Zeitschrift: Bulletin de la Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles
Herausgeber: Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles
Band: 37 (1909-1910)

Artikel: Etude sur les guanylthiurées hexasubstituées
Autor: Burmann, James
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-88560

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: 15.07.2025

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

ÉTUDE

SUR LES

GUANYLTHIURÉES HEXASUBSTITUÉES

PAR JAMES BURMANN, LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Dans le cours de leurs recherches, M. Billeter et ses élèves signalèrent en 1893 (B. 16, 1631) les pseudodithiobiurets pentasubstitués, corps basiques de constitution asymétrique; cette dernière est établie par leur formation même, puisqu'en faisant agir d'une part un chlorure thiocarbamique

$$S:C\begin{cases}NRR'\\Cl\end{cases}$$

sur une thiurée

$$S:C\begin{cases}NRR''\\NRH\end{cases}$$

d'autre part le chlorure

$$S:C\begin{cases}NRR''\\Cl\end{cases}$$

sur la thiurée

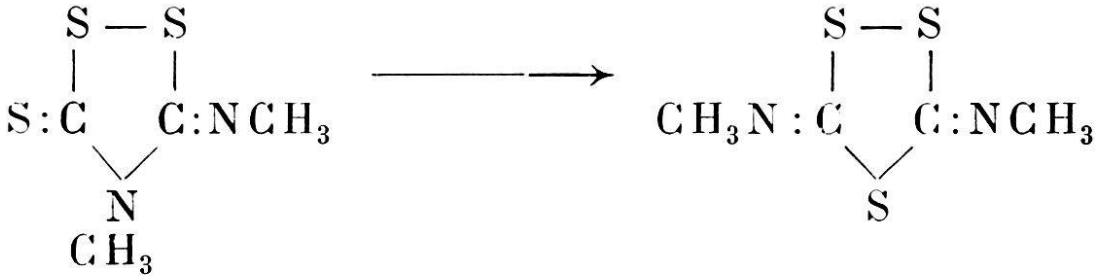
$$S:C\begin{cases}NRR'\\NRH\end{cases}$$

on obtient deux isomères que la chaleur transforme en un seul dithiobiuret neutre :

$$\begin{array}{l} S:C\begin{cases}NRR'\\S\end{cases}\\ RN:C\begin{cases}\\NRR''\end{cases}\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} S:C\begin{cases}NRR'\\NR\end{cases}\\ S:C\begin{cases}\\NRR''\end{cases}\end{array}$$

$$\begin{array}{l} S:C\begin{cases}NRR''\\S\end{cases}\\ RN:C\begin{cases}\\NRR'\end{cases}\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} S:C\begin{cases}NRR'\\NR\end{cases}\\ S:C\begin{cases}\\NRR''\end{cases}\end{array}$$

Freund (A. 285, 154) relate un fait analogue pour les sulfures de sénévol qui existent sous deux formes isomères, l'une basique, l'autre neutre et la chaleur suffit pour faire passer la première dans la seconde ; par exemple :



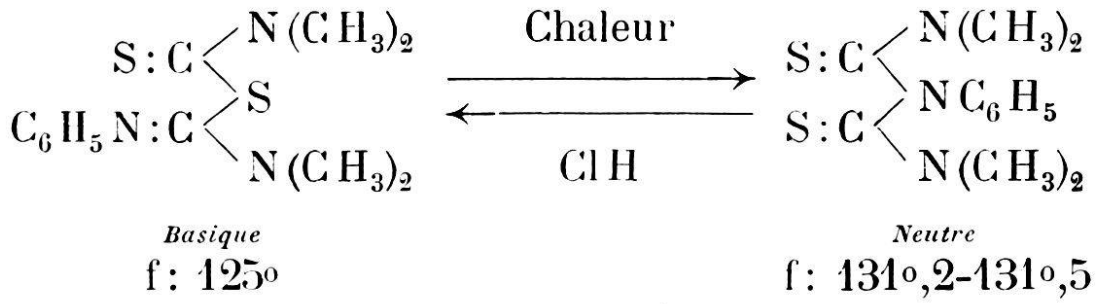
L'analogie va même plus loin ; sous l'influence des acides, la forme neutre du sulfure de méthylsénévol revient à sa forme basique et MM. Maret et Rivier ont constaté également cette transformation inverse pour tous les dithiobiurets où l'azote qui lie les deux atomes de carbone porte un radical aromatique.

Je me permettrai à cette occasion de citer le *tétraméthylphénylpseudodithiobiuret,* non encore décrit et que j'ai préparé à partir du chlorure diméthylthiocarbamique et de la diméthylphénylthiurée ; la solution du chlorhydrate traitée par la carbonate sodique, donne la base qui, reprise par l'éther, se présente sous forme d'une poudre cristalline dont le point de fusion déterminé rapidement avec un capillaire mince est de 125°. La fusion très nette est suivie immédiatement de solidification et il faut alors monter jusqu'à 131°,2-131°,5 pour voir réapparaître une nouvelle fusion.

Cette transposition est quantitative et se fait aisément aussi en chauffant quelques temps une solution alcoolique du ψ.

Le produit obtenu neutre, cristallise en gros cristaux jaunâtres solubles dans l'alcool, moins dans l'éther.

Si, dans la solution éthérée on fait passer un courant de ClH sec, il se précipite le chlorhydrate de la base primitive.



Dosage du soufre d'après Carius :

Substance.	0g,3849
SO_4Ba	0g,6742
% S déduit	24,05 %
% S calculé	23,99 %

Un dithiobiuret intéressant à cause des propriétés basiques qu'il pouvait présenter est certainement le pentaméthyldithiobiuret, que M. Rougeot obtint à partir du chlorure diméthylthiocarbamique et de la triméthylthiurée. La base se sépare de la solution concentrée du chlorhydrate par la quantité théorique de NaOH, à l'état d'une huile jaunâtre incristallisable, soluble dans l'alcool, l'éther, *dans 30 à 40 parties d'eau avec réaction alcaline,* ce qui permet de la titrer avec le méthylorange.

Elle se transforme lentement à froid, rapidement à chaud en l'isomère normal; de la solution aqueuse du ψ, le pentaméthyldithiobiuret normal se précipite peu à peu. Il est facilement soluble dans l'alcool et l'éther, *insoluble dans l'eau.* Jolis cristaux incolores fondant à 62°.

La question se pose de savoir quelle est dans les deux groupes de combinaisons, les sulfures de sénévol et les dithiobiurets, la raison du caractère basique ou neutre de deux séries d'isomères.

A première vue il ne paraît pas douteux que cette raison doive être cherchée dans le mode de liaison simple ou double des atomes d'azote et de soufre qui participent à la transposition.

Chez les dithiobiurets dont la constitution est indubitablement établie par les isoméries, le caractère basique serait alors en rapport avec le groupe C-S-C.

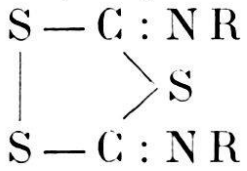
Or chez les sulfures de sénévols c'est précisément l'inverse qui a lieu, si nous admettons les formules de constitution que Freund leur attribue et dont il n'y a pas lieu, semble-t-il, de douter.

Il ne resterait alors plus qu'une seule analogie entre les combinaisons basiques d'une part et les neutres d'autre part des deux groupes de combinaisons :

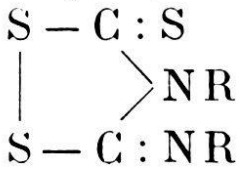
Dans les deux cas aux combinaisons *neutres* correspondrait une répartition symétrique des valences des atomes de soufre et d'azote sur les atomes de carbone, aux combinaisons *basiques* une répartition asymétrique.

Sulfures de sénévol.

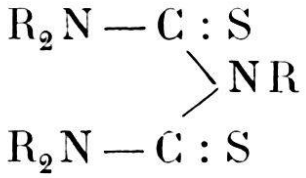
Neutres
Symétriques

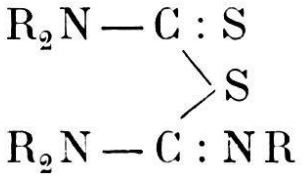


Basiques
Asymétriques



Dithiobiurets.

