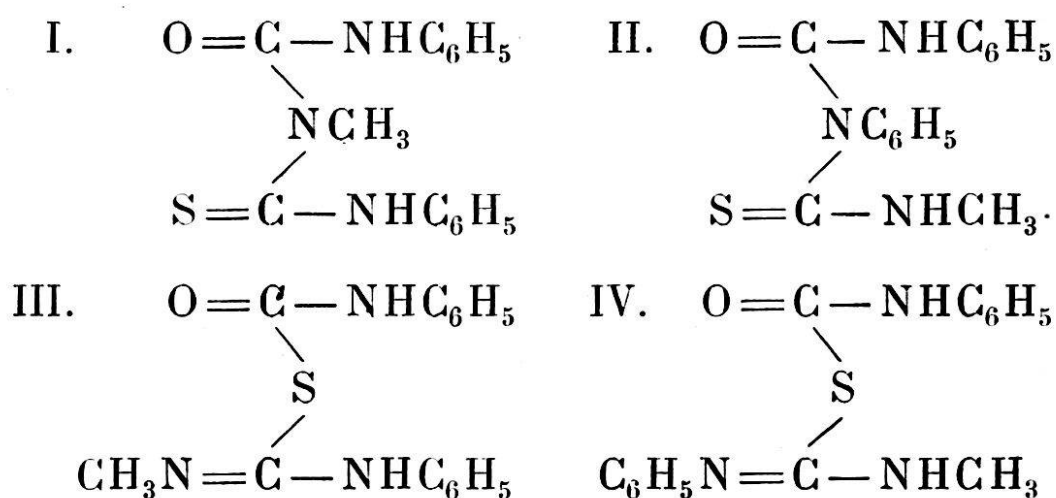
Dosage de l'azote, par la méthode de Kjeldahl.

Matière employée	0g,2134	
Azote obtenu	14,50%	Théorie 14,74%

Le méthyl-diphénylmonothiobiuret se décompose à 127-128° en donnant une odeur d'isocyanate. Cette odeur disparaît si on chauffe les produits de décomposition pendant quelques minutes à 130°. Il est clair qu'on a affaire ici à une décomposition secondaire et que les produits réels de la décomposition sont l'isocyanate et la thiurée. Pour étudier cette réaction secondaire, j'ai chauffé à 140° un mélange d'isocyanate et de méthylphénylthiurée, jusqu'à ce que l'odeur d'isocyanate ait complètement disparu. Ce mélange fut ensuite distillé dans le vide. Le liquide qui distille se prend en partie par suite peut-être de la présence du méthylsénévol dont il possède l'odeur. En y ajoutant de l'aniline, il se forme de la thiocarbanilide et de la méthylphénylthiurée qui ont été indentifiées par leur point de fusion. Ce liquide est donc formé de phényl- et de méthyl-sénévol.

Dans le tube il reste un mélange de carbanilide et d'une substance plus soluble, que je n'ai pas purifiée, car je ne l'ai obtenue qu'en petite quantité, mais qui est selon toute probabilité, puisqu'il s'est formé du phénylsénévol, la méthylphénylurée qui d'ailleurs est décrite comme facilement soluble dans l'alcool.

Les formules possibles pour le méthylphénylmonothiobiuret sont au nombre de quatre, savoir :



Les deux premières formules ne rendent pas compte, pour les raisons déjà indiquées, de la décomposition en isocyanate et en méthylphénylthiurée. La première ferait plutôt prévoir la formation du phénylsénévol et de la méthylphénylurée; la deuxième, celle du méthylsénévol et de la carbanilide. Ce fait nous semble déjà suffisant pour les rejeter. L'hypothèse d'après laquelle la méthylphénylthiurée réagirait avec la formule symétrique, nous semble également incapable de fournir une explication de la décomposition à une haute température d'un mélange d'isocyanate et de méthylphénylthiurée. Il est vrai qu'on peut bien admettre, car nous n'avons pas démontré le contraire, que dans la décomposition directe, il se forme essentiellement

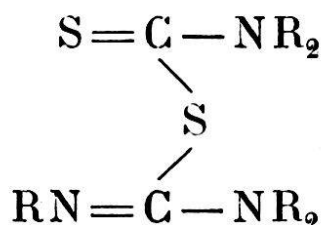
de l'isocyanate, mais aussi un peu de phényl- et de méthylsénévol, et que l'isocyanate et la thiurée régénérés réagissent de nouveau ensemble pour reformer le produit d'addition qui se décompose immédiatement et toujours de la même manière, tandis que les sénévols et les urées, qui n'agissent pas entre eux, restent inaltérés. De cette façon, l'isocyanate disparaîtrait peu à peu et tout le mélange finirait par être transformé en sénévols et en urées. Ce mécanisme suffirait à rendre compte de la décomposition de l'isocyanate avec la thiocarbanilide, si la décomposition d'un produit symétrique en isocyanate et en thiurée n'était pas très improbable, mais il est insuffisant dans le cas de la méthylphénylthiurée. En effet, si la thiurée réagissait à une haute température avec la formule symétrique, le produit d'addition intermédiaire devrait posséder l'une ou l'autre des deux premières formules. Mais aucune d'entre elles ne permet de concevoir la formation simultanée des deux sénévols et des deux urées. Il faudrait, pour que ces quatre substances pussent prendre naissance, que les deux isomères représentés par les formules I et II se formassent à la fois comme produits intermédiaires. Ceci ne nous semble pas admissible, car dans aucun cas où nous avons fait réagir l'isocyanate sur une thiurée secondaire, nous n'avons obtenu deux isomères.

On pourrait cependant objecter que les produits d'addition ont tous été obtenus à basse température et qu'il est possible qu'un seul isomère se forme à froid, mais que les deux prennent naissance à chaud. Nous ne pensons pas cependant que cette objection mérite qu'on s'y arrête.

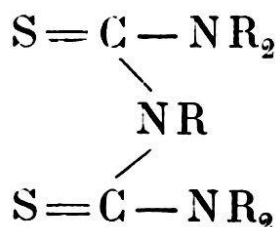
Le fait même que nous n'avons jamais constaté la formation que d'un seul des isomères possibles, est une preuve de la constitution asymétrique du produit.

Quant aux formules III et IV, elles sont tautomériques et tout ce que nous disons de l'une doit s'appliquer à l'autre. Chacune d'elles rend parfaitement compte de la décomposition en isocyanate et en méthylphénylthiurée. Quant à la décomposition secondaire, elle s'explique également par la formation d'un produit intermédiaire, répondant à l'une ou à l'autre des ces formules.

