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

**Herausgeber:** Société des Sciences Naturelles de Neuchâtel

**Band:** 22 (1893-1894)

**Artikel:** De l'action des chlorures thiocarbamiques bisubstitués sur les thiurées tertiaires et sur la thiocarbanilide

**Autor:** [s.n.]

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-88353

**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:** 09.01.2026

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

DE L'ACTION DES

# CHLORURES THIOCARBAMIQUES BISUBSTITUÉS

## sur les thiurées tertiaires et sur la thiocarbanilide

---

### Aperçu théorique et historique

Si les thiurées tertiaires ont la constitution symétrique $SC\begin{cases}NR_2\\NRH\end{cases}$, il est probable qu'en faisant agir sur elles un chlorure d'un radical négatif, ce radical choisira pour s'y fixer la place de l'atome d'hydrogène isolé, évidemment plus positive que celle du soufre.

Si leur solution est composée d'un mélange de deux formes desmotropiques

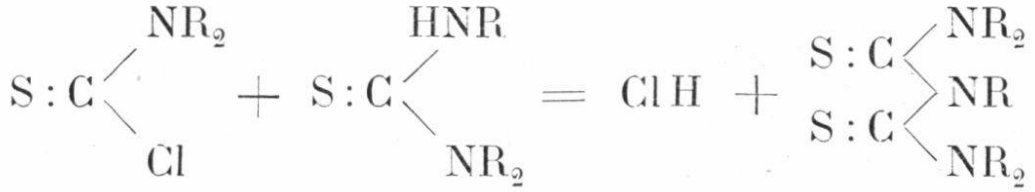
$$SC\begin{cases}NR_2\\NRH\end{cases} \text{ et } RNC\begin{cases}NR_2\\SH\end{cases}$$

il est probable que ce même chlorure réagira avec celle de ces formes où son radical négatif pourra se fixer à la place la plus positive, c'est-à-dire avec la forme symétrique.

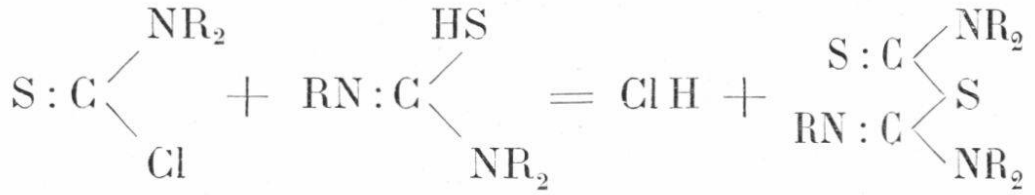
Si un chlorure d'un radical négatif agit sur une thiurée tertiaire de telle façon que ce radical se fixe sur le soufre, ce sera pour la constitution asymétrique des thiurées un argument de beaucoup plus de valeur que les cas où ce sont des radicaux plus ou moins positifs (alkyles ou métaux) qui se comportent ainsi.

C'est pour appliquer ces considérations théoriques que M. le professeur Billeter et M. A. Strohl[1] abordèrent en 1887 l'étude de l'action des chlorures thiocarbamiques bisubstitués sur les thiurées tertiaires.

Les chlorures thiocarbamiques bisubstitués réagissent sur les thiurées tertiaires en donnant naissance à des corps qui ont la composition de dithiobiurets pentasubstitués. Si les thiurées agissent sous la forme symétrique, ces réactions seront exprimées par l'équation générale :



et les produits en seront des *dithiobiurets normaux* pentasubstitués. Si, au contraire, les thiurées agissent sous la forme asymétrique, ces réactions seront exprimées par l'équation générale :



et les produits en seront des isomères des dithiobiurets ci-dessus, que nous appellerons *pseudodithiobiurets* pentasubstitués.

Il était à prévoir que les décompositions de ces corps fourniraient difficilement la preuve de leur constitution. Mais cette preuve était facile à fournir par leur formation même.

[1] A. Strohl. Thèse inaugurale, Neuchâtel 1888. Billeter et Strohl, Ber. XXI, 102.