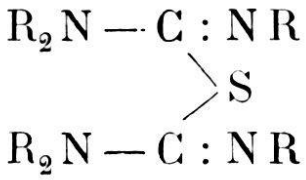




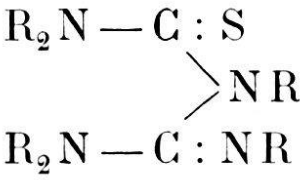
Il devait dès lors être intéressant d'examiner si réellement la symétrie ou l'asymétrie de la constitution de l'édifice moléculaire avait une influence sur le caractère neutre ou basique de certaines combinaisons organiques.

Comme premier objet proposé à l'examen de cette question semblaient se présenter les combinaisons résultant du remplacement des deux S des sulfures de sénévols par deux restes NH_2.

Ces combinaisons :

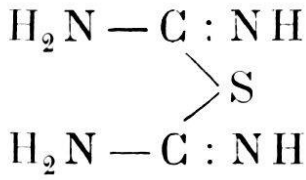


et

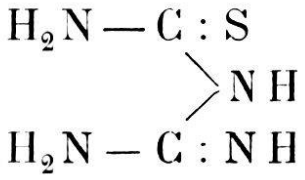


devaient se prêter d'autant plus qu'elles permettaient une comparaison avec les dithiobiurets, aussi M. le prof. Billeter m'engagea-t-il à en entreprendre l'étude.

Les substances mères de ces corps seraient les combinaisons que voici :



et



et une combinaison de cette composition est décrite sous le nom de *guanylthiurée* ou *thiodicyanodiamidine* (thiurée où un atome d'hydrogène est remplacé par le radical guanyle

$HNC' - NH_2$ ou bien encore substitution de l'oxygène par le soufre dans la dicyanodiamidine) obtenue par Rathke (B. 11, 962) en chauffant à 100° trois molécules de thiurée avec un molécule de PCl_5 et Bamberger (B. 16, 1460) en traitant la dicyanodiamide par une solution aqueuse d'SH_2.

$$C_2N_4H_4 + SH_2 = C_2H_6N_4S$$

La guanylthiurée ainsi obtenue est une base très soluble dans l'eau présentant une décomposition caractéristique à savoir la formation d'un précipité de sulfure d'argent lorsqu'on traite la base ou un de ses sels par l'oxyde ou l'azotate d'argent.

Les auteurs précités lui attribuent la constitution II

$$\begin{array}{l} H_2N - C \begin{cases} \diagup\!\!\diagup S \\ \diagdown NH \end{cases} \\ H_2N - C \begin{cases} \diagup NH \\ \diagdown\!\!\diagdown NH \end{cases} \end{array}$$

En supposant la première de ces formules les dérivés II devront être désignés du nom de guanylthiurées hexasubstituées et nous appellerons leurs isomères de constitution type I, pseudoguanylthiurées.

Deux chemins s'offraient à leur préparation :

1. Chloramidines et thiurées ;
2. Chlorures thiocarbamiques et guanidines.

Le premier pouvait conduire aux deux formes suivant que les thiurées agissaient sous la forme symétrique ou asymétrique devant ainsi fournir une contribution à l'étude des thiurées, tandis que le second conduit nécessairement à la forme II.

1. Chloramidines et thiurées.

En faisant agir la chloramidine

$$RN:C \begin{cases} NRR' \\ Cl \end{cases}$$

sur une thiurée

$$S:C \begin{cases} NRR'' \\ NRH \end{cases}$$

puis le chlorure

$$RN:C\begin{cases}NRR''\\Cl\end{cases} \quad \text{sur} \quad S:C\begin{cases}NRR'\\NRH\end{cases}$$

a) $RN:C\begin{cases}NRR'\\Cl\end{cases}$ et $S:C\begin{cases}NRR''\\NRH\end{cases}$ ou $RN:C\begin{cases}SH\\NRR''\end{cases}$

$RN:C\begin{cases}NRR''\\Cl\end{cases}$ et $S:C\begin{cases}NRR'\\NRH\end{cases}$ ou $RN:C\begin{cases}SH\\NRR'\end{cases}$

ou bien encore

b) $R'N:C\begin{cases}NR_2\\Cl\end{cases}$ et $S:C\begin{cases}NR_2\\NRH\end{cases}$ ou $RN:C\begin{cases}SH\\NR_2\end{cases}$

$RN:C\begin{cases}NR_2\\Cl\end{cases}$ et $S:C\begin{cases}NR_2\\NR'H\end{cases}$ ou $R'N:C\begin{cases}SH\\NR_2\end{cases}$

il devrait en résulter : 1° si les thiurées agissent sous la forme symétrique deux combinaisons isomères

$$A)\quad \begin{matrix}RN:C\\S:C\end{matrix}\begin{cases}NRR'\\NR\\NRR''\end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{matrix}RN:C\\S:C\end{matrix}\begin{cases}NRR''\\NR\\NRR'\end{cases}$$

ou

$$B)\quad \begin{matrix}R'N:C\\S:C\end{matrix}\begin{cases}NR_2\\NR\\NR_2\end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{matrix}RN:C\\S:C\end{matrix}\begin{cases}NR_2\\NR'\\NR_2\end{cases}$$

et 2° si les thiurées agissaient sous la forme asymétrique, une seule combinaison symétrique qui serait neutre

$$A)\quad \begin{matrix}RN:C\\RN:C\end{matrix}\begin{cases}NRR'\\S\\NRR''\end{cases} \qquad B)\quad \begin{matrix}R'N:C\\RN:C\end{matrix}\begin{cases}NR_2\\S\\NR_2\end{cases}$$

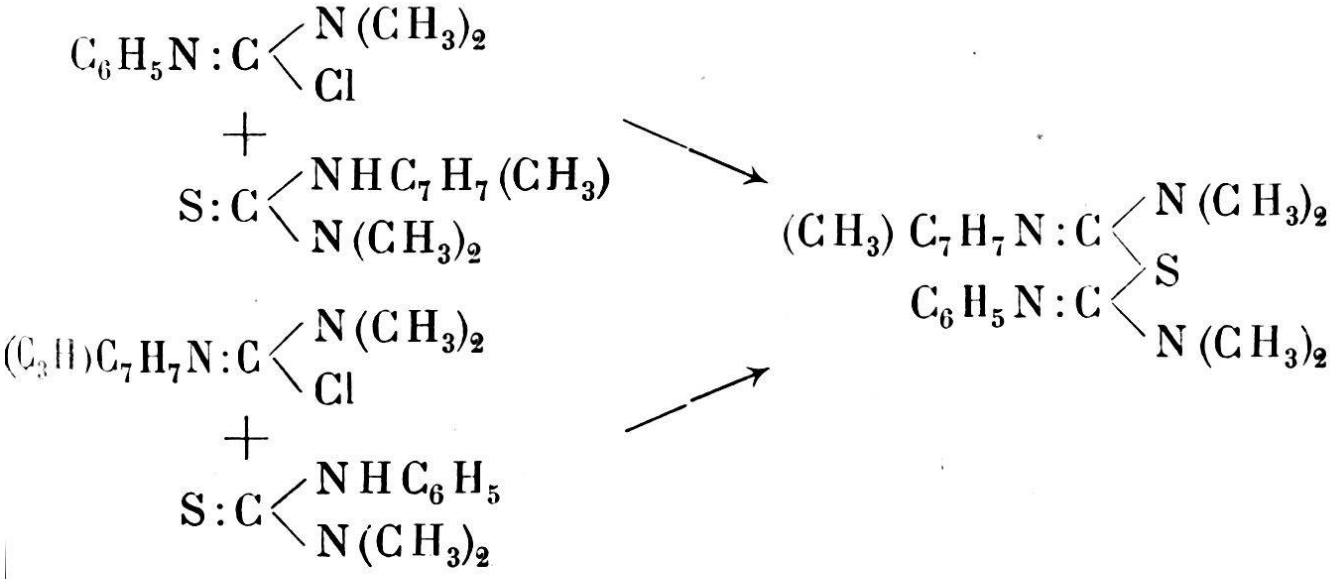
De l'identité ou non identité des produits de réaction, on pouvait aisément conclure à leur constitution asymétrique ou symétrique.

