Zeitschrift: Bulletin de la Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles

Herausgeber: Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles

Band: 32 (1903-1904)

Artikel: Sur la réversibilité de la transformation des pseudodithiobiurets pentasubstitués en dithiobiurets normaux

Autor: Rivier, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-88499

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: 03.07.2025

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

Séance du 27 novembre 1903

SUR LA RÉVERSIBILITÉ

DE LA

TRANSFORMATION DES PSEUDODITHIOBIURETS PENTASUBSTITUÉS

EN DITHIOBIURETS NORMAUX

PAR H. RIVIER, PROFESSEUR

On sait que les chlorures thiocarbamiques bisubstitués s'additionnent à froid aux thiurées tertiaires pour produire les chlorhydrates de bases auxquelles M. Billeter a donné le nom de *pseudodithiobiurets pentasubstitués*.

$$S{=}C\begin{cases}NR_2\\Cl\end{cases} + RN{=}C\begin{cases}SH\\NR_2\end{cases} \longrightarrow \begin{matrix}S{=}C\\RN{=}C\end{matrix}\begin{cases}NR_2\\S\\NR_2, ClH\end{cases}$$

Mises en liberté, ces bases se transforment par la chaleur en leurs isomères, les *dithiobiurets pentasubstitués normaux*[1]

$$\begin{matrix}S{=}C\\RN{=}C\end{matrix}\begin{cases}NR_2\\S\\NR_2\end{cases} \longrightarrow \begin{matrix}S{=}C\\S{=}C\end{matrix}\begin{cases}NR_2\\NR\\NR_2\end{cases}$$

Il a été constaté, quelques années plus tard, que plusieurs de ces dithiobiurets normaux, traités en

[1] Ber. d. d. ch. G. XXVI, 1684. *Bull. de la Soc. des sc. nat. de Neuchâtel,* XXI, 153; XXII, 209-253.

solution par un courant d'acide chlorhydrique, subissent la transformation inverse et reproduisent les chlorhydrates du ou des pseudodithiobiurets correspondants[1]. M. Maret[2] a étudié l'action de l'acide chlorhydrique sur différents dithiobiurets de constitution normale et a remarqué que si dans un de ces corps l'atome d'azote lié aux deux atomes de carbone porte le radical C_6H_5, cette transformation dans le ou les isomères pseudo est quantitative, tandis que s'il porte le radical C_2H_5 il n'y a pas transformation, mais décomposition de la molécule.

Il est à prévoir que le premier cas se produira toutes les fois que dans un de ces dithiobiurets l'atome d'azote en question porte un radical arylique, tandis que, lorsqu'il porte un groupe alcoylique, cette transformation n'aura pas lieu et sera remplacée par une décomposition.

Pour vérifier cette manière de voir, j'ai étudié l'action de l'acide chlorhydrique sur quelques dithiobiurets possédant, liés à cet atome d'azote, l'un des radicaux benzyle, α-naphtyle et β-naphtyle.

Chlorures thiocarbamiques. — Les chlorures thiocarbamiques bisubstitués les plus accessibles étant les chlorures méthyl- et éthylphénylthiocarbamiques, je n'ai employé que ceux-là, dont le mode de préparation est décrit à plusieurs reprises dans les publications sus-mentionnées.

Sénévols. — J'ai préparé le *benzylsénévol* en ajoutant à du thiophosgène (1 mol.) dilué avec quatre à cinq fois son poids de chloroforme, une solution aqueuse de

[1] *Bull. Soc. neuch. sc. nat.*, XXVII, 174.
[2] Ibid., XXIX, 75-106.

benzylamine (1 mol.), opération pendant laquelle on refroidit en introduisant de temps en temps des morceaux de glace. Puis on ajoute peu à peu, avec les mêmes précautions, une solution de soude caustique (2 mol.).

$$C_7H_7NH_2 + CSCl_2 + 2NaOH \longrightarrow C_7H_7NCS + 2ClNa + 2H_2O$$

Le benzylsénévol, qui se trouve dans la solution chloroformique, est purifié par distillation dans le vide. Il bout à 119° sous une pression de 9mm, et à 125-126° ss. 12mm.