MM. Billeter (Ber. XXI, 1668) et Rivier (Thèse inaugurale, Neuchâtel, 1895) ont constaté que les chlorures thiocarbamiques réagissent sur les thiurées tertiaires en donnant des produits dont la constitution est représentée par la formule générale

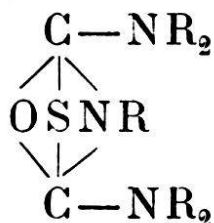


et qui ont été appelés pseudodithiobiurets. Ces corps se transforment, sous l'influence de la chaleur, en dithiobiurets normaux

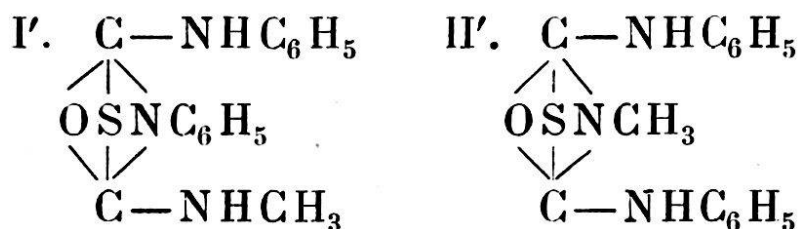


Pour expliquer cette transformation intramoléculaire, M. Billeter admet la formation d'un produit intermédiaire, dans lequel les liaisons doubles de la

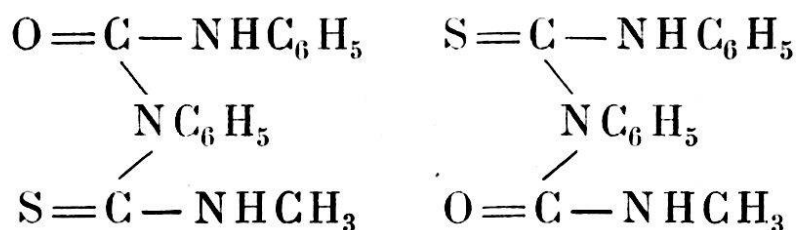
première formule deviennent simples et où les deux atomes de carbone caractéristiques des biurets sont unis par l'intermédiaire de deux atomes et d'un radical bivalents.



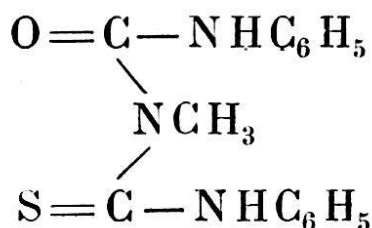
Il est bien clair, pour en revenir à nos monothio-biurets, qu'à la température de décomposition du méthyldiphénylmonothio-biuret les atomes qui constituent les molécules d'isocyanate et de thiurée peuvent former le groupement représenté par l'une des deux formules III et IV. Mais ce groupement n'est pas stable à cette température, et par conséquent une partie des molécules se décomposent immédiatement en régénérant les composants qui entrent de nouveau en réaction, tandis que les autres peuvent se transformer d'après le même mécanisme que les pseudo-dithio-biurets en un groupement représenté par l'une ou par l'autre des deux formules suivantes :



Mais ces molécules sont instables et subissent une nouvelle transformation en donnant des monothio-biurets de constitution normale. Il est aisé de voir que le groupement I' peut donner, suivant l'atome de carbone sur lequel le soufre se fixe, deux molécules isomères :



Le groupement II', à cause de sa symétrie, ne peut donner qu'un produit normal

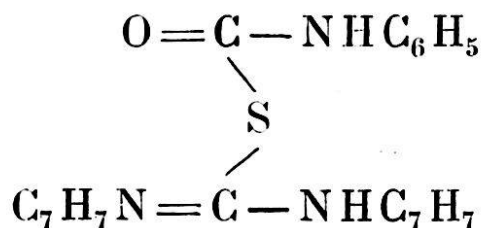


Enfin, ces produits symétriques eux-mêmes sont instables à la température où ils se forment et se décomposent immédiatement, le premier en méthylsénévol et en carbanilide, les deux autres en phénylsénévol et en méthylphénylurée. D'ailleurs, il n'est pas nécessaire d'admettre la formation intermédiaire de ces produits de constitution normale, et on peut fort bien concevoir une décomposition directe des produits I' et II'.

Ce mécanisme permet de rendre compte des phénomènes de décomposition dans tous les cas que nous avons étudiés, et nous ne connaissons aucun fait expérimental à leur opposer. Au contraire, en admettant que les thiurées réagissent avec la formule symétrique, on n'arrive à interpréter les phénomènes observés qu'au moyen d'hypothèses fort peu vraisemblables et en méconnaissant des analogies bien constatées; dans certains cas même, on se trouve dans une impossibilité presque absolue de rendre compte des faits. Comme nous avons le choix entre les deux hypothèses,

nous n'hésitons pas, par conséquent, à admettre que les thiurées réagissent avec l'isocyanate de phényle sous la forme asymétrique.

Phényldi-p-crésylpseudomonothiobiuret.



Le mélange d'isocyanate et de di-p-crésylthiurée, chauffé dans un bain d'huile à 45-50°, se solidifie en quelques jours. Lavé le produit brut avec l'éther de pétrole. Par cristallisation dans l'alcool il se forme des aiguilles blanches qui fondent en se décomposant à 122-123°

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

Dosage du soufre, par la méthode de Carius.

Matière employée	0g,2732
Sulfate de baryum	0g,1714
Soufre déduit	8,61 %
Théorie	8,53 %

Dosage de l'azote, par la méthode de Kjeldahl.

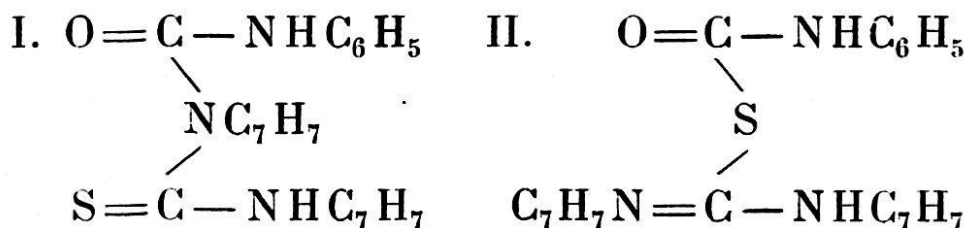
Matière employée	0g,2556
Azote obtenu	11,12 %
Théorie	11,20 %

Le phényldi-p-crésylmonothiobiuret se décompose à 122° en donnant de l'isocyanate de phényle, dont l'odeur disparaît complètement si on maintient pendant quelques minutes le mélange à cette température.

Pour étudier cette décomposition secondaire, un mélange d'isocyanate et de di-p-crésylthiurée fut chauffé à 150° jusqu'à ce que l'odeur d'isocyanate eut complètement disparu. La masse ne fond pas complètement, mais constitue une bouillie très claire. Cette bouillie fut ensuite distillée dans le vide. Il reste dans le tube, une fois la distillation terminée, un résidu solide qui est formé d'un mélange de phénylcrésylurée et de dicrésylurée, qui furent séparées par cristallisation dans l'alcool et qui furent identifiées par leur point de fusion, leur solubilité et leur aspect général.¹

Le liquide qui a distillé et qui présente une odeur de p-crésylsénévol a été additionné d'aniline; il se produit alors un mélange de thiocarbanilide et de phényl-p-crésylthiurée qui ont été séparées par cristallisation dans l'alcool et identifiées par leur point de fusion. Il est donc formé d'un mélange de phényl et de p-crésylsénévol.