Les chlorhydrates prennent naissance par l'action à froid d'une chloramidine trisubstituée sur une thiurée tertiaire; les alcalis mettent en liberté les bases, qui, contrairement à ce que nous présumions, ont une constitution symétrique.

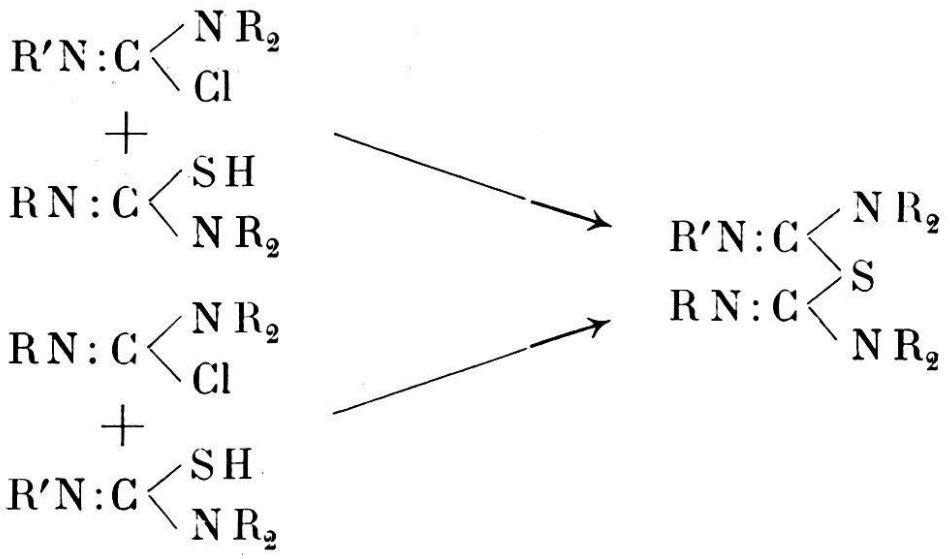
En effet, l'inversion des alkyles dans les chloramidines et thiurées ne donna qu'une même guanylthiurée hexasubstituée qui, de ce fait, possède une structure symétrique.

La *diméthylphénylchloramidine,* et la *diméthylphényltolythiurée,* la *diméthylphényltotylchloramidine,* et la *diméthylphénylthiurée* donne un produit identique fondant à 120°,6, la *pseudotétraméthyphényltolylguanylthiurée.*

De même la *diméthylphénylchloramidine* et la *triméthylthiurée,* la *triméthylchloramidine* et la *diméthylphénylthiurée,* fournissent la *pseudopentaméthylphénylguanylthiurée* symétrique fondant à 94°,6-94°,8.



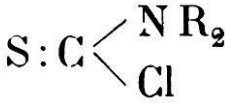
Ces corps de constitution symétrique ont des propriétés nettement basiques et ne présentent pas le phénomène de transposition intramoléculaire. Dans ce cas, nous sommes forcés d'admettre que les thiurées avaient agi sur les chloramidines sous leur forme asymétrique. L'expérience a décidé en faveur de la deuxième alternative. Les produits de la réaction, qui se fait à froid, sont des chlorhydrates identiques, auxquels les alcalis enlèvent les éléments de ClH en fournissant des combinaisons identiques à caractères franchement basiques.



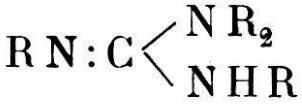
Ces conclusions peuvent être vérifiées par l'emploi de la deuxième méthode :

2. *Chlorures thiocarbamiques et guanidines.*

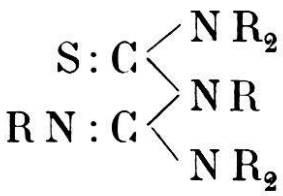
Les isomères ou guanylthiurées proprement dites ont été obtenues à partir de guanidines tétrasubsistuées et de chlorures thiocarbamiques bisubstitués, qui ne pouvaient nous donner que les corps où l'azote lierait les deux atomes de carbone, car on ne saurait attribuer aux chlorures thiocarbamiques une autre constitution que :



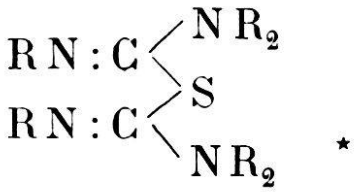
et aux guanidines :



En effet ces deux corps réagissant, j'obtins les guanylthiurées :

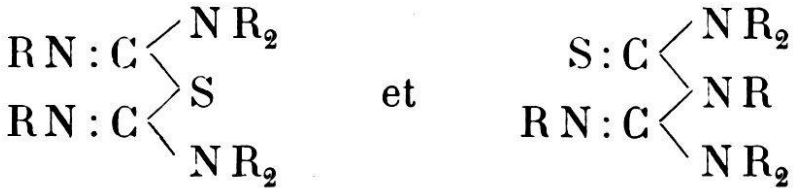


isomères des pseudo préparées au moyen d'une thiurée et d'une chloramidine :



Difficilement accessibles, je n'ai eu que quelques-uns de ces corps bien différents de leurs isomères ; ils sont amorphes et présentent également un caractère basique ; nous les avons identifiés par cryoscopie et comme leurs chlorhydrates cristallisent en général assez bien nous en fîmes l'analyse.

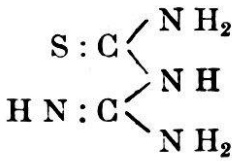
En résumé les combinaisons isomères appartenant aux deux séries :



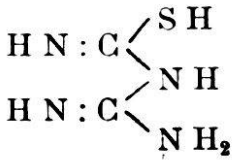
sont donc *basiques* les deux tout en étant dépourvues de la faculté de subir la transposition intramoléculaire si fréquemment observée chez des combinaisons présentant des dispositions analogues.

Les guanylthiurées ne se prêtaient donc pas à la solution du premier point que nous nous étions posé tout d'abord, mais en revanche elles apportaient un nouvel argument intéressant

* Pour les partisans de la formule asymétrique des thiurées à cette formule



correspondrait la formule tautométrique



qui pourrait être discutée pour la combinaison non ou incomplètement substituée ; nous nous abstenons de le faire, car nous sortirions de notre sujet.

en faveur de la constitution des thiamides; dans la famille de ces derniers dont la formule est: $R - CSNH_2$, les thiurées forment une classe où R est un groupe NH_2 ou un de ses dérivés de substitution: NH_2CSNH_2.

Les thiurées comme les urées peuvent être représentées sous deux structures différentes, une normale ou symétrique, l'autre asymétrique :

$$S:C\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases} \quad \text{et} \quad HN:C\begin{cases} SH \\ NH_2 \end{cases}$$

Si les urées, dans leurs réactions, fonctionnent comme paraissant avoir une constitution normale, il n'en est pas de même des thiurées qui agissent presque toujours sous leur forme asymétrique

$$NH:C\begin{cases} SH \\ NH_2 \end{cases}$$

Dans sa thèse inaugurale sur les dithiobiurets pentasubstitués, M. Rivier a exposé d'une façon magistrale la question, thèse à laquelle nous nous référons pour ne mentionner que les résultats obtenus par M. A. Berthoud dans notre laboratoire.

Quelques doutes subsistaient encore quant à la constitution des thiurées, doutes soulevés à la suite des travaux de Goldschmidt, portant sur l'action du cyanate de phényle sur diverses substances supposées tautomères comme la thiocarbanilide.

Goldschmidt obtint en chauffant les deux corps à 180° de la carbanilide et du phénylsénévol d'où il conclut à l'analogie des deux combinaisons.

Reprenant les mêmes travaux, M. A. Berthoud arriva à une conclusion diamétralement opposée.

