Zeitschrift: Bulletin de la Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles

Herausgeber: Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles

Band: 29 (1900-1901)

Artikel: Quelques cas de transposition intramoléculaire réversible dans les dithiobiurets pentasubstitués

Autor: Maret, Alexandre

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-88463

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: 29.08.2025

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

Quelques cas de transposition intramoléculaire réversible

dans les dithiobiurets pentasubstitués

Par Alexandre MARET

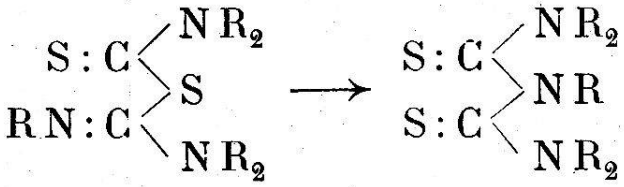
INTRODUCTION

Les pseudodithiobiurets pentasubstitués, isomères de constitution asymétrique des dithiobiurets normaux, furent signalés pour la première fois, en 1893, par M. Billeter[1]. Leurs chlorhydrates, à partir desquels on les prépare, se forment à froid, par l'action d'un chlorure thiocarbamique bisubstitué sur une thiurée tertiaire. Les pseudodithiobiurets sont légèrement basiques, solides, jaunâtres ou incolores et sont décomposés par l'acide chlorhydrique bouillant. Chauffés au-dessus de leurs points de fusion, ils se transforment quantitativement en leurs isomères de constitution normale. Cette transformation se produit aussi en solution alcoolique, soit par une ébullition de quelques minutes, soit même lentement à la température ordinaire.

Les dithiobiurets normaux sont neutres; ils sont en général de couleur plus foncée que les pseudodithiobiurets correspondants et sont beaucoup plus stables; l'acide chlorhydrique n'agit pas sur eux dans les conditions où il décompose leurs isomères[2].

[1] Ber. XXVI, 1681.
[2] Rivier. Thèse. Neuchâtel, 1895.

Cette transformation des pseudodithiobiurets en dithiobiurets normaux se fait avec un changement de constitution



et peut être comparée à celle des sulfocyanates en sénévols :

$$RSCN \longrightarrow SCNR$$

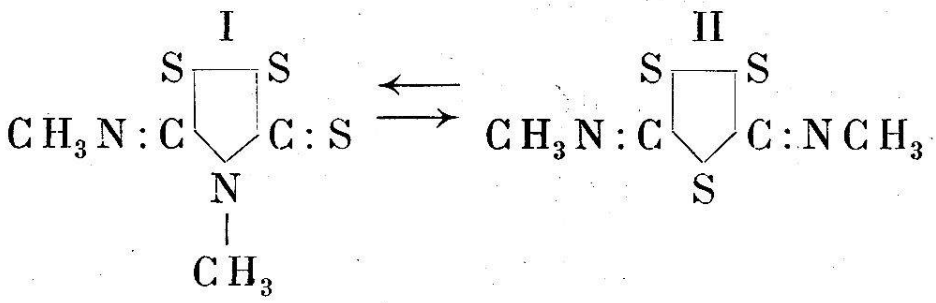
Pour expliquer cette transposition intramoléculaire, on peut considérer que les dithiobiurets normaux sont les plus stables dans le sens énergétique ; leur richesse en énergie étant inférieure à celle des pseudodithiobiurets, le passage de la forme instable dans la forme stable est un phénomène exothermique qui peut, par conséquent, s'effectuer directement, sans l'intervention d'une énergie étrangère. M. Berthelot a constaté qu'en effet il en était ainsi dans la transformation des sulfocyanates en sénévols.

Jusqu'en 1893, on ne connaissait pas de transpositions intramoléculaires de ce genre qui fussent réversibles. Depuis lors, Freund[1] a signalé une transformation analogue entre deux formes isomères du sulfure de méthylsénévol, qu'il avait réussi à isoler. L'une, à propriétés basiques, cristallise en petites plaques fondant à 86°; l'autre, neutre, en prismes hexagonaux fondant à 120°. Lorsqu'on chauffe le premier de ces corps au-dessus de son point de fusion ou lorsqu'on fait bouillir sa solution alcoolique avec un alcali, il se transforme en son isomère. Ce dernier à son

[1] Freund. An. 285, 154.

tour, soumis à l'action des acides bromhydrique ou sulfurique, subit la transformation inverse.

Freund explique cette transposition intramoléculaire par un changement de liaison entre l'azote auquel est lié l'alkyle et l'atome de soufre lié au carbone



Malgré tous ses efforts, Freund n'a pu obtenir que la modification I des sulfures d'éthyl- et de phénylsénévol, de sorte que ce cas de transposition intramoléculaire réversible est le seul qu'on connaisse jusqu'à maintenant dans les isomères de constitution.