L'α- et le β-naphtylsénévol se préparent, en solution éthérée, par l'action d'une mol. de thiophosgène sur 3 mol. d'α- ou de β-naphtylamine. Le chlorhydrate de l'amine se précipite :

$$3C_{10}H_7NH_2 + CSCl_2 \longrightarrow C_{10}H_7NCS + 2C_{10}H_7NH_2, ClH$$

La solution éthérée, après filtration, est concentrée et le sénévol purifié par cristallisation.

Thiurées. — J'ai préparé plusieurs thiurées tertiaires, dont quelques-unes nouvelles. Ce sont :

La *méthylphénylbenzylthiurée* $CSNC_6H_5CH_3NHC_7H_7$ et l'*éthylphénylbenzylthiurée* $CSNC_6H_5C_2H_5NHC_7H_7$ produites par l'action du benzylsénévol sur la méthyl- et sur l'éthylaniline. Elles ont déjà été décrites par M. Dixon [1].

La *méthylphényl-α-naphtylthiurée* $CSNC_6H_5CH_3NHC_{10}H_7\alpha$ se forme par l'action de l'α-naphtylsénévol sur la méthylaniline. Cristaux incolores, facilement solubles dans l'alcool à chaud, peu à froid, et fondant à 135°,5-136°.

[1] *Journal of the chem. Society* 59, 563.

Dosage du soufre en tube scellé.

Matière employée	0g,2572
Sulfate de baryum obtenu	0g,2077
Soufre déduit	11,09 %
Calculé pour $C_{18}H_{16}N_2S$	10,96 %

La *méthylphényl-β-naphtylthiurée* $CSNC_6H_5CH_3NHC_{10}H_7\beta$, par l'action du β-naphtylsénévol sur la méthylaniline. Gebhardt[1] la décrit comme *jaune* et fondant à 127°. Suffisamment purifiée, je l'ai obtenue sous forme de cristaux *incolores*, facilement solubles dans l'alcool à chaud, peu à froid, et fondant à 124°,5-125°.

Dosage du soufre en tube scellé.

Matière employée.	0g,2426
Sulfate de baryum obtenu	0g,1949
Soufre déduit	11,04 %
Calculé pour $C_{18}H_{16}N_2S$	10,96 %

L'*éthylphényl-α-naphtylthiurée* $CSNC_6H_5C_2H_5NHC_{10}H_7\alpha$, par l'action de l'α-naphtylsénévol sur l'éthylaniline. Plaques incolores, facilement solubles dans l'alcool à chaud, peu à froid, et fondant à 129°-129°,5.

Dosage du soufre en tube scellé.

Matière employée . . .	*a)* 0g,2491	*b)* 0g,3004
Sulfate de baryum obtenu	0g,1906	0g,2305
Soufre déduit	10,48 %	10,54 %
Calculé pour $C_{19}H_{18}N_2S$	10,47 %	

L'*éthylphényl-β-naphtylthiurée* $CSNC_6H_5C_2H_5NHC_{10}H_7\beta$, par l'action du β-naphtylsénévol sur l'éthylaniline.

[1] Ber. XVII, 2091.

Plaques incolores, facilement solubles dans l'alcool à chaud, peu à froid, et fondant à 128°,5-129°.

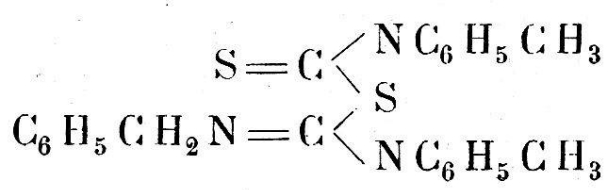
Dosage du soufre en tube scellé.

Matière employée . . .	*a)* 0g,2526	*b)* 0g,2229
Sulfate de baryum obtenu	0g,1936	0g,1708
Soufre déduit	10,53 %	10,52 %
Calculé pour $C_{19}H_{18}N_2S$	10,47 %	

Pseudodithiobiurets et dithiobiurets pentasubstitués.