Suivant la constitution que l'on admet pour la thiurée, le produit d'addition que nous avons obtenu doit répondre à l'une ou à l'autre des deux formules suivantes :



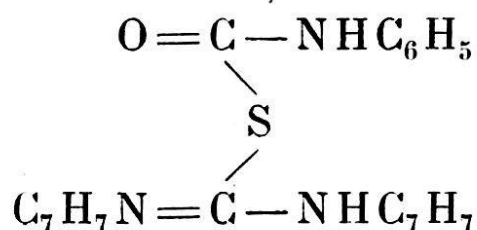
¹ Nous n'avons pas trouvé dans la dernière édition de Beilstein la description de la phényl-p-crésylurée. M. Goldschmidt (Ber. XXIII, 253) l'a cependant déjà obtenue, mais il ne l'a pas décrite. Nous l'avons préparée, pour l'identifier, en versant dans une solution benzénique de p-toluidine, la quantité calculée d'isocyanate de phényle. L'urée se forme avec dégagement de chaleur et se précipite. Elle se présente sous forme de très fines aiguilles de même aspect que la di-p-crésylurée et elle est plus soluble que cette dernière dans le benzène et dans l'alcool. Elle fond à 208°.

Dans le cas de la di-p-crésylthiurée, plus encore que dans ceux que nous avons étudiés jusqu'ici, la formule symétrique est insuffisante pour expliquer les phénomènes de décomposition. Tout d'abord, il est extrêmement improbable, pour les raisons indiquées plus haut, qu'un corps représenté par la formule I se décompose sous l'influence de la chaleur en régénérant l'isocyanate et la thiurée, mais surtout on ne voit absolument pas comment la thiurée, en réagissant avec la formule symétrique, pourrait se décomposer avec l'isocyanate en donnant de la di-p-crésylurée et du phénylsénévol. On ne peut pas admettre une addition au soufre car, ainsi que nous le verrons plus tard, l'isocyanate de phényle n'agit pas sur les thiurées normales complètement substituées. Ce fait nous semble constituer un argument de grande valeur contre la formule symétrique. Quoique cette dernière preuve ne nous soit donnée que dans le cas de la di-p-crésylthiurée, elle a évidemment une portée générale et si nous ne l'avons pas rencontrée dans les autres cas, cela tient simplement à ce que les autres thiurées dont nous avons étudié l'action contiennent le groupe phényle comme l'isocyanate.

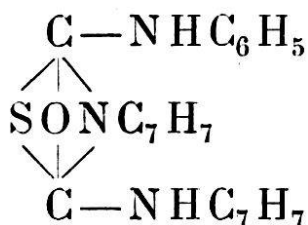
Si l'on admet au contraire que la thiurée réagit avec la formule asymétrique, on peut dans ce cas, comme dans ceux qui précèdent, donner une interprétation satisfaisante des phénomènes de décomposition.

Tout d'abord, on comprend qu'un produit d'addition répondant à la formule II se décompose en régénérant les composants. Quant à la réaction secondaire, c'est-à-dire la décomposition d'un mélange d'isocyanate et de thiurée à haute température, il suffit pour

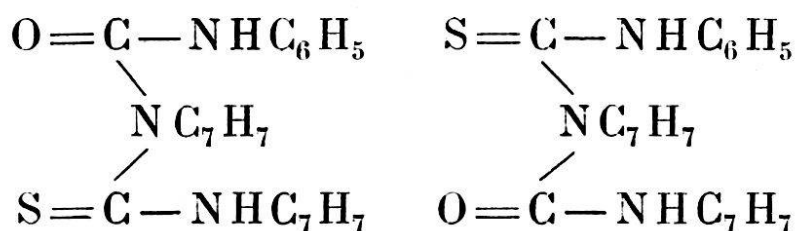
la comprendre d'admettre le mécanisme exposé dans le cas de la méthylphénylthiurée. Il se formerait donc un produit intermédiaire :



qui se transformerait en :



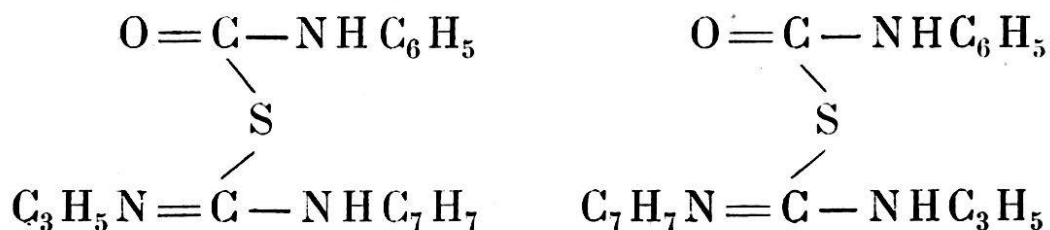
Ce dernier produit pourrait enfin se décomposer en donnant, suivant l'atome de carbone sur lequel le soufre se fixe, du phénylsénévol et de la di-p-crésylurée, d'une part, du p-crésylsénévol et de la phényl-p-crésylurée, d'autre part. Cette décomposition peut d'ailleurs se concevoir avec ou sans la formation des produits intermédiaires normaux :



Il est naturel qu'ici, comme dans le cas de la méthylphénylthiurée, ce n'est qu'une partie du produit intermédiaire qui subit ces transformations qui aboutissent à la formation des sénévols et des urées, et que le reste se décompose en régénérant les ingrédients, qui réagissent de nouveau entre eux, de telle

sorte que tout le mélange finit par être transformé en sénévols et en urées.

Allylphényl-p-crésylpseudomonothiobiuret.



Le mélange d'isocyanate et d'allyl-p-crésylthiurée, qui forme une bouillie claire, se solidifie en quatre jours dans un bain d'huile à 40-45°. Lavé le produit avec de l'éther de pétrole et cristallisé dans l'alcool. Le produit d'addition forme des aiguilles blanches, facilement solubles dans l'alcool et le benzène, moins dans l'éther, insolubles dans l'éther de pétrole. Point de fusion 92-93°.

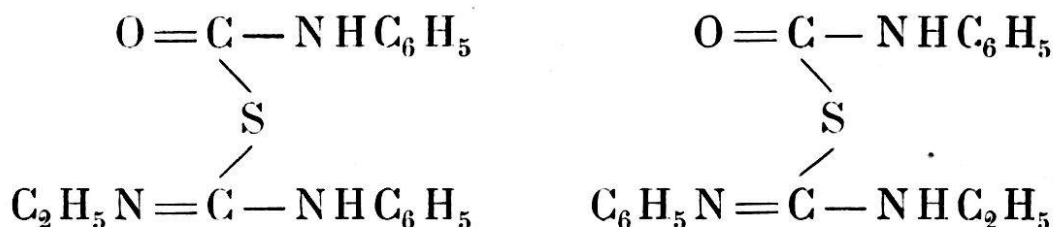
Dosage du soufre, par la méthode de Carius.