Le cyanate de phényle et la thiocarbanilide donnent un produit d'addition :

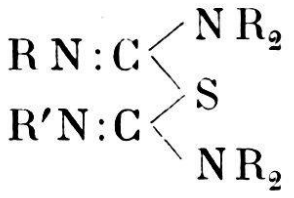
$$\begin{array}{r} O:C\begin{cases} NHC_6H_5 \\ S \end{cases} \\ C_6H_5:C\begin{cases} S \\ NHC_6H_5 \end{cases} \end{array}$$

le triphénylpseudomonothiobiuret, dont la constitution ne laisse aucun doute, quant au mode d'agir de la thiocarbanilide.

Enfin il nous parut intéressant de donner une nouvelle

preuve de la constitution asymétrique des thiurées en étudiant leur action sur les chloramidines; comme il a été dit plus haut, celles-ci réagissent là encore sous leur forme asymétrique.

Les ψ guanylthiurées obtenues ainsi ont leurs atomes de carbone liés par celui de soufre et non par celui d'azote:



d'où nous concluons que dans l'action des chloramidines sur les thiurées, celles-ci fonctionnent nettement sous leur forme asymétrique.

Dans la partie qui suit on trouvera les résultats des expériences qui ont fait l'objet de cette étude.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Substances employées à la préparation des guanylthiurées.

Phosgène. — Le phosgène dont je me suis servi a été préparé par l'action de l'anhydride sulfurique (sol. 70 %) sur le tétrachlorure de carbone, et le produit brut ainsi obtenu a été purifié par distillation (D. ch. G., t. 16).

Thiophosgène. — Le thiophosgène provenait de la réduction du perchlorméthylmercaptan par le chlorure stanneux suivant la méthode décrite par MM. Billeter et Strohl (D. ch. G., t. 21, p. 102).

Amines. — La *méthylamine* employée a été préparée soit à partir de l'acétamide brômée (D. ch. G., t. 15, p. 762), soit au moyen de l'ammoniaque et du sulfate de méthyle. (Voir ma publication *Bull. Soc. chim.*, t. 35, p. 801.)

La *diméthylamine* a été faite d'après Bæyer et Caro (D. ch. G., t. 7, p. 964 et t. 8, p. 616), en décomposant le chlorhydrate de paranitrosodiméthylaniline par la soude. L'amine soigneu-

sement séchée a été condensée et conservée dans des tubes munis de robinets.

La *méthylaniline* et *éthylaniline* commerciales furent purifiées par cristallisation des chorhydrates et distillation des bases précipitées par la soude caustique.

Uréthanes. — Le *phénylurèthane,* le *phényltolylurèthane* et le *naphtylurèthane* ont été obtenus en introduisant peu à peu une molécule de chlorocarbonate d'éthyle dans de l'eau glacée contenant deux molécules des amines correspondantes mises en suspension par une forte agitation mécanique. Les produits essorés, lavés et séchés dans le vide servirent à la préparation des :

Cyanates. — Les *cyanates de phényle,* de *p. tolyle* et de *naphtyle* provenaient de l'action de pentoxyde de phosphore sur les uréthanes. Dans de larges éprouvettes spéciales, on introduit intimement mélangés, 8 grammes de l'uréthane et 16 grammes de P_2O_5 ; on chauffe à la flamme lumineuse doucement d'abord, puis fortement; l'isocyanate distille et le produit de plusieurs opérations est fractionné. Le rendement atteint 80 %.

Sénévols. — Le *méthylsénévol* dont j'eus besoin a été tout d'abord préparé avec le thiophosgène et la méthylamine.

Le thiophosgène dissout dans quatre fois son volume de chloroforme et le chlorhydrate de méthylamine dans cinq fois son poids d'eau, tout en agitant on introduit peu à peu trois molécules d'une solution de soude caustique à 20 % environ. Il est bon de refroidir pendant l'opération à l'aide de morceaux de glace, évitant ainsi une élévation de température préjudiciable.

$$CSCl_2 + CH_3NH_2ClH + 3NaOH = CH_3NCS + 3H_2O + 3ClNa$$

La fin de la réaction est indiquée par une légère alcalinité du liquide aqueux. La solution chloroformique séchée, on chasse le solvant et le résidu est fractionné; j'ai obtenu ainsi des rendements variant de 60 à 65 %.

Récemment M. M. Délépine (Bull. Soc. chim., t. 3, p. 641) a apporté une heureuse modification à la méthode de Hofmann pour la préparation des sénévols aliphatiques, en décomposant les alkylthiosulfocarbonates de sodium par l'acétate bibasique de plomb :

$$CH_3NH-CS-SNa + CH_3COOPb-OH = CH_3N:C:S + H_2O + PbS + CH_3COONa$$

Depuis la publication du travail j'ai opéré suivant les indications de M. Délépine et les rendements furent très satisfaisants (75 à 80 %).

Le *phénylsénévol* et le *paratolylsénévol* ont été préparés au moyen de l'acide chlorhydrique sur la thiocarbanilide et la diparatolylthiurée d'après Weith et Merz (Zeitsch. f. Ch. 1869, 589). Quant au β-*naphtylsénévol* il a été fait en solution éthérée par l'action d'une molécule de thiophosgène sur trois molécules de β-*naphtylamine:*

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

La solution après filtration du chlorhydrate est concentrée et le sénévol brut purifié par cristallisation dans l'alcool.

Urées trisubstituées.

La *triméthylurée*

$$O:C\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ NHCH_3 \end{cases}$$

employée résultait de l'action de deux molécules de diméthylamine sur le chlorure de méthylurée obtenu par le phosgène sur le chlorhydrate de méthylamine à 250°-300° (Gattermann, Liebigs Ann. 244,34).

$$a)\quad COCl_2 + CH_3NH_2ClH = O:C\begin{cases} Cl \\ NHCH_3 \end{cases} + 2ClH$$

$$b)\quad O:C\begin{cases} Cl \\ NHCH_3 \end{cases} + 2(CH_3)_2NH = O:C\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ NHCH_3 \end{cases} + (CH_3)_2NH, ClH$$

Cette dernière réaction était faite dans l'éther et après élimination du chlorhydrate, par concentration, l'urée cristallise.

La *diméthylphénylurée*

$$O:C\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

a été préparée par la méthode de Michler (D. ch. G., t. 12, p. 1163) qui consiste à faire agir l'aniline sur le chlorure de diméthylurée provenant de la diméthylamine et du phosgène.

Comme j'obtenais toujours de médiocres rendements qui ne dépassaient jamais 15 %, j'ai abandonné dans la suite cette manière d'opérer. J'ai eu recours aux cyanates pour la préparation des urées tertiaires dont j'avais besoin. Une molécule de cyanate est dissoute dans environ dix fois son volume d'éther absolu, et on fait arriver en refroidissant une molécule de l'amine secondaire (léger excès). Les urées se précipitent sous forme cristalline avec un rendement quantitatif.

La diméthylphénylurée est très peu soluble dans l'éther (à 17°,5 seulement 0,63 %) contrairement à ce que prétend Michler. Recristallisée dans l'alcool, elle se présente en belles aiguilles incolores, fondant à 132°,5.

La *diméthylparatolylurée*

$$O : C \begin{cases} N(CH_3)_2 \\ NHC_7H_7p \end{cases}$$

préparée comme la précédente avec le cyanate de p. tolyle et la diméthylamine; jolies aiguilles solubles dans l'alcool, le chloroforme, très peu dans l'éther fondant à 154°,8.

Analyse élémentaire :

Substance employée	0g,1914
Acide carbonique obtenu. . . .	0g,4711
Eau obtenue.	0g,1376
Carbone déduit	67,28 %
Hydrogène déduit	8,00 %

Théorie C = 67,41 %; H = 7,87 %

La *diméthyl-β-naphtylurée* obtenue à partir de la diméthylamine et le cyanate de naphtyle, cristallise dans l'alcool en paillettes incolores, peu solubles dans l'éther et l'alcool froid fondant à 211°,2.

