Des transpositions intramoléculaires dans le groupe des iminosulfures

Autor(en): **Rivier, H.**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **68 (1943)**

PDF erstellt am: **01.06.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-88767

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

DES TRANSPOSITIONS INTRAMOLÉCULAIRES DANS LE GROUPE DES IMINOSULFURES

ÉTUDIÉES A L'ACADÉMIE, PUIS A L'UNIVERSITÉ DE NEUCHATEL DE 1893 A 1943

par

H. RIVIER

On appelle Iminosulfures les corps de forme R'—S—C=NR. Il leur correspond des isomères de forme S=C—NRR'. Parfois des corps d'une de ces deux formes peuvent se transposer dans leurs isomères de l'autre. Ces transpositions ont été étudiées surtout à l'Académie, puis à l'Université de Neuchâtel de 1893 à 1943.

Dans sa séance du 23 mars 1893, O. BILLETER [1], étudiant la constitution des thiurées, faisait part à notre Société de son observation que des pseudo-dithiobiurets pentasubstitués de forme I se transforment par la chaleur en dithiobiurets normaux de forme II. Des travaux exécutés à notre Académie sous sa direction par ses élèves H. DE PURY [2], H. RIVIER [3], AL. MARET [4], J. BURMANN [5] et R. ROUGEOT [6] montrèrent que cette transposition est générale, tandis que la transposition inverse, qui se produit sous l'influence de l'acide chlorhydrique, n'est possible que si le dithiobiuret est méso-aromatique (c'est-à-dire si l'atome de carbone lié aux deux atomes

ABRÉVIATIONS :

S. S. N. N. = Bulletin de la Société des sciences naturelles de Neuchâtel.
S. N. S. N. = Bulletin de la Société neuchâteloise des sciences naturelles.
B. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Helv. = Helvetica chimica Acta.

[1] *S. S. N. N.*, **21**, 153, 195, 205 (1893). — *B.*, **26**, 1681 (1893). — *B.*, **37**, 4317 (1904). La question de la constitution des thiurées a été abordée plus tard par l'auteur de cet article et J. BOREL, par l'étude des spectres d'absorption. Voir J. BOREL, Thèse. — *Helv.*, **11**, 1219 (1928).

[2] *S. S. N. N.*, **21**, 157 (1893). — *B.*, **26**, 1685 (1893). — *S. S. N. N.*, **22**, 208 (1894).

[3] Thèse. — *S. S. N. N.*, **22**, 152 (1894). — *B.*, **37**, 4317 (1904). — *S. N. S. N.*, **32**, 60 (1904).

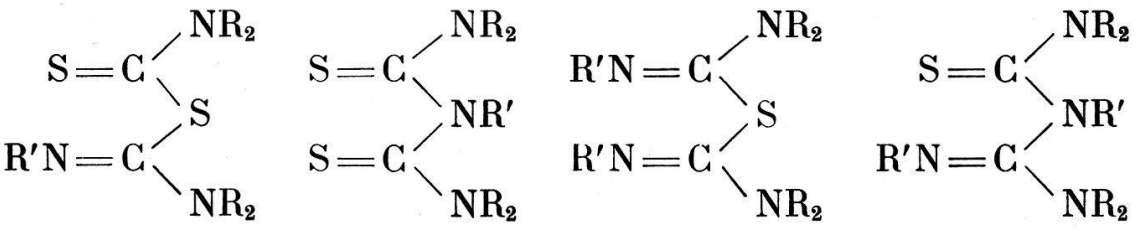
[4] Thèse. — *S. S. N. N.*, **29**, 72 (1901).

[5] Thèse. — *S. N. S. N.*, **37**, 171 (1909).

[6] *S. N. S. N.*, **37**, 173 (1909).

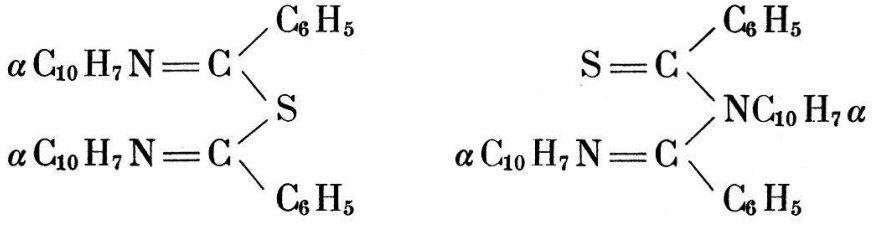
d'azote porte un radical aromatique), tandis qu'elle ne se produit pas pour les dithiobiurets mésoaliphatiques.