Matière employée	0g,3306	0g,2802
Sulfate de baryum	0g,2296	0g,1988
Soufre déduit	9,51 %	9,74 %
Théorie	9,61 %	

L'allylphénylcrésylmonothiobiuret ne se décompose qu'à 140-150°, température à laquelle il se produit une odeur d'isocyanate. Si on maintient cette température pendant quelques minutes, l'odeur d'isocyanate disparaît et est remplacée par une odeur de sénévols. Par décomposition rapide, en plaçant les substances dans un bain préalablement chauffé à 170° et en distillant immédiatement dans le vide les produits qui se forment, j'ai constaté la formation d'une quantité

prédominante d'isocyanate à côté d'un peu de sénévols. J'ai cherché à étudier la décomposition secondaire en chauffant un mélange d'isocyanate et d'allyl-p-crésylthiurée jusqu'à ce que l'odeur d'isocyanate ait disparu, puis en séparant, par distillation dans le vide, les sénévols des urées. Des difficultés pratiques provenant de ce que ce cas est plus compliqué que les précédents et que par conséquent les produits de décomposition sont plus difficiles à purifier, provenant aussi du fait que l'un des six produits dont on pouvait prévoir la formation, la p-crésylallylurée, n'a pas été décrite, m'ont fait renoncer, faute de temps, à continuer ces recherches. Il est probable qu'elles auraient confirmé l'hypothèse exposée plus haut.

Ethyldiphénylpseudomonothiuret.



Le mélange d'isocyanate et d'éthylphénylthiurée finement pulvérisée forme une bouillie épaisse qui, abandonnée à la température ordinaire, se solidifie complètement en huit à dix jours. Chauffée au bain d'huile à 50°, la bouillie devient d'abord moins épaisse, et après un à deux jours elle constitue une masse visqueuse qui se prend rapidement par frottement. Lavé avec de l'éther de pétrole et recristallisé dans l'alcool, le produit se présente sous forme d'aiguilles blanches facilement solubles dans l'alcool, le benzène et l'éther. Point de fusion 103°.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

Dosage du soufre, méthode de Carius.

Matière employée	0g,2527	0g,2442
Sulfate de baryum	0g,1942	0g,1893
Soufre déduit	10,55%	10,65%
Théorie	10,70%	

Dosage de l'azote, méthode de Kjeldahl.

Matière employée	0g,2166	0g,2153
Azote obtenu	14,16%	13,97%
Théorie	14,05%	

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Substance employée	0g,2546
Acide carbonique obtenu	0g,5978
Carbone déduit	64,04%
Théorie	64,21%
Eau obtenue	0g,1346
Hydrogène déduit	5,87%
Théorie	5,69%

Détermination du poids moléculaire, par cryoscopie dans le benzène $K=53$.

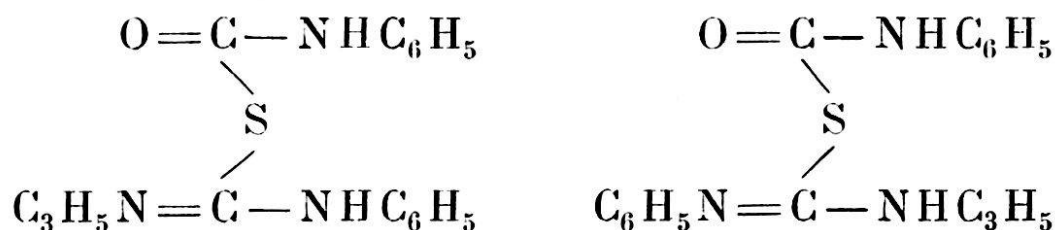
Matière employée $g=$	0g,2243	0g,4365
Benzène employé $G=$	13g,68	13g,68
Abaissement $\Delta=$	0°,281	0°,548
Poids moléculaire déduit	309	300
Théorie	299	

L'éthyldiphénylmonothiobiuret fond sans se décomposer. Ce n'est qu'à 140° qu'il se produit une odeur

d'isocyanate. Si l'on maintient pendant quelques minutes le mélange à cette température, l'odeur d'isocyanate disparaît et il se produit une odeur de sénévol.

Nous n'avons pas étudié la décomposition de ce corps d'une manière plus approfondie. Ce que nous avons constaté nous semble suffisant pour établir que ce produit se comporte comme le méthyl-diphényl-pseudomonothiobiuret et qu'il a par conséquent une structure analogue.

Allyldiphénylpseudomonothiobiuret.



Le mélange d'allylphénylthiurée et d'isocyanate se prend après trois à quatre jours à la température ordinaire. Le produit est très facilement soluble dans l'éther acétique et l'alcool, un peu moins dans le benzène et l'éther. Point de fusion 97-98°.

Dosage du soufre, méthode de Carius.

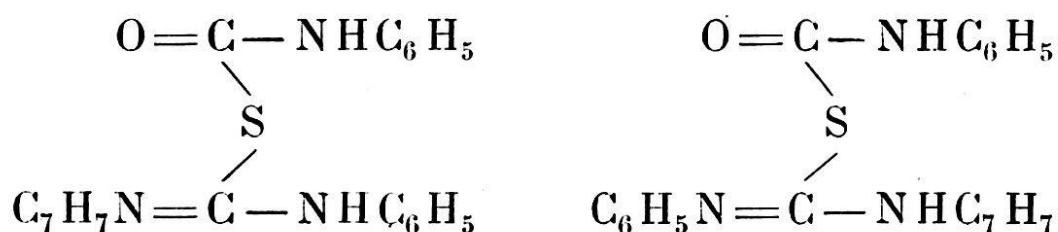
Matière employée	0g,2508	0g,3490
Sulfate de baryum	0g,1872	0g,2595
Soufre déduit	10,25 %	10,22 %
Théorie	10,29 %	

Dosage de l'azote, méthode de Kjeldahl.

Matière employée	0g,2784
Azote obtenu	13,37 %
Théorie	13,50 %

Ce produit ne se décompose qu'à 150° environ, en donnant de l'isocyanate; si on le maintient pendant 2 à 3 minutes à cette température, l'odeur d'isocyanate disparaît. L'analogie de cette décomposition avec celle des produits précédents nous fait admettre aussi pour ce corps la formule asymétrique.

Diphényl-p-crésylpseudomonothiobiuret.