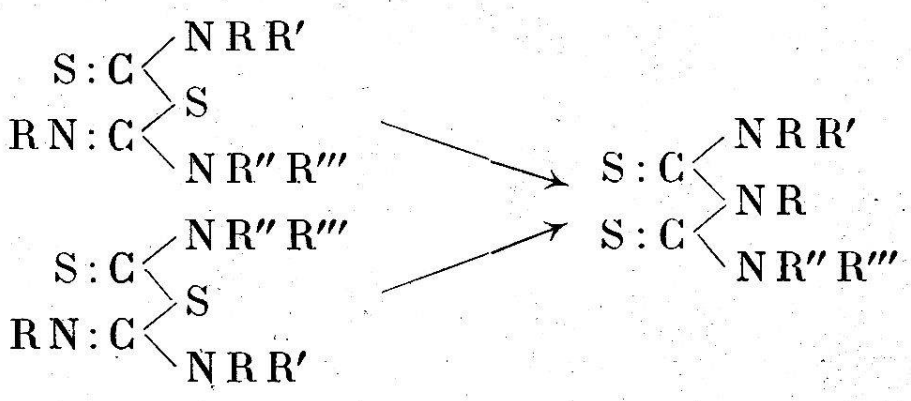
Frappé de l'analogie qui existe entre cette transformation et celle qu'il avait observée dans les dithiobiurets, M. Billeter supposa que cette dernière pouvait également être réversible. M. Rivier l'a observé dans un cas. Engagé à le faire par M. Billeter, j'ai entrepris l'étude des cas de transposition intramoléculaire réversible dans les dithiobiurets. Dans les pages qui vont suivre, je me permettrai de présenter le résultat de ce travail.

Transpositions intramoléculaires réversibles dans les dithiobiurets.

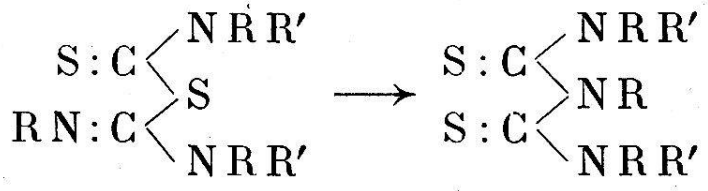
M. Rivier a constaté que le diéthyltriphényldithiobiuret, soumis en solution chloroformique à l'action de l'acide chlorhydrique gazeux, se retransforme en pseudodithiobiuret, grâce à la formation intermédiaire du chlorhydrate de ce corps. Ce fait acquis, il fallait voir si ce cas était isolé, comme celui de Freund, ou si cette transformation inverse était une propriété générale des dithiobiurets.

Les dithiobiurets sur lesquels j'ai étudié cette action de l'acide chlorhydrique gazeux peuvent se ranger en deux groupes, d'après la nature du radical que porte l'atome d'azote lié aux deux atomes de carbone. Dans chacun de ces groupes, il faut encore distinguer des dithiobiurets symétriques, ayant le même radical sur les deux atomes de carbone, et les dithiobiurets mixtes qui en ont de différents.

Les dithiobiurets mixtes s'obtiennent indistinctement à partir de deux pseudodithiobiurets isomères, obtenus par croisement des radicaux du chlorure et de la thiurée.

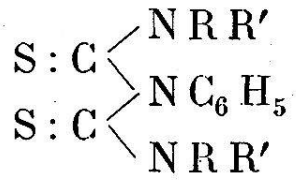


Les dithiobiurets symétriques se forment à partir d'un seul pseudodithiobiuret, car, dans ce cas, il n'y a pas de croisement possible.



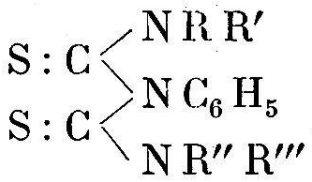
A. Dithiobiurets
dans lesquels l'atome d'azote porte le radical phényle.

α. Dithiobiurets symétriques.



Le diméthyltriphényldithiobiuret.
Le diéthyltriphényldithiobiuret.
Le dipropyltriphényldithiobiuret.

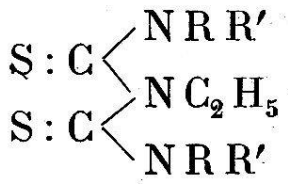
β. Dithiobiurets mixtes.



Le méthyléthyltriphényldithiobiuret.
Le méthylpropyltriphényldithiobiuret.
L'éthylpropyltriphényldithiobiuret.
Le diméthyléthyldiphényldithiobiuret.