J. BURMANN [7] prépara ensuite des S- et N-guanylthiurées hexa-substituées appartenant aux deux séries III et IV. Ces corps, tous basiques, ne subissent aucune transposition par la chaleur ou par l'acide chlorhydrique.

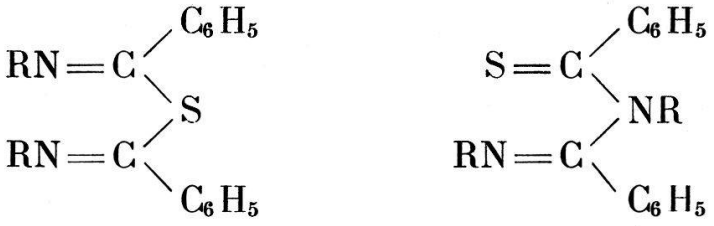


I II III IV

Des transpositions dans le groupe des iminosulfures furent ensuite constatées par l'auteur de cet article et CH. SCHNEIDER [8]. Le sulfure d'α-benz-naphtalide (V) se transpose par la chaleur en son isomère la thiobenzoyl-di-α-naphtyl-benzénylamidine (VI). Le sulfure de benzanilide, le sulfure d'α-benz-naphtalide et le sulfure de benzanilide et d'α-benz-naphtalide (VII) forment avec l'acide chlorhydrique des chlorhydrates rouges qui ont probablement la constitution thionique et doivent dériver de bases instables VIII. Lorsqu'on veut préparer la première de ces bases par l'action du chlorure de thiobenzoyle sur la diphényl-benzamidine, on obtient son isomère le sulfure de benzanilide.



V VI



VII VIII

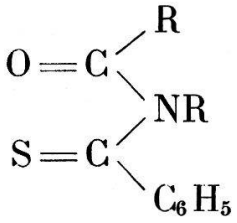
(R = C_6H_5 ou $\alpha C_{10}H_7$)

[7] Voir [5].

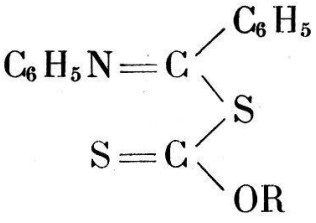
[8] Thèse. — *Helv.*, **3**, 115 (1920). Cet article mentionne les transpositions d'iminosulfures connues à cette date.

Enfin les acyl-thioanilides (IX), comme par exemple la benzoyl-thiobenzanilide, n'existent que sous une forme, avec le radical acyle uni à l'azote. Lorsqu'on veut préparer leurs isomères S, on obtient directement la forme N.

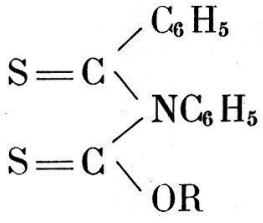
Ces recherches furent continuées avec J. SCHALCH [9]. Il fut constaté que lorsqu'on veut préparer les iminoxanthides X, on obtient des corps de constitution symétrique XI, ce qui prouve que là encore il y a transposition.



IX



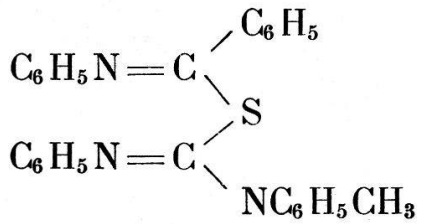
X



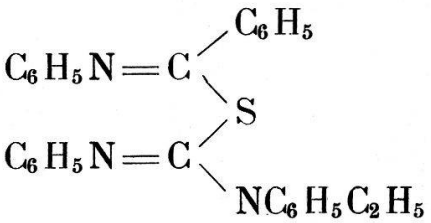
XI

Avec M. LANGER [10] il a été reconnu que la S-phényl-benzimino-méthyl-thiocarbanilide (XII) et son homologue éthylique (XIII) ne peuvent pas être obtenus, mais bien leurs chlorhydrates. Les bases libres se transposent à la température ordinaire, et, chose curieuse, en deux sens opposés, le dérivé méthylique en N-thiobenzoyl-méthyl-triphényl-guanidine (XIV) et son homologue éthylique en N-phényl-benzimino-éthyl-thiocarbanilide (XV). De plus, la transposition par la chaleur de la N-phényl-benzimino-méthyl-thiocarbanilide (XVI) en N-thiobenzoyl-méthyl-triphényl-guanidine (XIV) et celle (partielle) de la N-thiobenzoyl-éthyl-triphényl-guanidine (XVII) en N-phényl-benzimino-éthyl-thiocarbanilide (XV) ne peuvent se comprendre que si on admet un passage par la S-phényl-benzimino-méthyl-thiocarbanilide (XII) et son homologue éthylique (XIII), et par conséquent au début une transposition en sens inverse des précédentes.