En faisant agir un chlorure thiocarbamique $S{:}C\begin{cases}NRR'\\Cl\end{cases}$ sur une thiurée $S:C\begin{cases}NRH\\NRR''\end{cases}$ on devait obtenir dans le premier cas un dithiobiuret $\begin{matrix}S:C\\S:C\end{matrix}\begin{cases}NRR'\\NR\\NRR''\end{cases}$ et dans le second un pseudodithiobiuret $\begin{matrix}S:C\\RN:C\end{matrix}\begin{cases}NRR'\\S\\NRR''\end{cases}$

En faisant agir ensuite le chlorure $S:C\begin{cases}NRR''\\Cl\end{cases}$ sur la thiurée $S:C\begin{cases}NRH\\NRR'\end{cases}$ on devait obtenir dans le premier cas : $\begin{matrix}S:C\\S:C\end{matrix}\begin{cases}NRR''\\NR\\NRR'\end{cases}$ et dans le second : $\begin{matrix}S:C\\RN:C\end{matrix}\begin{cases}NRR''\\S\\NRR'\end{cases}$

Si les thiurées agissaient sous la forme symétrique, les produits obtenus

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

devaient être identiques.

Si elles agissaient sous la forme asymétrique, les produits obtenus

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

devaient être des isomères différents entre eux. De l'identité ou de la non-identité des biurets obtenus

par croisement du chlorure et de l'urée devait donc se déduire sans autre la forme sous laquelle les thiurées avaient réagi.

M. Strohl prépara ses dithiobiurets en chauffant au bain-marie un mélange de molécules égales du chlorure thiocarbamique, de la thiurée et d'une base tertiaire (diéthylaniline) ajoutée uniquement pour faciliter la réaction en absorbant l'acide chlorhydrique formé. Il obtint par cette méthode les corps suivants :

1. *Diméthyltriphényldithiobiuret* $C_2S_2N_3(C_6H_5)_3(CH_3)_2$, par l'action du chlorure méthylphénylthiocarbamique sur la méthylthiocarbanilide.

2. *Diéthyltriphényldithiobiuret* $C_2S_2N_3(C_6H_5)_3(_2CH_5)_2$, par l'action du chlorure éthylphénylthiocarbamique sur l'éthylthiocarbanilide.

3. *Dipropyltriphényldithiobiuret* $C_2S_2N_3(C_6H_5)_3(C_3H_7)_2$, par l'action du chlorure propylphénylthiocarbamique sur la propylthiocarbanilide.

4. *Méthyléthyltriphényldithiobiuret* $C_2S_2N_3(C_6H_5)_3$ $CH_3.C_2H_5$. Ce corps fut préparé, conformément à ce que nous avons exposé plus haut, de deux manières différentes :

*a*) Par l'action du chlorure méthylphénylthiocarbamique sur l'éthylthiocarbanilide. Comme point de fusion, M. Strohl trouva 157°,5.

*b*) Par l'action du chlorure éthylphénylthiocarbamique sur la méthylthiocarbanilide. M. Strohl obtint ainsi un corps en tout pareil au premier, sauf en ce qui concerne son point de fusion, pour lequel il trouva 156°,5.

5. *Méthylpropyltriphényldithiobiuret* $C_2S_2N_3(C_6H_5)_3$ $CH_3.C_3H_7$. Il fut préparé :

*a*) Par l'action du chlorure méthylphénylthiocarbamique sur la propylthiocarbanilide. Point de fusion : 110°.

*b*) Par l'action du chlorure propylphénylthiocarbamique sur la méthylthiocarbanilide. Point de fusion : 111°; à part cela, pareil au premier.

6. *Ethylpropyltriphényldithiobiuret* $C_2S_2N_3(C_6H_5)_3$ $C_2H_5.C_3H_7$. Il fut préparé :

*a*) Par l'action du chlorure éthylphénylthiocarbamique sur la propylthiocarbanilide. Point de fusion : 165°,8.

*b*) Par l'action du chlorure propylphénylthiocarbamique sur l'éthylthiocarbanilide. Point de fusion : 165°; à part cela, pareil au premier.

Les biurets 4, 5 et 6 existaient donc chacun sous deux formes distinctes. La différence était bien faible, elle consistait seulement en un écart dans le point de fusion qui ne dépassait dans aucun cas 1°; mais comme cet écart restait constant, malgré nombre de recristallisations, il était légitime de conclure à la constitution asymétrique des biurets pentasubstitués. Il s'ensuivait que les thiurées tertiaires devaient avoir réagi sous leur forme asymétrique. Toutefois, un doute pouvant légitimement subsister, eu égard au très petit écart des points de fusion observés, il était nécessaire de trouver des produits présentant une différence plus accentuée. Il fallait pour cela remplacer en tout ou en partie les groupes de phényle par des alkyles aliphatiques. Ce travail fut entrepris par M. J. Gamet, assistant au laboratoire de

Neuchâtel, qu'une mort prématurée enleva au début de ses recherches. Il fut continué par M. H. de Pury. Un résumé de ses travaux, fait par M. le professeur Billeter, a déjà paru[1]. M. de Pury ne comptant pas les publier *in extenso*, m'a autorisé à en faire un bref exposé et m'a fourni pour mes recherches de nombreux renseignements, comme on le verra dans la suite. Je lui en exprime ici toute ma reconnaissance.