Analyse élémentaire :

Substance employée	0g,1715
Acide carbonique obtenu. . . .	0g,4590
Eau obtenue.	0g,1038
Carbone déduit	72,99 %
Hydrogène déduit	6,73 %

Théorie C = 72,89 %; H = 6,54 %

Dosage de l'azote d'après Dumas :

Substance employée	0g,1899
Azote obtenu	25cm3,2
Température.	12°
Pression barométrique	733mm,9
Azote déduit.	13,19 %
Théorie	13,08 %

La *méthylcarbanilide* a été préparée par l'action de l'aniline sur le chlorure de méthylphénylurée provenant du phosgène et de la méthylaniline. Sans dissolvant la réaction est très vive et il se forme de la carbanilide; afin de la modérer il suffit de dissoudre le chlorure dans trois à quatre fois son poids d'alcool; on chauffe doucement au B-M et quand la réaction est en train on enlève. La méthylcarbanilide a été recristallisée dans l'alcool.

Thiurées tertiaires.

La *triméthylthiurée*

$$S:C\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ NHCH_3 \end{cases}$$

provenait de l'action de la diméthylamine sur le méthylsénévol en solution éthérée.

La *diméthylphénylthiurée*

$$S:C\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

préparée par la diméthylamine et le phénylsénévol.

La *diméthylparatolylthiurée*

$$S:C\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ NHC_7H_7p \end{cases}$$

par la diméthylamine sur le p. tolylsénévol. Cristallisée dans l'alcool, belles aiguilles incolores, peu solubles dans l'éther, solubles dans l'alcool, le benzène, fondant à 170°,2-170°,8.

Dosage du soufre d'après Carius :

Matière employée	0g,2512
Sulfate de baryum obtenu . . .	0g,3040
Soufre déduit	16,61 %
Théorie	16,50 %

La *diméthyl-β-naphtylthiurée*

$$S:C\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ NHC_{10}H_7 \end{cases}$$

diméthylamine et naphtylsénévol; cristallisée dans l'alcool, elle se présente sous forme de petites aiguilles, très peu solubles dans l'éther et l'alcool froid, davantage dans le chloroforme et fondant à 185°,4.

Dosage du soufre d'après Carius :

Substance employée	0g,2297
Sulfate de baryum obtenu . . .	0g,2320
Soufre déduit	13,87 %
Théorie	13,92 %

La *méthylthiocarbanilide* et l'*éthylthiocarbanilide* par la méthyl- et l'éthylaniline sur le phénylsénévol en solution alcoolique; par concentration elles cristallisent facilement.

Chloramidines trisubstituées.

La *méthyldiphénylchloramidine*

$$C_6H_5N:C\begin{cases} NCH_3C_6H_5 \\ Cl \end{cases}$$

obtenue en faisant agir le pentachlorure de phosphore sur la méthylcarbanilide.

En chauffant le mélange vers 100°, la réaction s'amorce et devient très vive :

$$O:C\begin{cases} NC_6H_5CH_3 \\ NHC_6H_5 \end{cases} + PCl_5 = POCl_3 + ClH + C_6H_5N:C\begin{cases} NCH_3C_6H_5 \\ Cl \end{cases}$$

L'oxychlorure de phosphore chassé dans le vide à l'aide d'un courant d'air séché sur P_2O_5, la chloramidine passe à 192° sous 14mm de pression en un sirop épais qui ne tarde pas à cristalliser; reprise par l'éther de pétrole, la méthyldiphénylchloramidine cristallise en aiguilles soyeuses fondant à 40°-41°, très sensibles à l'humidité.

Dosage du chlore :

	a	*b*
Substance employée.	0g,2852	0g,3321
Chlorure d'argent obtenu . . .	0g,1697	0g,1962
Chlore déduit	14,71 %	14,60 %
Théorie	14,48 %	

Détermination du poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène :

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

	a	*b*
Matière employée g	0g,3302	0g,4571
Benzène employée G	11g,205	11g,205
Abaissement observé Δ. . . .	0°,615	0°,863
Poids mol. déduit pour K = 50 .	239	236
Théorie	244,5	

Triméthylchloramidine

$$CH_3N:C\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ Cl \end{cases}$$

En mélangeant la triméthylurée avec le double de son poids de pentachlorure de phosphore, il se produit une vive réaction vers 50°; l'oxychlorure de phosphore chassé, il distille à 108°,5-109° sous 12mm de pression un corps sirupeux cristallisant lentement. Le dosage du chlore dans ce produit a donné :

	a	*b*
Substance employée.	0g,2340	0g,3512
Chlorure d'argent obtenu . . .	0g,4270	0g,6502
Chlore déduit	45,12 %	45,70 %
Théorie pour $CH_3N:C\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ Cl \end{cases}$	29,38 %	
Théorie pour $CH_3N:C\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ Cl, ClH \end{cases}$	45,16 %	

Pendant la réaction l'acide chlorhydrique ne se dégage pas et reste combiné à la chloramidine ; des titrations avec NaOH n/10 m'ont donné 45,2 % et 45,3 % de chlore.

Ce fait a été également rencontré dans les suivantes ; il ne gêne pas à la préparation des guanylthiurées.

Ces corps sont insolubles dans l'éther, l'éther de pétrole, le benzène, mais très solubles dans le chloroforme et très sensibles à l'humidité.

Diméthylphénylchloramidine

$$C_6H_5N:C\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ Cl \end{cases}$$

Molécules égales de diméthylphénylurée et de PCl_5 (léger excès) réagissent vers 75°. Après le départ du $POCl_3$, la chloramidine sublime facilement en rendant difficile sa distillation dans les appareils ordinaires. L'opération se fait avec succès dans un ballon pyriforme dont le col entre dans un Erlenmeyer tubulé. La poire placée horizontalement plonge dans un bain d'huile et après avoir chassé le $POCl_3$ on sublime à 125°-130° dans le vide.

Un second Erlenmeyer placé après le premier retient ce qui n'aurait pu s'y arrêter ; la sublimation est beaucoup facilitée par l'introduction de temps à autre (au moyen d'un robinet à trois voies) d'un courant d'air séché sur P_2O_5.

On obtient ainsi de jolis cristaux fondant à 157° très solubles dans le chloroforme, insolubles dans les autres solvants organiques. Le rendement atteint 75 % si pendant la sublimation on remplace le courant d'air par l'acide chlorhydrique sec.

Dosage du chlore dans le produit de diverses opérations :

	I		II		III	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
Substance employée. .	0g,1429	0g,2868	0g,1226	0g,2370	0g,3421	0g,1854
Chlor. d'argent obtenu.	0g,1783	0g,3610	0g,1490	0g,2877	0g,4450	0g,2416
Chlore déduit . . .	30,85 %	31,12 %	30,05 %	30,02 %	32,15 %	32,21 %
Théorie pour $C_9H_{12}N_2Cl_2$			32,39 %			
» » $C_9H_{11}N_2Cl$			19,41 %			

Diméthylparatolylchloramidine

$$p.\ C_7H_7N:C\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ Cl \end{cases}$$

Préparée comme la précédente à partir de la diméthylparatolylurée et de PCl_5 je n'ai réussi qu'une fois à la distiller; elle passe à 159°-160° sous 15mm de pression en un liquide épais se prenant en une masse cristalline, obstruant le tube latéral du ballon à fractionner; aussi j'ai dû avoir recours à la sublimation.

Dosage du chlore :

	Par gravimétrie		Par volumétrie
Substance employée. . .	0g,4395		0g,1756
Chlorure d'argent obtenu .	0g,5377	Soude décime	15,00cm3
Chlore déduit	30,25 %		30,29 %
Théorie pour $C_{10}H_{14}N_2Cl_2$.		30,43 %	
» » $C_{10}H_{13}N_2Cl$.		18,04 %	

Je n'ai pu obtenir la diméthylnaphtylchloramidine, qui se décompose en voulant la distiller dans le vide, et qui n'est pas assez soluble dans les solvants ordinaires pour qu'on puisse reprendre le résidu après la réaction pour une cristallisation.