Enfin un travail qui n'a pas été terminé, et qui pour cette raison n'a pas été publié, nous permet d'ajouter que la S-méthyl-phényl-thiocarbamyl-thiobenzanilide et son homologue éthylique (XVIII) se transposent par la chaleur en leurs isomères N (XIX).

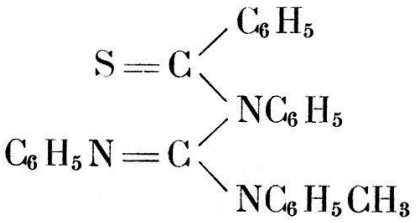


XII

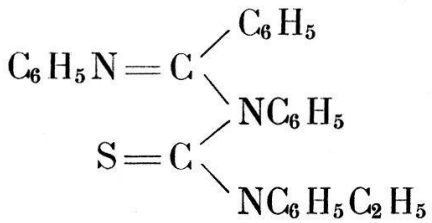


XIII

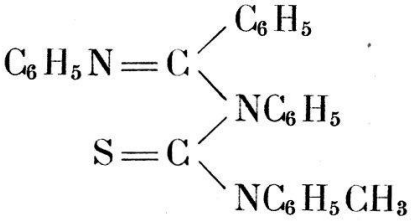
[9] Thèse. — *Helv.*, **6**, 605 (1923).
[10] Thèse. — *Helv.*, **26**, 1722 (1943).



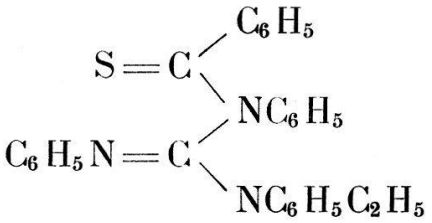
XIV



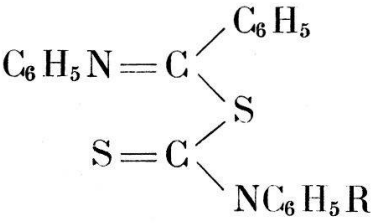
XV



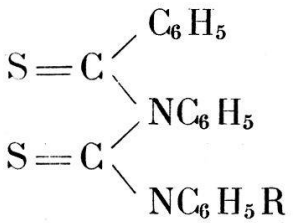
XVI



XVII



XVIII



XIX

($R = CH_3$ ou C_2H_5)

On a cherché à expliquer ces transpositions en pensant que les combinaisons de caractère symétrique seraient plus stables que leurs isomères asymétriques. Cette idée a été émise par J. von Braun [11] et reprise par Billeter. Elle est contredite par les transpositions du sulfure d'α-benz-naphtalide (p. 28), de la S-phényl-benzimino-méthyl-thiocarbanilide et de son homologue éthylique (p. 29) en des isomères asymétriques.

Un autre essai d'explication met en cause le caractère plus ou moins négatif des radicaux migrateurs. Dans les dérivés des amides, les radicaux alcoyles migrent difficilement de l'oxygène sur l'azote; les radicaux aromatiques migrent d'autant plus facilement qu'ils sont plus négatifs. Il était à prévoir que chez les dérivés des thiamides on constaterait quelque chose d'analogue. Or on observe que chez ces corps les groupes alcoyles ou aryles fixés sur le soufre ne migrent en général pas sur l'azote. Les radicaux acyles, par contre, de caractère nettement négatif, peuvent soit se fixer immédiatement sur l'azote, soit se fixer d'abord sur le soufre et

[11] *B.*, **42**, 2743 (1909).

migrer ensuite sur l'azote. Quant aux groupes de caractère intermédiaire, il est impossible d'énoncer une règle générale. On les voit le plus souvent migrer du soufre sur l'azote, mais parfois de l'azote sur le soufre, ou même ne pas migrer du tout [12]. Il semble que dans ce cas le point de fusion joue un rôle, car on peut constater que la transposition par la chaleur se fait toujours de l'isomère qui a un point de fusion inférieur dans celui qui possède un point de fusion supérieur.

[12] Cas des guanylthiurées de BURMANN. Remarquons toutefois que dans ce cas, les radicaux fixés au soufre ou à l'azote sont de nature nettement positive.

Manuscrit reçu le 23 novembre 1943.