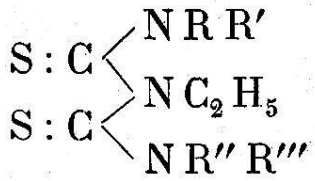
B. Dithiobiurets
dans lesquels l'atome d'azote porte le radical éthyle.

α. Dithiobiurets symétriques.



Le triéthyldiphényldithiobiuret.

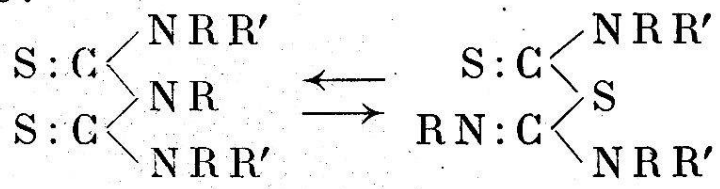
β. Dithiobiurets mixtes.



Le diméthylphényldiéthyldithiobiuret.

Les dithiobiurets du groupe *A* se transforment tous sous l'action de l'acide chlorhydrique gazeux.

Comme chacun des dithiobiurets symétriques se forme à partir d'un seul pseudodithiobiuret, la transformation inverse ne peut se faire que d'une seule manière :



Mais il n'en est pas de même pour les dithiobiurets mixtes, qu'on obtient à partir de deux pseudodithiobiurets isomères. Il était très intéressant, dès lors,

de savoir comment se ferait la transposition inverse: si on aurait un mélange des deux pseudodithiobiurets isomères ou si on obtiendrait l'une des formes à l'exclusion de l'autre.

Il s'est trouvé que, lorsque la différence entre les deux radicaux est faible, on obtient un mélange équimoléculaire des deux pseudodithiobiurets; mais, si cette différence s'accentue, la transformation ne se fait plus que dans un seul sens: on obtient un seul des pseudodithiobiurets.

Afin d'avoir une différence très grande entre ces radicaux, j'ai cherché à préparer des dithiobiurets ayant d'un côté de la molécule le radical acétyle, de l'autre un alkyle.

En faisant agir le phénylsénévol sur le dérivé sodique de l'acétanilide, j'ai obtenu une urée monoacétylée fondant à 96°. Elle est identique à celle que prépara Deninger par l'action du chlorure d'acétyle sur la thiocarbanilide, ce qui prouve que le groupe acétyle est bien fixé à l'azote, comme l'admet M. Huggershoff[1]. En faisant agir sur cette urée un chlorure thiocarbamique, je n'ai pas pu obtenir de pseudodithiobiuret acétylé; de même, je ne suis arrivé à aucun résultat en essayant de préparer un chlorure acétylphénylthiocarbamique par l'action du thiophosgène sur le dérivé sodique de l'acétanilide.

Les dithiobiurets du groupe *B* ne se transforment pas sous l'action de l'acide chlorhydrique gazeux, mais se décomposent complètement.

Je n'ai pas étudié à fond la décomposition du triéthyldiphényldithiobiuret, je me suis borné à cons-

Ber. XVIII, 3649.

tater que les produits principaux en sont l'éthylaniline et l'éthylsénévol. Le diméthylphényldiéthyldithiobiuret se décompose en éthylaniline, en éthylsénévol et en d'autres produits dont le plus important est un corps d'allures étranges, fumant à l'air, d'une odeur rappelant celle du phosphore humide et celle d'une carbylamine — stable à l'air sec — et qui bout par 11^{mm} de pression à 82–89°.

La décomposition de ces dithiobiurets paraît être primaire, car les chlorhydrates des pseudodithiobiurets correspondants ne sont pas décomposés, lorsqu'on les traite, dans les mêmes conditions, par l'acide chlorhydrique gazeux.

En résumé, la transposition intramoléculaire des dithiobiurets normaux en leurs isomères les pseudodithiobiurets se fait sous l'action de l'acide chlorhydrique gazeux, d'une façon générale dans les cas où l'azote lié aux deux atomes de carbone porte le radical phényle; s'il porte le radical éthyle, la transformation ne se fait pas.

D'après notre supposition, le passage des pseudodithiobiurets en biurets normaux étant un phénomène exothermique, la transformation inverse est endothermique et ne peut avoir lieu que sous l'influence d'une énergie étrangère qui serait fournie par l'acide chlorhydrique. La transformation du biuret normal en chlorhydrate du pseudodithiobiuret serait alors exothermique et pourrait à son tour se faire directement; mais cela n'explique pas le mécanisme de cette transformation. Le plus simple est d'admettre que la différence de stabilité entre les deux formes est assez faible pour qu'en solution il se trouve une petite quantité de pseudo à côté du biuret normal. Il se produirait

alors un état d'équilibre, et l'acide chlorhydrique, agissant sur ce mélange, éliminerait le pseudodithiobiuret sous forme de chlorhydrate au fur et à mesure de sa formation jusqu'à ce que tout le biuret normal soit transformé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Substances employées à la préparation des dithiobiurets.