Remarque. — Tous les essais tentés en vue d'enlever Cl H à ces chloramidines au moyen d'une base tertiaire ($(CH_3)_2NC_6H_5$) ont été vains. La grande sensibilité de ces corps et leur insolubilité n'ont pas contribué à faciliter leur maniement.

Chlorures thiocarbamiques décrits par M. Billeter (Ber., t. 120, p. 232 et 1629) ont été préparés en agitant mécaniquement avec deux molécules de soude caustique un mélange de thiophosgène (1 mol.) dissout dans le chloroforme et une solution aqueuse du chlorhydrate de l'amine secondaire.

$$CSCl_2 + RR'NH, ClH + 2NaOH = RR'NCSCl + 2ClNa + 2H_2O$$

J'ai préparé ainsi :

Le *chlorure méthylphénylthiocarbamique*

$$S:C\begin{cases} Cl \\ NCH_3C_6H_5 \end{cases}$$

Le *chlorure éthylphénylthiocarbamique*

$$S:C\begin{cases} Cl \\ NC_2H_5C_6H_5 \end{cases}$$

Le *chlorure diméthylthiocarbamique*

$$S:C\begin{cases} Cl \\ N(CH_3)_2 \end{cases}$$

Carbodiimides.

La carbodiphénylimide a été obtenue en désulfurant la thiocarbanilide en solution benzènique au moyen de l'oxyde de plomb; elle a été purifiée par distillation dans le vide.

La *carbodiméthylimide* $C(NCH_3)_2$ fut préparée comme suit:

On chauffe en sol. dans le toluène une molécule de diméthylthiurée en ajoutant peu à peu une molécule (petit excès) d'oxyde de mercure précipité; au bout de quelques heures la réaction est terminée; on chasse le solvant et on rectifie dans le vide.

La carbodiméthylimide passe à 153°,5-154° sous 11 mm. de pression; sirop épais qui se prend peu à peu en une masse cristalline. La cryoscopie dans le benzène donne un poids moléculaire triple comme c'est généralement le cas pour ces imides.

Cryoscopie dans le benzène :

	a	*b*
Substance employée	0g,1706	0g,3774
Benzène (K = 50)	11g,62	11g,58
Abaissement observé	0°,335	0°,770
Poids moléculaire déduit . . .	219	211
Calculé pour $(C_3N_2H_6)_3$ . . .	210	

Dosage de l'azote d'après Kjeldahl :

	a	*b*
Substance employée	0g,4515	0g,4995
Azote trouvé	39,8 %	39,7 %
Azote calculé pour $C_3N_2H_6$ . .	40,05 %	

Guanidines tétrasubstituées.

La *tétraméthylguanidine*

$$CH_3N:C\begin{cases} N(HCH_3)_2 \\ NHCH_3 \end{cases}$$

a été préparée en laissant quelques temps la carbodiméthylimide avec la diméthylamine (excès) dans des tubes scellés; on obtient ainsi la guanidine base sirupeuse très hygroscopique.

Dosage du chlore dans le chlorhydrate (ppté par Cl H sec, en sol. éthérée):

Substance employée	0g,4798
Chlorure d'argent obtenu . . .	0g,4530
Chlore déduit	23,34 %
Chlore calculé	23,43 %

Dosage de l'azote d'après Kjeldahl:

	a	*b*
Substance employée	0g,3782	0g,4275
Azote trouvé	27,7 %	27,6 %
Azote calculé.	27,80 %	

La *méthyltriphénylguanidine*

$$C_6H_5N:C\begin{cases} NCH_3C_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

s'obtient en chauffant au B-M molécules égales de carbodiphénylimide et de méthylaniline. Par refroidissement la masse cristallise. Recristallisée dans l'éther belles aiguilles soyeuses fondant à 110°.

Dosage de l'azote d'après Kjeldahl:

Substance employée	0g,7844
Azote trouvé.	13,8 %
Azote calculé	14,0 %

L'*éthyltriphénylguanidine*

$$C_6H_5H:C\begin{cases} NC_2H_5C_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

a été préparée comme la précédente avec l'éthylaniline et la carbodiphénylimide; cristaux fondant à 145°.

Dosage de l'azote d'après Kjeldahl:

Substance employée	0g,4182
Azote trouvé.	13,4 %
Azote calculé	13,3 %

La *diméthyldiphénylguanidine*

$$C_6H_5N:C\begin{cases}N(CH_3)_2\\NHC_6H_5\end{cases}$$

obtenue par l'action de la diméthylamine sur la carbodiphénylimide en tubes scellés. Aiguilles très hygroscopiques et solubles dans les solvants ordinaires.

Dosage du chlore dans le chlorhydrate (ppté avec ClH sec, en sol. éthérée):

Substance employée	0g,0817
Chlorure d'argent obtenu . . .	0g,0432
Chlore déduit	12,86 %
Chlore calculé	12,87 %

GUANYLTHIURÉES HEXASUBSTITUÉES

Pseudodiméthyltétraphénylguanylthiurée

$$\begin{matrix}C_6H_5N:C\\C_6H_5N:C\end{matrix}\begin{cases}NCH_3C_6H_5\\S\\NCH_3C_6H_5\end{cases}$$

En mélangeant molécules égales de *méthyldiphénylchloramidine* et de *méthylthiocarbanilide* finement pulvérisée dissoutes dans le moins possible de chloroforme, il se produit une réaction échauffant la masse; au bout de quelques jours la solution qui s'est épaissie, broyée avec de l'éther, laisse un chlorhydrate sous forme d'une poudre jaunâtre, soluble dans l'eau et l'alcool.

De sa solution aqueuse, les alcalis précipitent une base soluble dans les solvants organiques, incristallisable. L'isomère provenant d'un mélange équimoléculaire de *chlorure méthylphénylthiocarbamique* et de *méthyltriphénylguanidine* n'a pu être cristallisée non plus.

Pensant avoir à faire à un polymère j'en ai déterminé le poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène, qui est simple.

Cryoscopie dans le benzène:

	a	*b*
Substance employée	0g,1513	0g,3080
Benzène employé	10g,04	10g,04
Abaissement observé	0°,176	0°,363
Poids moléculaire déduit pour K = 50 .	428	422
» » » » K = 53 .	454	448
Calculé pour $C_{28}H_{26}N_4S$	450	

Etant donné l'impossibilité de le purifier par cristallisation, je n'ai pas fait l'analyse de ce corps.

Pseudotétraméthylphénylguanylthiurée

$$\begin{array}{l} C_6H_5N:C \begin{cases} N(CH_3)_2 \\ S \end{cases} \\ C_6H_5N:C \begin{cases} S \\ N(CH_3)_2 \end{cases} \end{array}$$

Molécules égales de chlorhydrate de *diméthylphénylchloramidine* et de *diméthylphénylthiurée* sont mélangés en solution chloroformique concentrée; la masse s'échauffe, l'acide chlorhydrique s'en va et par refroidissement et le tout se prend.

Le chlorhydrate ainsi obtenu est purifié par broyage avec de l'éther absolu; il retient néanmoins du chloroforme qui gêne la précipitation de la base; pour l'enlever, le mieux est de dissoudre le chlorhydrate dans peu d'eau et cette solution abandonne le chloroforme par ébullition dans le vide. Cristallisé dans l'eau, il se présente sous forme de grandes tables incolores, très solubles dans l'alcool.

Quand on y ajoute la quantité correspondante d'une solution de carbonate sodique ou de soude caustique à la solution du chlorhydrate dans l'eau, la base se précipite; cristallisée dans l'éther, l'alcool ou l'alcool aqueux on obtient de grandes aiguilles incolores contenant une molécule d'eau de cristallisation qui ne s'en va que très lentement dans le vide sec, très rapidement vers 100°.