M. Gamet et M. de Pury préparèrent plusieurs chlorures dithiocarbamiques et thiurées à radicaux aliphatiques. Mais les méthodes qu'avait employées M. Strohl se trouvèrent tout à fait impropres à la préparation de dithiobiurets à partir de ces nouveaux corps. M. de Pury n'y réussit qu'en évitant une élévation notable de température. Il se forma, par union directe des ingrédients à 50-60°, des chlorhydrates qui, décomposés par la potasse en solution alcoolique, fournirent les dithiobiurets cherchés; ceux-ci furent recristallisés dans l'alcool bouillant. Or, contrairement à ce qu'on devait attendre, M. de Pury obtint trois couples, non de biurets isomères, mais de corps identiques deux à deux. Les trois biurets obtenus par lui sont:

1. *Diméthyléthyldiphényldithiobiuret* $C_2S_2N_3(C_6H_5)_2(CH_3)_2C_2H_5$, obtenu:

*a*) par l'action du chlorure diméthylthiocarbamique sur l'éthylthiocarbanilide;

*b*) par l'action du chlorure éthylphénylthiocarbamique sur la diméthylphénylthiurée.

[1] Bulletin de la Soc. des sc. nat. de Neuch., XXI, 153. — Ber. XXVI, 1685.

2. *Diméthyldipropylphényldithiobiuret* $C_2S_2N_3.C_6H_5(CH_3)_2(C_3H_7)_2$, obtenu :

*a*) par l'action du chlorure diméthylthiocarbamique sur la dipropylphénylthiurée;

*b*) par l'action du chlorure dipropylthiocarbamique sur la diméthylphénylthiurée.

3. *Diméthylphényldiéthyldithiobiuret* $C_2S_2N_3(C_2H_5)_2(CH_3)_2C_6H_5$, obtenu :

*a*) par l'action du chlorure diméthylthiocarbamique sur la phényldiéthylthiurée;

*b*) par l'action du chlorure éthylphénylthiocarbamique sur la diméthyléthylthiurée.

Les biurets obtenus par croisement des chlorures thiocarbamiques et des thiurées étaient donc dans ce cas, non pas différents, mais identiques deux à deux; ces biurets avaient donc la constitution normale. Il s'ensuivait que les thiurées avaient agi dans ce cas sous leur forme symétrique.

Or, une telle différence entre les modes d'action des thiurées, dans les cas étudiés par Strohl et dans ceux observés par Pury, ne pouvait s'expliquer que par la différence des conditions dans lesquelles ils avaient opéré. M. Billeter fut donc amené à reprendre l'étude des réactions décrites par Strohl en en changeant les conditions, c'est-à-dire en évitant toute élévation de température.

Un mélange de chlorure éthylphénylthiocarbamique et de propylthiocarbanilide, dissous dans le moins de chloroforme possible, fut abandonné deux ou trois jours à lui-même, à la température ordinaire. Il se forma un chlorhydrate; la potasse en solution alcoolique en isola une base, qui avait la composition d'un

dithiobiuret. Ce corps était tout à fait différent du produit obtenu par Strohl à partir des mêmes ingrédients, mais se transformait quantitativement dans celui-ci si on le chauffait au-dessus de son point de fusion.

Le corps obtenu dans les mêmes conditions à partir du chlorure propylphénylthiocarbamique et de l'éthylthiocarbanilide était différent du premier. Il différait aussi de celui obtenu par Strohl à partir des mêmes ingrédients, mais se transformait aussi quantitativement dans celui-ci, quand on le chauffait au-dessus de son point de fusion.

Les deux produits obtenus à froid sont donc différents entre eux et différents aussi de ceux obtenus à chaud, dans lesquels ils se transforment par la chaleur.