Le mélange d'isocyanate et de phényl-p-crésylthiurée se solidifie après 1 à 2 jours dans un bain d'huile à 45°. Le produit a été lavé avec de l'éther de pétrole. Le meilleur moyen pour l'obtenir bien cristallisé et le purifier consiste à le dissoudre dans le benzène à chaud et à ajouter un peu d'alcool à la solution. On obtient ainsi de belles aiguilles blanches, solubles dans l'alcool et le benzène et qui fondent en se décomposant à 135°.

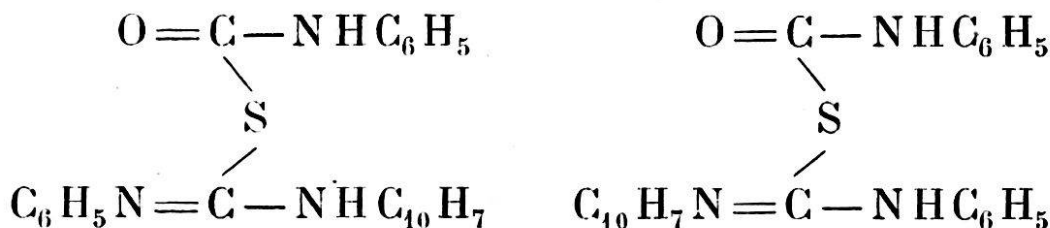
Dosage du soufre, méthode de Carius.

Matière employée	0g,2448	0g,2169
Sulfate de baryum	0g,1596	0g,1396
Soufre déduit	8,95%	8,84%
Théorie		8,86%

Le diphényl-p-crésylmonothiobiuret donne, en se décomposant, une odeur d'isocyanate de phényle, qui disparaît rapidement si on chauffe à 135° le mélange en décomposition, et qui est alors remplacée par une

odeur de sénévols. Nous donnons de cette décomposition la même explication que dans les cas précédents.

Diphényl-β-naphthylpseudomonothiuret.



Le mélange d'isocyanate et de phényl-β-naphthylthiurée, qui constitue une bouillie épaisse, se prend au bout de 4 à 5 jours dans le bain d'huile à 45-50°. Lavé avec de l'éther de pétrole; le produit ne peut pas être purifié par cristallisation dans l'alcool, car en solution alcoolique chaude il se décompose en partie en régénérant la thiurée. Dans le benzène, les cristaux qui se forment sont mal définis. Le moyen qui m'a paru le meilleur pour le purifier consiste à le dissoudre dans le benzène à chaud et à ajouter un peu d'alcool à la solution. On obtient ainsi des aiguilles blanches qui fondent en se décomposant à 131-132°.

Dosage de l'azote, méthode de Kjeldahl.

Matière employée	0g,2152	0g,2100
Azote obtenu	10,44%	10,56%
Théorie		10,58%

La substance se décompose à 131-132° en donnant presque uniquement de l'isocyanate et de la thiurée. Si on maintient pendant quelques minutes le mélange à cette température, l'odeur d'isocyanate disparaît et

des sénévols prennent naissance. Ce produit se comporte donc comme les précédents, et par conséquent nous lui attribuons aussi la formule asymétrique.

Action de l'isocyanate sur la m-xylylphénylthiurée.

Un mélange en quantités équimoléculaires d'isocyanate et de m-xylylphénylthiurée, placé dans un bain d'huile à 45-50°, devient rapidement visqueux et l'odeur d'isocyanate disparaît à peu près complètement en 3 à 4 jours. Cette masse visqueuse, abandonnée à la température ordinaire, se solidifie complètement après 1 ou 2 jours. Ce produit est très soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène; il l'est également, quoique moins, dans l'éther de pétrole, et se distingue par là des autres produits décrits qui sont insolubles ou à peu près dans ce dernier dissolvant. De toutes ces solutions, la substance se sépare par refroidissement ou par évaporation à la température ordinaire, sous forme d'une huile qui se transforme avec le temps en un corps solide amorphe. Je n'ai donc pas obtenu ce produit cristallisé et je n'en ai pas fait d'analyses. Il se comporte à l'égard de la chaleur comme les corps précédemment décrits. Il est donc aussi, selon toute probabilité, un produit d'addition ayant la formule asymétrique.

Action de l'isocyanate sur l'éthylallylthiurée.

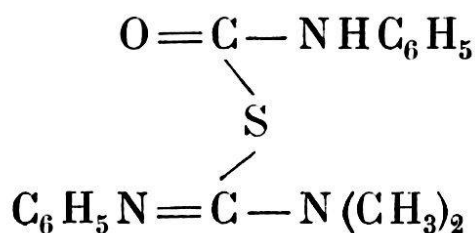
L'éthylallylthiurée se dissout à peu près complètement dans une quantité équimoléculaire d'isocyanate de phényle. Ce mélange ne subit aucune modification

à la température ordinaire, même après plusieurs semaines. Si on le chauffe au bain d'huile à 45°, toute la thiurée se dissout, et après 24 heures environ, on obtient un liquide visqueux ne sentant plus l'isocyanate, mais possédant une odeur très nette d'allylsénévol. Ce liquide se prend en partie par refroidissement.

Je n'ai donc pas obtenu le produit d'addition cherché. Faute de temps, je n'ai pas étudié les produits de décomposition, car l'éthylallylurée, dont il faudrait constater la présence pour confirmer dans ce cas le mécanisme de décomposition exposé pour la dicrésylthiurée et l'isocyanate, n'a pas été décrite et les sénévols, à moins d'opérer sur de grandes quantités, sont assez difficiles à séparer et à identifier.

Action de l'isocyanate de phényle sur les thiurées tertiaires.

Diméthylphénylpseudomonothiobiuret.



Si on chauffe au bain d'huile à 45° un mélange, en quantités équimoléculaires, d'isocyanate de phényle et de diméthylphénylthiurée, l'isocyanate disparaît peu à peu, et après 5 à 6 jours le mélange ne possède plus qu'une odeur de phénylsénévol. En enlevant celui-ci avec de l'éther de pétrole, on obtient un résidu qui n'est autre chose que la diméthylphénylurée. Le

mélange d'isocyanate et de diméthylphénylthiurée, abandonné à la température du laboratoire dans un tube bien fermé, se durcit peu à peu; après 4 à 5 semaines, il est complètement solidifié et ne sent plus l'isocyanate, mais possède une faible odeur de phényl-sénévol. Après recristallisation dans l'alcool, ce produit se présente sous forme d'aiguilles blanches, qui fondent en se décomposant à 107-108°. Ces aiguilles ne sont pas très solubles dans l'alcool, le benzène et l'éther; elles sont insolubles dans l'éther de pétrole.