La préparation de ces corps est décrite en détail dans les publications citées ci-dessus. Rappelons seulement qu'en laissant agir à froid, pendant quelques jours, en solution chloroformique concentrée, un chlorure thiocarbamique (1 mol.) et une thiurée tertiaire (1 mol.), on obtient une solution sirupeuse d'un chlorhydrate de pseudodithiobiuret; il est facile de l'en séparer en la broyant avec de l'éther. Ces chlorhydrates sont des poudres cristallines, solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther. En faisant agir sur eux une base, on obtient les pseudodithiobiurets, corps de nature basique, qu'une ébullition plus ou moins prolongée de leur solution alcoolique transforme en dithiobiurets normaux. Ces derniers sont des corps neutres, plus colorés que leurs isomères pseudo.

Diméthyldiphénylbenzylpseudodithiobiuret.



Son chlorhydrate, qui est une poudre blanche cristalline, s'obtient par addition du chlorure méthylphénylthiocarbamique à la méthylphénylbenzylthiurée. Pour obtenir la base libre, j'ai dissous le chlorhydrate dans l'alcool, dans un entonnoir à robinet, puis ajouté une solution aqueuse très diluée de carbonate de sodium jusqu'à réaction alcaline. En extrayant par l'éther, la base passe en solution éthérée, d'où on la retire par évaporation dans le vide. Je n'ai pas réussi à obtenir ce pseudodithiobiuret cristallisé, mais seulement sous forme d'une masse résineuse, amorphe, jaunâtre, insoluble dans l'eau et facilement soluble dans l'alcool. Vu l'impossibilité de le purifier par cristallisation, je n'en ai pas fait d'analyses.

Diéthyldiphénylbenzylpseudodithiobiuret.

$$\begin{array}{r} S = C \left\langle \begin{array}{l} N C_6 H_5 C_2 H_5 \\ S \\ N C_6 H_5 C_2 H_5 \end{array} \right. \\ C_6 H_5 C H_2 N = C \end{array}$$

Son chlorhydrate, absolument semblable au précédent, s'obtient de la même manière par addition du chlorure éthylphénylthiocarbamique à l'éthylphénylbenzylthiurée. La base, mise en liberté de la même manière que le pseudodithiobiuret précédent, se présente aussi sous forme d'une masse résineuse amorphe, jaunâtre, insoluble dans l'eau et facilement soluble dans l'alcool.

Quelques minutes d'ébullition de la solution alcoolique de ces deux pseudodithiobiurets suffisent pour les transformer complètement dans les deux dithiobiurets normaux correspondants.

Diméthyldiphénylbenzyldithiobiuret.

$$\begin{array}{l} S{=}C \left\langle \begin{array}{l} N\,C_6\,H_5\,C\,H_3 \\ N\,C\,H_2\,C_6\,H_5 \\ N\,C_6\,H_5\,C\,H_3 \end{array} \right. \\ S{=}C \end{array}$$

Petites plaques jaunes, facilement solubles dans l'alcool à chaud, peu à froid, et fondant à 124°,8-125°.

Dosage du soufre en tube scellé.

Matière employée . . .	*a*) 0g,2222	*b*) 0g,2455
Sulfate de baryum obtenu	0g,2570	0g,2843
Soufre déduit	15,88 %	15,91 %
Calculé pour $C_{23}H_{23}N_3S_2$	15,78 %	

En faisant passer dans la solution de ce corps dans le chloroforme un courant d'acide chlorhydrique, il ne se forme pas de chlorhydrate de l'isomère pseudo, mais il s'opère une décomposition qui n'a pas pu être absolument éclaircie.

Parmi ses produits, on trouve du chlorhydrate de méthylaniline en quantité correspondant environ à une molécule pour une de biuret. A côté de cela il se forme une masse sirupeuse jaune, sentant un peu le benzylsénévol, mais dont je n'ai pu, faute d'une quantité suffisante de substance, retirer aucun corps bien défini.

Diéthyldiphénylbenzyldithiobiuret.

$$\begin{array}{l} S{=}C \left\langle \begin{array}{l} N\,C_6\,H_5\,C_2\,H_5 \\ N\,C\,H_2\,C_6\,H_5 \\ N\,C_6\,H_5\,C_2\,H_5 \end{array} \right. \\ S{=}C \end{array}$$

Aiguilles jaunes, facilement solubles dans l'alcool à chaud, peu à froid, et fondant à 129°,5-130°.