C'était évidemment à ces nouveaux corps instables, dont la différence était nettement accentuée, qu'il fallait attribuer la formule asymétrique. Mais alors l'explication donnée pour la différence des produits de Strohl tombait; ils devaient avoir la forme symétrique et être, par conséquent, identiques deux à deux. Une nouvelle comparaison des deux produits de transformation mentionnés ci-dessus montra, en effet, que ces deux corps sont identiques et ont exactement le même point de fusion.

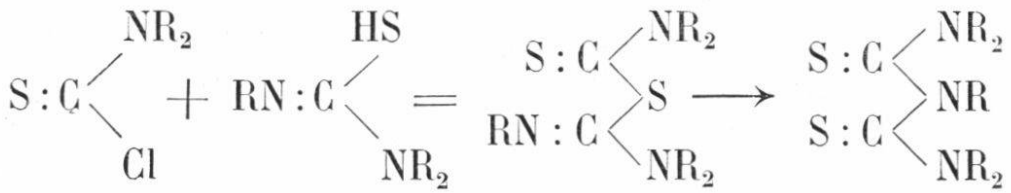
M. Billeter nomma *pseudodithiobiurets* les biurets à constitution asymétrique qui s'étaient formés à froid. Les dithiobiurets de Strohl sont donc les produits d'une transformation intramoléculaire des pseudodithiobiurets formés primitivement. Il était à prévoir qu'il en serait de même pour ceux de Pury.

En effet, en traitant de la manière indiquée ci-dessus un mélange de chlorure diméthylthiocarbamique et d'éthylthiocarbanilide d'une part, de chlorure éthylphénylthiocarbamique et de diméthylphénylthiurée d'autre part, M. Billeter obtint de même deux pseudodithiobiurets différents, qui se transformaient facilement par la chaleur dans le diméthyléthyldiphényldithiobiuret normal décrit par Pury.

Ces faits une fois acquis, il s'agissait de prouver, par un matériel expérimental plus considérable, que cette formation intermédiaire des pseudodithiobiurets et leur transformation en dithiobiurets normaux est une règle générale. Les biurets normaux, préparés par MM. Strohl et de Pury, étant déjà en assez grand nombre, il s'agissait de préparer tous les pseudodithiobiurets qui leur correspondent, de fixer leur formule de constitution, d'étudier leur transformation. Il fallait ensuite identifier leurs produits de transformation et spécialement constater l'identité deux à deux des dithiobiurets de Strohl, que M. Billeter n'avait encore établie que pour un des cas. C'est ce qui a fait l'objet de la partie expérimentale de ce travail.

Les résultats que nous avons obtenus sont en accord complet avec ceux qui sont mentionnés ci-dessus. Nous les résumerons comme suit :

*Les thiurées tertiaires réagissent sous leur forme asymétrique avec les chlorures thiocarbamiques bisubstitués, en formant des pseudodithiobiurets pentasubstitués. Ceux-ci se transforment avec une grande facilité dans les dithiobiurets pentasubstitués de constitution normale.*



Pour expliquer le mécanisme de cette transformation intramoléculaire, M. Billeter pense que les deux liaisons doubles que présente la molécule se transforment en quatre liaisons simples :

Ce dernier complexe représente-t-il le groupement définitif des atomes de soufre dans les dithiobiurets normaux, ou n'est-il que l'image d'une phase intermédiaire, qui se change en définitive en

C'est une question qui doit actuellement rester indécise.

Quels nouveaux éléments les réactions des chlorures thiocarbamiques apportent-ils à la question de la constitution des thiurées ?

L'hypothèse de Claus peut expliquer ces réactions comme celles des autres combinaisons halogénées. Pourtant, quand il y a un atome d'hydrogène fixé sur l'azote, il est plus difficile d'admettre une addition sur le soufre en double liaison pour des chlorures de

radicaux négatifs que pour des halogènes-alkyles. En effet, la place de cet atome d'hydrogène est relativement positive, et les chlorures thiocarbamiques agissent très facilement sur les amines primaires et secondaires. Mais si nous avons ici affaire à une addition sur le groupe CS, celle-ci doit pouvoir s'effectuer aussi soit sur un sénévol, soit sur une thiurée quaternaire. Or, tandis que les chlorures thiocarbamiques s'additionnent facilement à froid aux thiurées tertiaires, tous les efforts qu'ont tentés M. Billeter et M. A. Berthoud pour obtenir une addition de ces corps avec le phénylsénévol ou une thiurée quaternaire ont été vains.