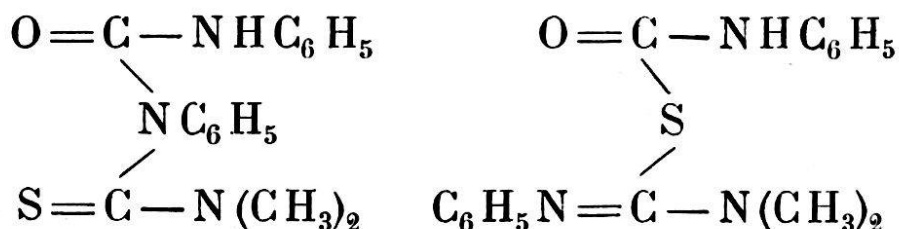
Dosage du soufre, méthode de Carius.

Substance employée	0g,3355
Sulfate de baryum	0g,2646
Soufre déduit	10,86%
Théorie	10,70%

Dosage de l'azote, méthode de Kjeldahl.

Substance employée	0g,1936
Azote obtenu	13,95%
Théorie	14,05%

Le produit d'addition obtenu ne peut avoir que l'une des deux formules suivantes :



Pour déterminer laquelle de ces deux formules est exacte, j'ai pensé à faire réagir le chlorure diméthylthiocarbamique sur la carbanilide. Celle-ci ayant la constitution symétrique, le produit de cette réaction

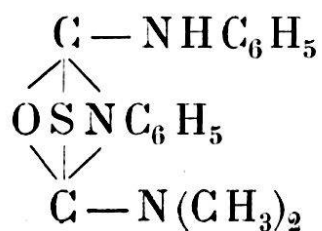
devrait nécessairement répondre à la formule I, et de son identité ou de sa non-identité avec le produit d'addition de l'isocyanate et de la diméthylphénylthiurée, on pourrait déduire la formule de celui-ci. Le chlorure éthylphénylthiocarbamique étant plus stable, et par conséquent plus facilement accessible et plus maniable que le chlorure diméthylthiocarbamique, j'ai cherché, dans le but de me renseigner sur la préparation et la purification du corps à obtenir, à faire agir le premier chlorure sur la carbanilide. A cet effet, molécules égales de chlorure et de carbanilide furent mélangées et additionnées de 5-6 fois la quantité de benzène nécessaire pour dissoudre le chlorure. Ce mélange, agité pendant une semaine dans un flacon bien fermé, ne subit aucune modification. Cependant, si on le chauffe au réfrigérant ascendant, toute la carbanilide se dissout en 12-13 heures. En ajoutant de l'éther de pétrole à la solution ainsi obtenue, il se sépare une masse visqueuse, qui donne, si on la chauffe sur une lame de platine, une odeur très nette d'isocyanate. Ceci peut faire supposer que ce corps a une constitution différente de celle du produit décrit, qui se décompose différemment. Des difficultés pratiques et le manque de temps ne m'ont pas permis de purifier ce produit, mais j'espère reprendre ce travail et le mener à bien.

Le produit d'addition obtenu, qui ne peut se former qu'à la température ordinaire, est cependant assez stable; il ne se décompose en effet qu'à 107-108°. Si on plonge dans un bain d'huile, préalablement chauffé à 140°, un tube contenant la substance et dans lequel on maintient le vide, il distille un liquide ayant une odeur de phénylsénévol, à côté de laquelle on distingue

une odeur faible mais nette d'isocyanate. Si on ajoute de l'aniline à ce liquide, il se forme de la thiocarbanilide, qui a été identifiée par son point de fusion, sa solubilité et son aspect. J'ai constaté en outre la formation de quelques petites aiguilles mélangées à des paillettes de thiocarbanilide, de sorte que je n'ai pas pu en prendre le point de fusion; elles étaient d'ailleurs en quantité trop faible pour qu'il fût possible de les recristalliser. Il est probable que ces aiguilles étaient de la carbanilide. Le résidu resté dans le tube était de la diméthylphénylurée.

La première des formules données comme possibles pour ce corps ne permet pas de rendre compte de sa décomposition. On ne comprend pas davantage comment un mélange d'isocyanate et de diméthylphénylthiurée pourrait se décomposer, comme il a été dit, si la thiurée avait la formule symétrique.

Si l'on admet la deuxième formule, on peut supposer, comme dans le cas des thiurées secondaires, que le produit décrit subit une transformation intramoléculaire et qu'il se forme passagèrement un corps de la formule :



Ce produit semble pouvoir se décomposer de deux manières différentes, en isocyanate et en diméthylphénylthiurée, ou bien en phénylsénévol et en diméthylphénylurée. D'ailleurs il est naturel que, ce produit intermédiaire n'étant pas symétrique, l'une des décompositions puisse se produire de préférence à

l'autre. D'après nos expériences, la deuxième se produirait en effet presque uniquement.¹

Donc ici encore, la thiurée a réagi avec la formule asymétrique.

Action de l'isocyanate de phényle sur la dipropylphénylthiurée.

Le mélange d'isocyanate et de dipropylphénylthiurée se liquéfie complètement si on le chauffe à 45°, et l'odeur d'isocyanate disparaît peu à peu à mesure qu'il se forme du phénylsénévol. Par refroidissement il se sépare des cristaux prismatiques blancs qui, après recristallisation dans l'éther de pétrole, fondent à 71-72°. Puisque, dans cette décomposition, il se forme du phénylsénévol, il était à prévoir que ces cristaux étaient de la dipropylphénylurée. Ce corps n'ayant pas été décrit, je l'ai préparé en faisant réagir la dipropylamine avec l'isocyanate de phényle. Le produit de la réaction est très soluble dans les dissolvants ordinaires, un peu moins dans l'éther de pétrole. Par cristallisation dans ce dernier dissolvant, on l'obtient sous forme de prismes blancs qui fondent à 71-72°. Cette urée et le produit solide obtenu dans la décomposition de l'isocyanate avec la dipropylphénylthiurée

¹ Il est à remarquer que tous les produits d'addition d'une thiurée avec l'isocyanate, que nous avons étudiés jusqu'ici, se décomposent par la chaleur, essentiellement en régénérant les composants, et que ce n'est qu'une petite partie qui subit les transformations qui aboutissent à la formation d'un sénévol et d'une urée. Dans le cas qui nous occupe, au contraire, ces transformations moléculaires sont plus importantes que la décomposition directe. Il n'y a d'ailleurs rien d'étonnant à cela. Sans le secours de l'expérience, il serait impossible de dire lequel des deux phénomènes doit se passer le plus facilement, et l'expérience nous apprend que c'est tantôt l'un, tantôt l'autre.

ont non-seulement le même point de fusion, mais leur solubilité et leur aspect sont aussi les mêmes. Le mélange d'isocyanate et de dipropylphénylthiurée se décompose donc en phénylsénévol et en dipropylphénylurée. A la température ordinaire, l'isocyanate n'agit pas sur la dipropylphénylthiurée et le produit d'addition n'a pas été obtenu. La décomposition du mélange en question, en sénévol et en dipropylphénylurée, est absolument analogue à celle du mélange d'isocyanate et de diméthylphénylthiurée, et peut s'expliquer de la même manière. Nous en concluons que la dipropylphénylthiurée réagit aussi avec la formule asymétrique.