Dosage du soufre en tube scellé.

Matière employée	0g,2620
Sulfate de baryum obtenu.	0g,2835
Soufre déduit	14,86 %
Calculé pour $C_{25}H_{27}N_3S_2$	14,79 %

En faisant passer dans la solution de ce corps dans le chloroforme un courant d'acide chlorhydrique, il s'opère aussi une décomposition dont les produits sont du chlorhydrate d'éthylaniline (env. 1 mol.), et une masse jaune sirupeuse sentant le benzylsénévol et d'où j'ai pu isoler en petite quantité un corps cristallisant en plaques jaunes fondant à 169°, dont la nature n'a pu être élucidée faute de substance. Deux dosages de soufre m'ont donné comme résultats 11,4 et 11,5 %.

Diéthyldiphényl-α-naphtylpseudodithiobiuret.

$$\begin{array}{r} S{=}C\left\langle\begin{array}{l} N\,C_6H_5\,C_2H_5 \\ S \end{array}\right. \\ \alpha\,C_{10}H_7N{=}C\left\langle\begin{array}{l} \\ N\,C_6H_5\,C_2H_5 \end{array}\right. \end{array}$$

Le chlorhydrate de ce corps se forme, d'après la méthode générale, par addition du chlorure éthylphénylthiocarbamique à l'éthylphényl-α-naphtylthiurée. C'est une poudre cristalline blanche, facilement soluble dans l'alcool. Sa solution dans l'alcool ordinaire se trouble peu à peu par séparation progressive de la base libre.

Celle-ci est très peu soluble dans l'alcool, et se précipite si l'on ajoute à la solution du chlorhydrate la quantité théorique d'aniline. Cette précipitation est presque quantitative par l'addition d'un peu d'eau, qui diminue encore la solubilité. Recristallisé en ajoutant de l'alcool à sa solution chloroformique, ce pseudodithiobiuret se présente sous forme de plaques jaunâtres, très peu solubles dans le chloroforme, et fondant à 113°,5-114°.

Dosage du soufre en tube scellé.

Matière employée	0g,2211
Sulfate de baryum obtenu.	0g,2163
Soufre déduit	13,44 %
Calculé pour $C_{28}H_{27}N_3S_2$	13,66 %

Diéthyldiphényl-β-naphtylpseudodithiobiuret.

$$\beta C_{10}H_7N = C \left\langle \begin{array}{l} S = C \left\langle \begin{array}{l} N C_6 H_5 C_2 H_5 \\ S \\ N C_6 H_5 C_2 H_5 \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Son chlorhydrate s'obtient dans les mêmes conditions que le précédent, par addition du chlorure éthylphénylthiocarbamique à l'éthylphényl-β-naphtylthiurée. Poudre cristalline blanche, semblable à son isomère α.

La base libre, isolée de la même manière que son isomère α, lui ressemble en tous points. Plaques jaunâtres, fondant à 127°,5-128°.

Dosage du soufre en tube scellé.

Matière employée	0g,2679
Sulfate de baryum obtenu.	0g,2653
Soufre déduit	13,60 %
Calculé pour $C_{28}H_{27}N_3S_2$	13,66 %

Ces deux pseudodithiobiurets sont beaucoup plus stables que tous ceux qui ont été décrits précédemment. On peut les dissoudre dans l'alcool bouillant et les obtenir bien cristallisés par refroidissement de leur solution, sans que cette opération les transforme dans leurs isomères normaux, si l'ébullition n'est pas prolongée. Pour que cette transformation soit complète, il faut maintenir la solution à l'ébullition pendant une à deux heures, tandis que pour les biurets précédents quelques minutes de ce traitement suffisent et que quelques pseudodithiobiurets contenant des groupes aliphatiques sont même difficiles à obtenir vu leur transformation rapide en normaux. Le groupe $C_{10}H_7$ qui se trouve au milieu de la molécule est donc, peut-être par le fait de sa masse, beaucoup moins mobile que les groupes C_7H_7, C_6H_5 et surtout C_2H_5.