Si les chlorures thiocarbamiques réagissent sur les thiurées tertiaires et non sur les quaternaires, la cause doit en être l'atome d'hydrogène dont on cherche à fixer la position. Or, s'il est lié à l'azote, on ne comprend pas l'influence qu'il pourrait exercer sur la marche de la réaction. Si, au contraire, il est lié au soufre, les thiurées sont entrées en réaction sous leur forme asymétrique. Elles ont donné naissance à des produits instables se transformant très facilement en des combinaisons stables, et celles-ci sont précisément celles qui auraient dû résulter directement si les thiurées avaient agi sous leur forme symétrique.

Ce mode d'action s'explique naturellement par l'hypothèse de la constitution asymétrique des thiurées. Il semble en outre, au premier abord, ne pas s'expliquer par celle de la tautomérie de ces combinaisons. En effet, si les deux espèces de molécules de thiurée étaient en présence, comment admettre que les chlorures thiocarbamiques, qui agissent pourtant facilement sur les amines secondaires, n'attaqueraient

que les molécules asymétriques pour former des produits instables, tandis qu'en agissant sur des molécules symétriques, ils auraient donné directement naissance à des produits stables? Il semble, au contraire, qu'à choix ces chlorures devraient attaquer plutôt les molécules contenant le groupe NH que celles qui contiennent le groupe SH.

Si cette manière de voir est juste, ces chlorures, mis en présence d'une thiurée contenant à la fois les groupes NH et SH, devraient s'attaquer au premier et former, non des pseudodithiobiurets, mais des biurets normaux. Les thiurées secondaires remplissent ces conditions: quelle que soit leur constitution, elles contiennent en tous cas un atome d'hydrogène fixé sur l'azote. C'est pourquoi nous avons encore étudié l'action du chlorure éthylphénylthiocarbamique sur la thiocarbanilide, nous attendant à obtenir un dithiobiuret normal tétrasubstitué. Notre attente a été trompée: il s'est formé un pseudodithiobiuret; ici aussi le radical du chlorure s'est fixé sur le soufre, comme nous l'ont montré les décompositions de ce produit. Nous n'avons pas pu obtenir le dithiobiuret normal correspondant, car par la chaleur le pseudodithiobiuret se décompose au lieu de se transformer dans son isomère. Nous ne pouvons donc pas prétendre que ces réactions des thiurées ne puissent pas s'expliquer par l'hypothèse de leur tautomérie.

En résumé, quoique nous ne puissions pas actuellement envisager la question de la constitution des thiurées comme définitivement résolue, les réactions que nous avons étudiées nous paraissent être un argument des plus importants en faveur de leur constitution asymétrique. Quant à l'hypothèse de la tau-

tomérie de ces combinaisons, nous ne pouvons la réfuter absolument, mais nous croyons qu'il n'existe aucun motif sérieux pour l'admettre.

## Dithiobiurets.

Avant d'aborder la description des dithiobiurets que nous avons préparés, nous croyons devoir, pour être complet, passer rapidement en revue les représentants actuellement connus de cette classe de combinaisons.

Outre l'oxalyldiphényldithiobiuret de Stojentin, dont nous avons parlé plus haut, et les dithiobiurets de Strohl et de Pury, sur lesquels nous aurons l'occasion de revenir, la bibliographie du sujet indique les suivants :

Le phényldithiobiuret, obtenu par Glutz (Ann. 154, 44) en chauffant l'aniline avec l'acide persulfocyanique.

Le *p*-tolyldithiobiuret, obtenu par la même méthode, à partir de la *p*-toluidine, par Tursini (Ber. XVII, 584). Ce corps est soluble dans les alcalis et précipité de sa solution par les acides; avec l'iodure de méthyle et l'iodure d'éthyle, il forme le méthyltolyldithiobiuret et l'éthyltolyldithiobiuret; le radical alkylique se fixe dans cette réaction sur le soufre, ce qui ressort de la formation de mercaptan comme produit de décomposition par la chaleur.