Détermination de l'eau de cristallisation (en chauffant à 100° dans le vide):

Substance employée	1g,2514
Eau par perte de poids	0g,0672
% déduit	5,36 %
Calculé pour $C_{18}H_{22}N_4S, H_2O$ . .	5,23 %

Dosage du soufre d'après Carius:

	a	*b*
Matière employée	0g,2380	0g,1874
Sulfate de baryum employé . .	0g,1592	0g,1291
Soufre déduit	9,19 %	9,24 %
Calculé pour $C_{18}H_{22}N_4S, H_2O$.	9,30 %	

Le corps anhydre dissout dans l'éther ou l'alcool absolus cristallise par évaporation des solutions en gros en magnifiques prismes très solubles dans les solvants organiques, très peu dans l'eau, fondant à 118°,5 en se décomposant partiellement avec formation de phénylsénévol.

La ψ tétraméthyldiphénylguanylthiurée est une base assez forte pour agir sur le méthylorange et le paranitrophénol, ce qui permet de la titrer aisément dans l'alcool aqueux au moyen de ces indicateurs.

Dosage du soufre d'après Carius :

	a	*b*
Substance employée	0g,2963	0g,1922
Sulfate de baryum obtenu . .	0g,2138	0g,1380
Soufre déduit	9,90 %	9,86 %
Calculé pour $C_{18}H_{22}N_4S$ . . .	9,81 %	

Dosage de l'azote d'après Dumas :

	a	*b*
Substance employée	0g,1184	0g,2778
Azote obtenu	18cm³,3	46cm³,5
Température	20°,0	18°,5
Pression barométrique . . .	733mm,0	726mm,5
d'où azote en poids.	0g,02028	0g,05135
% déduit	17,13 %	17,25 %
Calculé pour $C_{18}H_{22}N_4S$ . . .	17,23 %	

Analyse élémentaire :

	a	*b*
Substance employée	0g,1993	0g,2120
Acide carbonique obtenu. . .	0g,4850	0g,5138
Eau obtenue	0g,1211	0g,1299
Carbone déduit	66,37 %	66,10 %
Hydrogène déduit	6,75 %	6,81 %
Calculé pour $C_{18}H_{22}N_4S$ carbone	66,26 %	
» » » hydrogène	6,75 %	

Cryoscopie dans le benzène (K = 53) :

	a	*b*
Substance dissoute.	0g,3402	0g,6689
Benzène employé	14g,17	14g,17
Abaissement observé	0°,390	0°,763
Poids moléculaire déduit. . .	326	328
Calculé pour $C_{18}H_{22}N_4S$ . . .	326	

Détermination du poids moléculaire par titration :

	a	b
Substance employée	0g,2715	0g,6352
Acide chlorhydrique n/10 . .	8cm3,40	19cm3,44
Poids moléculaire déduit. . .	323,2	326,8
Calculé pour $C_{18}H_{22}N_4S$ . . .	326	

Son isomère :

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

s'obtient au moyen du *chlorure diméthylthiocarbamique* sur la *diméthyldiphénylguanidine* en solution chloroformique ; au bout de quelques jours la masse broyée avec de l'éther donne un chlorhydrate facile à cristalliser par addition d'éther à sa solution alcoolique concentrée.

Dosage du chlore :

	a	b
Substance employée	0g,2325	0g,3712
ClAg obtenu	0g,0916	0g,1445
Chlore déduit.	9,74 %	9,63 %
Calculé pour $C_{18}H_{22}N_4S,ClH$.	9,78 %	

De sa solution aqueuse, les alcalis libèrent une base amorphe que je n'ai pu faire cristalliser ; néanmoins une détermination cryoscopique de ce corps indique un poids moléculaire normal :

Cryoscopie dans le benzène (pour $K = 53$) :

	a	b
Substance employée	0g,2782	0g,4165
Benzène employé	12g,50	12g,50
Abaissement observé	0°,368	0°,531
Poids moléculaire déduit. . .	320	333
Calculé.	326	

Pseudotétraméthylphénylparatolylguanylthiurée

$$\begin{array}{r}C_6H_5N:C\\ p.\,C_7H_7N:C\end{array}\begin{cases}N(CH_3)_2\\ S\\ N(CH_3)_2\end{cases}$$

Le mélange en solution chloroformique concentrée d'une molécule de chlorhydrate de *diméthylphénylchloramidine* avec une molécule de *diméthylphényltolylthiurée,* se prend en une masse cristalline.

En broyant avec l'éther absolu et traitant la solution aqueuse du chlorhydrate par le carbonate sodique, on obtient la base; cette dernière cristallisée dans l'alcool dilué, se présente sous forme de grandes aiguilles incolores contenant une molécule d'eau.

Détermination de l'eau de cristallisation (en chauffant à 100° dans le vide):

Substance employée	0g,3582
Eau par perte de poids	0g,0178
% déduit	4,96 %
Calculé pour $C_{12}H_{24}N_4S,H_2O$ . .	5,03 %

Dosage du soufre en tube scellé:

	a	*b*
Substance employée	0g,2403	0g,2137
Sulfate de baryum obtenu . .	0g,1575	0g,1393
Soufre déduit	9,00 %	8,95 %
Calculé pour $C_{19}H_{24}N_4S,H_2O$.	8,94 %	

La base anhydre, cristallisée dans l'éther ou l'alcool absolus, forme de gros prismes incolores fondant à 120°,6; à une température supérieure, elle se décompose un peu avec formation de phényl et paratotylsénévol. Comme la précédente, elle se laisse titrer aisément en présence du méthylorange:

Dosage du soufre en tube scellé:

	a	*b*
Substance employée	0g,2558	0g,1895
Sulfate de baryum obtenu . .	0g,1766	0g,1301
Soufre déduit	9,48 %	9,42 %
Calculé pour $C_{19}H_{24}N_4S$ . . .	9,41 %	

Préparée dans les mêmes conditions à l'aide du chlorhydrate de *diméthylphényltolylchloramidine* et de la *diméthylphénylthiurée,* après plusieurs cristallisations dans l'éther absolu, elle possède *le même point de fusion* (120°,2-120°,8) que la précédente; elle lui est identique, et les deux thiurées respectives avaient donc agi sous la forme asymétrique.

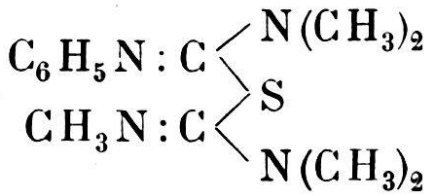
Dosage de l'azote d'après Dumas :

Substance employée	0g,1696
Azote obtenu	25cm3,0
Température.	19o,5
Pression barométrique	733mm,0
d'où azote en poids	0g,2776
% déduit.	16,36 %
Calculé pour $C_{19}H_{24}N_4S$. . . .	16,48 %

Afin de corroborer ces conclusions, il m'a paru utile de faire réagir les ingrédients devant fournir des produits qui présenteraient une plus grande différence; pour cela, j'ai pensé remplacer le groupe tolyle par un alkyle aliphatique.

En préparant ainsi la *ψ-pentaméthylphénylguanylthiurée*, j'ai constaté la *parfaite identité* des deux corps résultant du croisement des alkyles dans les chloramidines et thiurées.

Pseudopentaméthylphénylguanylthiurée



$$\begin{matrix} C_6H_5N:C \\ CH_3N:C \end{matrix}\begin{matrix} \diagup N(CH_3)_2 \\ \quad S \\ \diagdown N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

Molécules égales dans le chloroforme de chlorhydrate de *diméthylphénylchloramidine* ou de chlorhydrate de *triméthylchloramidine*, avec respectivement la *triméthylthiurée* ou la *diméthylphénylthiurée*, donnent un chlorhydrate qui se sépare peu à peu en fines aiguilles tandis que l'excès de ClH s'en va.

Après purification par l'éther absolu et dissolution dans peu d'eau, la base est mise en liberté par l'hydrate de sodium; étant un peu plus soluble dans l'eau, on l'extrait par l'éther; après avoir séché la solution éthérée sur la potasse caustique, elle cristallise différemment suivant qu'on a plus ou moins bien séché la solution, en aiguilles contenant une molécule d'eau ou en prismes anhydres. Recristallisée dans l'alcool étendu, elle se présente sous forme de grandes aiguilles incolores perdant leur eau aux environs de 75o.