Diéthyldiphényl-α-naphtyldithiobiuret.

$$\begin{array}{l} S{=}C\left\langle\begin{array}{l} N\,C_6H_5\,C_2H_5 \\ N\,C_{10}H_7\,\alpha \end{array}\right. \\ S{=}C\left\langle\begin{array}{l} N\,C_{10}H_7\,\alpha \\ N\,C_6H_5\,C_2H_5 \end{array}\right. \end{array}$$

Il s'obtient par ébullition prolongée de la solution alcoolique du pseudodithiobiuret correspondant. Prismes d'un jaune vif, facilement solubles dans l'alcool à chaud, peu à froid, et fondant à 158°-158°,5.

Dosage du soufre en tube scellé.

Matière employée	0g,2222
Sulfate de baryum obtenu.	0g,2207
Soufre déduit	13,64 %
Calculé pour $C_{28}H_{27}N_3S_2$	13,66 %

En faisant passer dans la solution de ce corps dans le chloroforme un courant d'acide chlorhydrique, il se transforme *quantitativement* dans le chlorhydrate du diéthyldiphényl-α-naphtylpseudodithiobiuret. Cette transformation a été vérifiée par la détermination du point de fusion de l'isomère pseudo, et par sa retransformation en biuret normal par la chaleur.

Diéthyldiphényl-β-naphtyldithiobiuret.

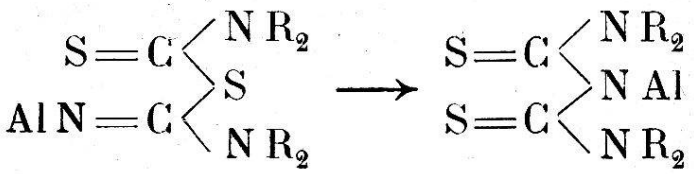
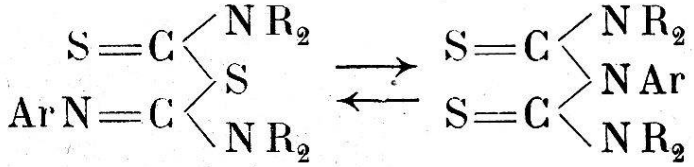
$$\begin{array}{l} S{=}C \left\langle \begin{array}{l} N\,C_6H_5\,C_2H_5 \\ N\,C_{10}H_7\,\beta \end{array} \right. \\ S{=}C \left\langle \begin{array}{l} N\,C_6H_5\,C_2H_5 \end{array} \right. \end{array}$$

Il s'obtient dans les mêmes conditions que le précédent, à partir du pseudodithiobiuret correspondant, et possède des propriétés semblables. Cristaux isométriques d'un jaune vif fondant à 130°-130°,5. L'acide chlorhydrique gazeux le transforme quantitativement dans le chlorhydrate du diéthyldiphényl-β-naphtylpseudodithiobiuret.

Dosage du soufre en tube scellé.

Matière employée	0g,2429
Sulfate de baryum obtenu.	0g,2409
Soufre déduit	13,62 %
Calculé pour $C_{28}H_{27}N_3S_2$.	13,66 %

La conclusion qui me paraît découler de ce travail peut être formulée comme suit :

Les dithiobiurets pentasubstitués dans lesquels l'atome d'azote lié aux deux atomes de carbone porte le radical benzyle ne sont pas transformés par l'acide chlorhydrique en pseudodithiobiurets, mais sont décomposés. Ils se comportent donc comme ceux qui contiennent à cette place le radical éthyle. Il est très probable que ce fait se produira toutes les fois que ce radical est de nature alcoylique. Dans ce cas la transformation d'un pseudodithiobiuret en biuret normal *n'est pas réversible.*

Au contraire les dithiobiurets pentasubstitués dans lesquels l'atome d'azote lié aux deux atomes de carbone porte le radical naphtyle, sont transformés quantitativement par l'acide chlorhydrique dans leurs isomères les pseudodithiobiurets. Ils se comportent donc comme ceux qui contiennent à cette place le radical phényle. Il est très probable que ce fait se produira toutes les fois que ce radical est de nature arylique (ou aromatique). Dans ce cas la transformation d'un pseudodithiobiuret en biuret normal *est réversible.*