Action de l'isocyanate de phényle sur l'éthylthiocarbanilide.

L'éthylthiocarbanilide se dissout en grande partie, à la température ordinaire, dans une quantité équimoléculaire d'isocyanate de phényle, et en totalité si on élève un peu la température. Le mélange ne réagit pas à froid. Si on chauffe pendant quelques jours à 40-50°, l'odeur d'isocyanate disparaît complètement et, par refroidissement, se séparent des cristaux qui, après une recristallisation dans l'alcool, ont un point de fusion de 89-90°. Le point de fusion de l'éthyldiphénylurée est de 91°. Quant à la partie liquide, elle possède une odeur très nette de phénylsénévol.

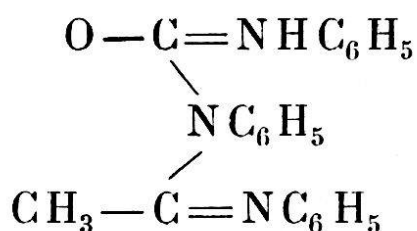
L'éthylthiocarbanilide se comporte donc exactement comme la dipropylphénylthiurée, et on peut admettre par conséquent qu'elle réagit aussi avec la formule asymétrique.

Action de l'isocyanate de phényle sur la thiacétanilide.

Mélangé la thiacétanilide pulvérisée avec soin avec l'isocyanate de phényle. Le mélange, qui constitue une bouillie très claire, a été abandonné à lui-même à la température du laboratoire. Pendant 2 à 3 jours, il semble ne se produire aucune réaction, puis un dégagement de gaz commence et dure pendant 5-6 jours. Ce gaz est incolore et inodore, il donne avec l'eau de baryte la réaction de l'acide carbonique, mais il brûle facilement, en donnant du dioxyde de soufre. Ce gaz est donc de l'oxysulfure de carbone. Dans le tube, une fois que le dégagement a cessé, il reste une masse solide, jaunâtre, n'ayant plus aucune odeur. Cette masse, chauffée sur la lame de platine, donne une odeur d'isocyanate. Elle est en partie très soluble dans l'alcool, en partie moins soluble. La partie la plus soluble n'est autre chose que de la thiacétanilide. Quant au résidu moins soluble, il cristallise, par évaporation de sa solution dans l'éther, en fines aiguilles blanches. Ces aiguilles fondent à 121-122° et donnent, si on les chauffe sur la lame de platine, une odeur d'isocyanate. Elles ne contiennent pas de soufre. Si on les chauffe dans l'alcool, il y a décomposition, et après plusieurs recristallisations successives, on obtient un produit qui se présente sous forme d'aiguilles blanches fondant à 130-131°, et qui doit être de la diphénylacétamidine. Il a en effet le même point de fusion que cette dernière; comme elle, il donne un précipité avec l'azotate d'argent, est soluble dans les acides et est précipité de cette solution acide

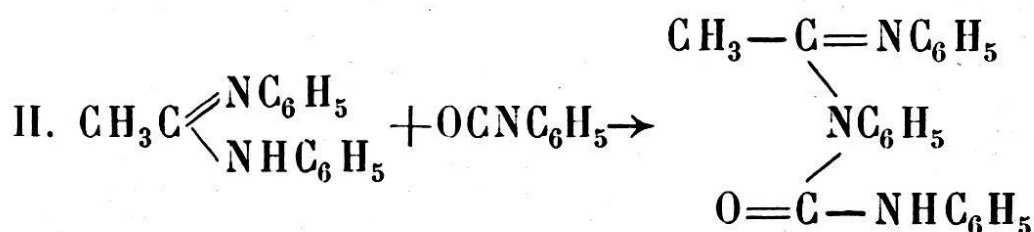
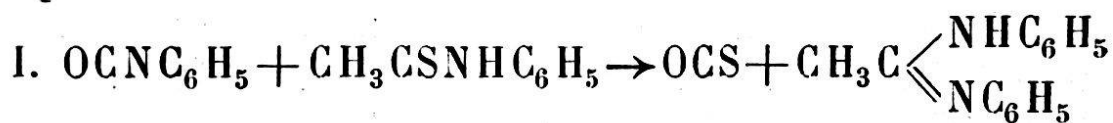
par les alcalis. A côté de ce produit on obtient une quantité notable de carbanilide (p. de f. 236). La partie la moins soluble du produit solide de l'isocyanate et de la thiacétanilide, qui ne contient pas de soufre et qui se décompose par la chaleur en donnant de l'isocyanate de phényle, pouvant être le produit d'addition de ce dernier et de l'amidine, j'ai cherché à faire réagir ces deux corps. Lorsqu'on les mélange, il se produit un dégagement très sensible de chaleur. En lavant le produit avec de l'éther de pétrole, en le dissolvant dans l'éther, puis en filtrant, on obtient, par évaporation de la solution, des aiguilles blanches qui fondent à 121-122°. Ces aiguilles, chauffées en solution alcoolique, se décomposent en donnant de la diphénylacétamidine et de l'isocyanate de phényle qui, avec l'alcool, forme de la carbanilide. Il est donc identique au produit, ayant même point de fusion, obtenu par l'action de l'isocyanate sur la thiacétanilide.

Ainsi, les produits de la réaction de l'isocyanate avec la thiacétanilide sont l'oxysulfure de carbone et la phénylimidoéthylidencarbanilide.

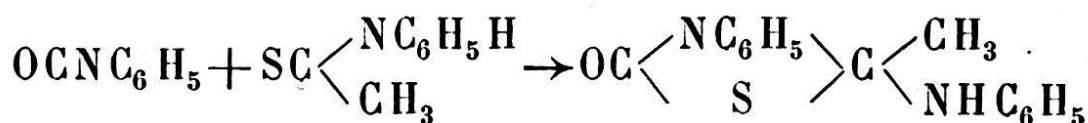


Pour s'expliquer la formation de ces deux corps, on doit admettre que, par l'action de l'isocyanate sur la thiacétanilide, il se forme de l'oxysulfure de carbone qui se dégage, et de la diphénylacétamidine qui réagit immédiatement avec l'isocyanate encore existant pour former le produit d'addition. Ceci est d'ailleurs con-

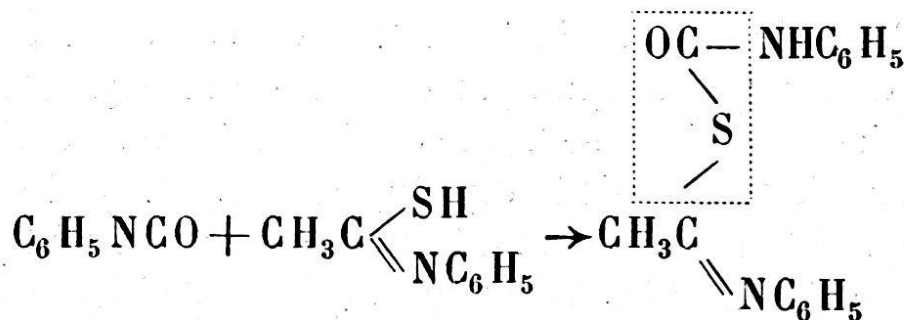
firmé par le fait qu'il reste de la thiacétanilide non altérée, lorsqu'on part d'un mélange de cette substance avec une quantité équimoléculaire d'isocyanate. Il faudrait, pour que la réaction fût complète, prendre deux molécules d'isocyanate pour une de thiacétanilide. La décomposition s'effectue donc en deux phases :