Détermination de l'eau de cristallisation (à 75o dans le vide) :

Substance employée	0g,2911
Eau par perte de poids	0g,0190
% déduit	6,52 %
Calculé pour $C_{13}H_{20}N_4S,H_2O$ . .	6,38 %

Dosage du soufre en tube scellé :

Substance employée	0g,2694
Sulfate de baryum obtenu . . .	0g,2247
% soufre déduit	11,45 %
Calculé pour $C_{13}H_{20}N_4S,H_2O$ . .	11,35 %

La base anhydre dissoute dans l'éther absolu cristallise par l'évaporation spontanée de la solution en cristaux incolores, fondant à 94°,6-94°8, solubles dans les solvants organiques et assez dans l'eau.

La pseudopentaméthylphénylguanylthiurée est une base assez forte pour colorer le curcuma et la phénolphtaléïne.

Dosage du soufre en tube scellé :

	a	*b*
Substance employée	0g,1947	0g,2500
Sulfate de baryum obtenu . .	0g,1727	0g,2234
% soufre déduit.	12,18 %	12,27 %
Calculé pour $C_{13}H_{20}N_4S$ . . .	12,12 %	

Dosage de l'azote d'après Dumas :

Substance employée	0g,2378
Azote obtenu.	45cm3,8
Température.	18°,0
Pression barométrique	732mm,2
d'où azote poids.	0g,05091
% déduit	21,41 %
Calculé pour $C_{13}H_{20}N_4S$. . . .	21,27 %

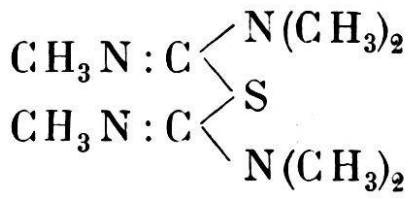
Cryoscopie dans le benzène :

	a	*b*
Benzène employé	10g,50	10g,50
Substance dissoute.	0g,2294	0g,3713
Abaissement observé	0°,425	0°,693
Poids mol. déduit pour K = 50.	257	255
» » » » K = 53.	272	270
Calculé.	264	

Analyse du chloroplatinate :

	a	*b*
Chloroplatinate	0g,1688	0g,2184
Platine obtenu	0g,0352	0g,0457
% déduit	20,86 %	20,93 %
Calculé.	20,96 %	

Pseudohexaméthylguanylthiurée

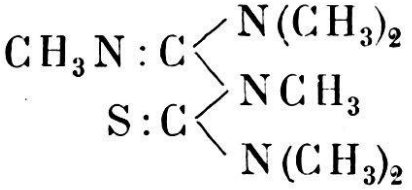


Préparée comme les précédentes à partir du chlorhydrate de *triméthylchloramidine* et de la *triméthylthiurée,* la réaction est très vive et le chlorhydrate ne se sépare pas; par broyages avec l'éther absolu on l'obtient sous forme visqueuse, déliquescente. Les alcalis caustiques libèrent la base qu'on doit extraire plusieurs fois à l'éther, car elle est très soluble dans l'eau; la solution séchée sur la potasse laisse, après départ du solvant, un sirop épais présentant une forte réaction alcaline. En séchant soigneusement avec l'oxyde de baryum et distillant dans le vide, à 149°-150° sous 12 mm., passe un liquide visqueux, qui repris par l'éther absolu et plongé dans un mélange réfrigérant de neige carbonique et d'éther, cristallise peu à peu en fines aiguilles très hygroscopiques fondant vers 42°.

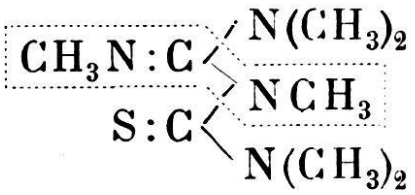
Dosage du soufre en tube scellé :

Substance employée	0g,2107
Sulfate de baryum obtenu . . .	0g,2415
Soufre déduit	15,74 %
Calculé pour $C_8H_{18}N_4S$	15,84 %

La base isomère :



s'obtient à partir du *chlorure diméthylthiocarbamique* et de la *tétraméthylguanidine;* sirop épais de réaction fortement alcaline qui ne peut être distillée dans le vide sans décomposition; cette opération fournit de la carbodiméthylimide (155° sous 12mm) et un résidu trop décomposé pour en tirer quelque chose, mais qui selon toute probabilité doit être de la tétraméthylthiurée.



Pseudotriméthyltriphénylguanylthiurée

$$\begin{array}{l} C_6H_5N:C\left\langle\begin{array}{l} NCH_3C_6H_5 \\ \\ S \\ \\ N(CH_3)_2 \end{array}\right. \\ C_6H_5N:C \end{array}$$

Préparée comme les précédentes à partir de la *méthyldiphénylchloramidine* et de la *diméthylphénylthiurée* en solution chloroformique.

Après purification du chlorhydrate par l'éther la base a été isolée au moyen du carbonate sodique; elle est amorphe, très soluble dans les solvants organiques et de sa solution éthérée, l'acide chlorhydrique sec précipite le chlorhydrate sous forme microcristalline.

Dosage du chlore :

Substance employée	0g,4027
Chlorure d'argent obtenu . . .	0g,1372
Chlore déduit	8,42 %
Théorie	8,55 %

Celle préparée à partir de la *diméthylphénylchloramidine* et de la *méthylthiocarbanilide* est également amorphe.

Dosage du chlore dans le chlorhydrate :

Substance employée	0g,3116
Chlorure d'argent obtenu . . .	0g,1050
Chlore déduit	8,33 %
Théorie	8,55 %

L'isomère

$$\begin{array}{l} C_6H_5N:C\left\langle\begin{array}{l} NCH_3C_6H_5 \\ \\ NC_6H_5 \\ \\ N(CH_3)_2 \end{array}\right. \\ S:C \end{array}$$

obtenu à partir de la *méthyltriphénylguanidine* et du *chlorure diméthylthiocarbamique* est une base incristallisable.

Dosage du chlore dans le chlorhydrate :

Substance employée	0g,5540
Chlorure d'argent obtenu . . .	0g,1903
Chlore déduit	8,49 %
Théorie	8,55 %

Pseudodiméthyléthyltriphénylguanylthiurée

$$\begin{array}{l} C_6H_5N:C\left\langle\begin{array}{l} NC_2H_5C_6H_5 \\ S \end{array}\right. \\ C_6H_5N:C\left\langle\begin{array}{l} S \\ N(CH_3)_2 \end{array}\right. \end{array}$$

obtenue par la *diméthylphénylchloramidine* et l'*éthylthiocarbanilide* est une poudre très soluble dans l'alcool et l'éther; la solution concentrée du chlorhydrate dans le chloroforme additionnée d'éther, abandonne ce dernier en fines aiguilles lorsqu'on l'expose au froid.

Dosage du chlore :

Substance employée	0g,1572
Chlorure d'argent obtenu . . .	0g,0520
Chlore déduit	8,18 %
Théorie	8,27 %

L'isomère

$$\begin{array}{l} C_6H_5N:C\left\langle\begin{array}{l} NC_2H_5C_6H_5 \\ NC_6H_5 \end{array}\right. \\ S:C\left\langle\begin{array}{l} NC_6H_5 \\ N(CH_3)_2 \end{array}\right. \end{array}$$

provenant de l'*éthyltriphénylguanidine* et du chlorure *diméthylthiocarbamique* est une base amorphe; son chlorhydrate précipité en solution éthérée constitue une masse microcristalline très hygroscopique.

Dosage du chlore :

Substance employée	0g,3994
Chlorure d'argent obtenu . . .	0g,1346
Chlore déduit	8,33 %
Théorie	8,27 %

Ces deux isomères soumis à l'action de la chaleur et distillation dans le vide fournissent deux produits nettement différents ; le premier donne en effet du phénylsénévol, tandis que le second donne un peu de carbodiphénylimide. Les résidus sont trop altérés pour en retirer quelque chose et le peu de matière dont je disposais n'en laissait d'ailleurs que des traces.