Wunderlich (Ber. XIX, 452) indiqua une meilleure méthode de préparation du phényldithiobiuret. Par l'action du phénylsénévol sur le dérivé sodique de la cyanamide, on obtient de la phénylthiocarbamincyamide; en faisant bouillir ce corps avec du sulfure

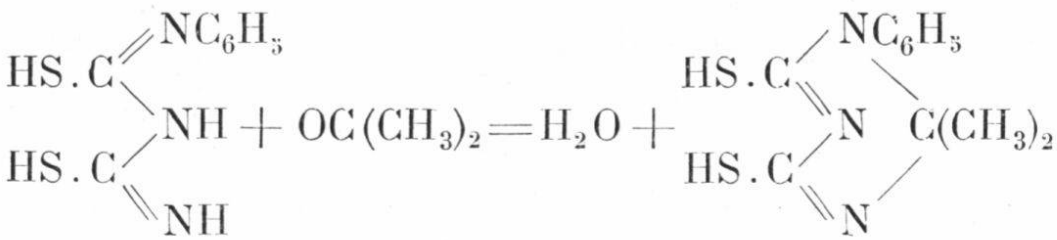
d'ammonium il se forme un phényldithiobiuret, identique à celui de Glutz.

$$C_6H_5NH.CS.NH.CN + SH_2 = C_6H_5NH.CS.NH.CS.NH_2$$

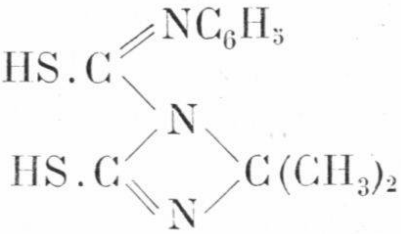
Hecht (Ber. XXV, 749) obtint par la même méthode le méthyldithiobiuret, l'éthyldithiobiuret, le propyldithiobiuret, et l'allyldithiobiuret. Il prépara en outre un dithiobiuret bisubstitué, l'$\alpha$-éthyl-$\mu$-benzyldithiobiuret, par la réaction suivante :

$$C_2H_5NH.CS.NC_7H_7.CN + SH_2 = C_2H_5NH.CS.NC_7H_7.CS.NH_2$$

Fromm (Ber. XXV, 1277) a étudié la constitution du phényldithiobiuret. Ce corps est soluble dans les alcalis et précipité de sa solution par les acides. En le traitant par l'acétone et l'acide chlorhydrique gazeux, Fromm obtient un produit de condensation ou « kéturet », à la formation duquel le soufre n'a pas pris part; en effet, quand on y introduit deux restes benzyle, ils se fixent cette fois aux atomes de soufre non occupés par la première réaction, car le produit obtenu, traité par les alcalis, fournit du benzylmercaptan; Fromm en conclut que le phényldithiobiuret possède deux groupes SH et réagit de la façon suivante :

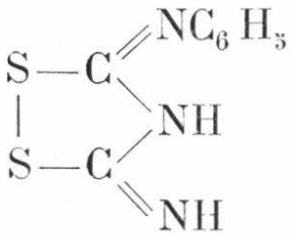


ou plus probablement



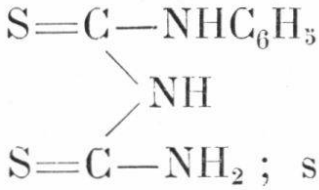
L'action du chlorure de benzyle remplace dans ce dernier corps les deux groupes SH par deux $SC_7H_7$. L'acide chlorhydrique décompose le produit obtenu en aniline, ammoniaque, acétone et l'éther $NH(COSC_7H_7)_2$.

La présence du groupe SH dans le phényldithiobiuret est d'ailleurs confirmée par l'oxydation de ce corps, par laquelle on obtient un « thiuret » de la constitution

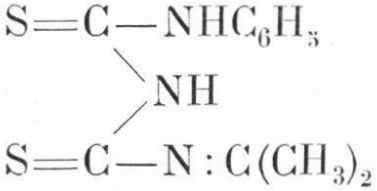


(Fromm, Ann. 275, 20; Ber. XXVI, 485 Ref.)

Claus, dans le récent article que nous avons cité plus haut (Journ. prakt. Ch. 47,153), attaque les conclusions de Fromm. Pour lui, le phényldithiobiuret a la constitution normale



; son produit de condensation avec l'acétone doit avoir la formule



Conformément à sa théorie, que nous avons exposée plus haut, Claus pense que le chlorure de benzyle s'additionne sur le soufre, pour donner ensuite naissance, avec élimination d'acide chlorhydrique, au produit benzylique contenant deux groupes $SC_7H_7$. La formation du thiuret par oxydation nous semble un argument de grande valeur pour la manière de voir de Fromm. Par contre, dans ces cas comme dans les autres, Claus ne cite aucun fait à l'appui de sa théorie.