Il s'agit maintenant de s'expliquer la première phase. Il n'est pas admissible que le soufre et le groupe NC_6H_5 changent de place directement, mais on peut admettre la formation d'un produit intermédiaire. Chacune des deux formules de la thiacétanilide permet de concevoir un produit susceptible de se décomposer en oxysulfure de carbone et en amidine. Avec la formule symétrique on pourrait avoir :

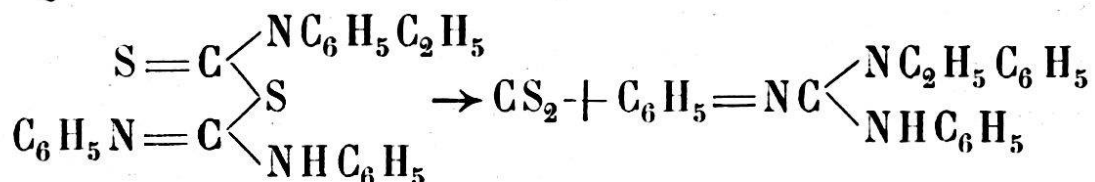


et avec la formule asymétrique :



Lequel de ces deux produits se forme-t-il en réalité? Nous pensons que c'est le second. En effet, si la première équation était exacte, une réaction analogue devrait se passer avec les thiamides complètement substituées. Or, l'isocyanate de phényle ne réagit pas sur les thiamides complètement substituées. Nous avons constaté nous-même ce fait pour la diéthylthiocarbanilide, qui ne se combine ni ne se décompose avec l'isocyanate, même à une température de 150°.

Il peut sembler étrange que le produit d'addition intermédiaire que nous admettons, et qui aurait la même structure que les produits d'addition que nous avons décrits, ne se décompose pas comme eux, et ne donne pas, comme on aurait pu le prévoir, du phénylsénévol et de l'acétanilide. Cependant, la décomposition dont il s'agit n'est pas sans analogies. En effet, M. Rivier a trouvé (Thèse inaugurale) que l'éthyltriphénylpseudodithiobiuret donne, quand on le chauffe, du sulfure de carbone et de l'éthyltriphénylguanidine



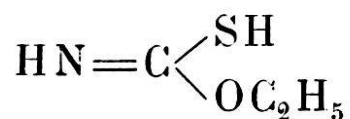
Nous pensons ainsi qu'il y a lieu d'admettre que la thiacétanilide réagit ici avec la structure asymétrique.

Action de l'isocyanate de phényle sur la phénylthiuréthane.

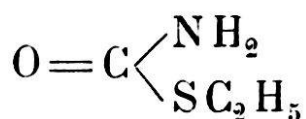
La phénylthiuréthane se dissout complètement dans une quantité équimoléculaire d'isocyanate chauffée à 50°, mais à cette température il ne se produit pas

d'action, même après plusieurs jours. Il en est de même à 100°. Si on chauffe le mélange à 140°, il se dégage de l'oxysulfure de carbone et de l'hydrogène sulfuré en même temps qu'un peu de mercaptan. Dans le tube reste une masse visqueuse, n'ayant plus l'odeur d'isocyanate, et dont je n'ai rien pu tirer. Je n'ai donc pas obtenu le produit d'addition et je ne pense pas que la décomposition très peu nette du mélange puisse donner des renseignements précis sur la constitution de la phénylthiuréthane, d'autant plus que cette décomposition ne se produit qu'à une température élevée.

Debus (Lieb. Ann. 72, 1) a constaté que la monothiuréthane

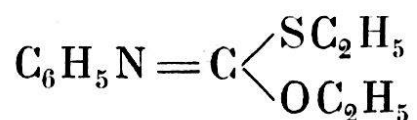


se décompose à 175° en éthylmercaptan et en acide cyanurique. Liebermann (Ann. 207, 165) pense que cette réaction pourrait s'expliquer par la formation, comme produit intermédiaire, de la carbonylsulféthylamine.



On pourrait de même, dans notre cas, supposer la formation de la carbonylsulféthylphénylamine. Il faut bien reconnaître que cette supposition paraîtrait bien peu vraisemblable s'il ne s'agissait pas d'une réaction ne se passant qu'à une température élevée. Quoi qu'il en soit, le fait de la formation du mercaptan nous a paru intéressant à signaler, car on sait que l'une des

preuves données par Liebermann (Ann. 207, 151) de la constitution asymétrique des thiuréthanes telles que



est la formation du mercaptan lorsqu'on traite avec la baryte. Le fait que nous signalons ne nous paraît cependant diminuer en rien la preuve de la constitution asymétrique donnée par Liebermann, car, tandis que la réaction sur laquelle il se base est nette, la décomposition que nous avons constatée ne se produit qu'à une température élevée, la quantité de mercaptan qui se forme est faible et la réaction n'est rien moins que nette.

RÉCAPITULATION

DES CORPS QUI FONT L'OBJET DE CE TRAVAIL

Substances dont l'action avec l'isocyanate a été étudiée.

Thiocarbanilide.
Méthylphénylthiurée.
Di-p-crésylthiurée.
Allyl-p-crésylthiurée.
Ethylphénylthiurée.
Allylphénylthiurée.
Phényl-p-crésylthiurée.
Phényl- β -naphtylthiurée.
m-Xylylphénylthiurée.
Ethylallylthiurée.
Diméthylphénylthiurée.
Dipropylphénylthiurée.
Ethylthiocarbanilide.
Thiacétanilide.
Phénylthiuréthane.
Diéthylthiocarbanilide.

Produits d'addition obtenus.

I. Pseudomonothiobiurets trisubstitués.

Triphénylpseudomonothiobiuret.
Méthyldiphénylpseudomonothiobiuret.
Phényldi-p-crésylpseudomonothiobiuret.
Allylphényl-p-crésylpseudomonothiobiuret.
Ethyldiphénylpseudomonothiobiuret.
Allyldiphénylpseudomonothiobiuret.
Diphényl-p-crésylpseudomonothiobiuret.
Diphényl- ζ -naphtylpseudomonothiobiuret.
m-Xylyldiphénylpseudomonothiobiuret.

II. Pseudomonothiobiuret tétrasubstitué.

Diméthyldiphénylpseudomonothiobiuret.