THIOPHOSGÈNE. — J'ai préparé le thiophosgène qui m'était nécessaire par la réduction du perchlorméthylmercaptan au moyen du chlorure stanneux suivant la méthode adoptée par MM. Billeter et Strohl[1].

AMINES SECONDAIRES. — J'ai employé la *méthylaniline* et l'*éthylaniline* du commerce purifiées par cristallisation de leurs chlorhydrates. Cette cristallisation se fait très facilement, contrairement à ce qui est indiqué dans la plupart des manuels de chimie, en ajoutant simplement à la base la quantité théorique d'acide chlorhydrique concentré et en évaporant au bain-marie (Rivier).

La *propylaniline* a été obtenue par l'action du bromure de propyle sur le dérivé sodique de l'acétanilide, d'après le procédé de Hepp[2].

Le *chlorhydrate de dyméthylamine* était celui du commerce.

[1] Ber. 102.
[2] Ber. X, 327.

Chlorures thiocarbamiques bisubstitués. — Signalés en 1886 par M. Billeter[1], les chlorures thiocarbamiques se forment par l'action du thiophosgène sur une amine secondaire.

$$CSCl_2 + RR'NH \longrightarrow ClH + RR'NCSCl$$

J'ai préparé les chlorures

méthylphénylthiocarbamique $S:C\begin{cases} NC_6H_5.CH_3 \\ Cl \end{cases}$

éthylphénylthiocarbamique $S:C\begin{cases} NC_6H_5.C_2H_5 \\ Cl \end{cases}$

et *propylphénylthiocarbamique* $S:C\begin{cases} NC_6H_5.C_3H_7 \\ Cl \end{cases}$

d'après la méthode suivie jusqu'ici[2]. Comme il est nécessaire, à cause de leur sensibilité, d'obtenir ces corps purs, aussi vite que possible, je me permettrai de fixer d'une façon détaillée leur mode de préparation.

On met le thiophosgène en solution chloroformique (50^{cm^3} environ de $CHCl_3$ pour 20^g de $CSCl_2$) dans un entonnoir à robinet avec une solution aqueuse du chlorhydrate de la base (100^{cm^3} d'eau environ pour 20^g du chlorhydrate) en quantités équimoléculaires; puis on introduit, par petites portions, mais rapidement, en refroidissant avec de la glace et en secouant fortement, deux molécules de soude caustique, à environ 15 %. La fin de la réaction est nettement indiquée par la disparition de la couleur et de l'odeur du thiophosgène et par l'alcalinité légère du liquide

[1] Ber. XX, 232, 1629.
[2] Ber. XX, 1630; XXI, 102. Rivier, thèse.

aqueux. On sépare rapidement la solution chloroformique, on la sèche très soigneusement avec du chlorure de calcium, on chasse le chloroforme aussi bien que possible par distillation au bain-marie. On ajoute au résidu huileux cinq à six fois son volume d'éther de pétrole, on fait bouillir quelque temps au réfrigérant ascendant et on sépare, à chaud, par décantation, le liquide clair du résidu insoluble. Après avoir laissé refroidir cette solution, on ajoute encore de l'éther de pétrole jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de trouble, il suffit alors de laisser se déposer le précipité et de décanter la solution. Les chlorures cristallisent purs lorsqu'on refroidit leur solution concentrée par distillation au bain-marie.

MM. Gamet, de Pury et Rivier ont préparé par la même méthode des chlorures thiocarbamiques à radicaux aliphatiques; ces corps sont excessivement sensibles à l'humidité, de sorte que, malgré tous les soins pris, les rendements sont très peu satisfaisants. Aussi, pour obtenir le chlorure *diméthylthiocarbamique* $S:C\begin{cases}N(CH_3)_2\\Cl\end{cases}$ j'ai modifié cette méthode de la façon suivante:

J'ai fait arriver dans du thiophosgène en solution dans environ dix fois son volume d'éther de pétrole, un courant de diméthylamine soigneusement séchée avec de la chaux, jusqu'à décoloration du thiophosgène. J'ai séparé par filtration le chlorhydrate de diméthylamine formé et fait cristalliser le chlorure par concentration de sa soluthion éthérée.

$$CSCl_2 + 2(CH_3)_2NH \longrightarrow (CH_3)_2NH,ClH + S:C\begin{cases}N(CH_3)_2\\Cl\end{cases}$$

J'ai obtenu par cette méthode un rendement d'environ 65 %.

Sénévols et thiurées. — J'ai employé l'*éthylsénévol* du commerce.

Phénylsénévol. — J'ai en général suivi, pour la préparation de ce corps, la méthode de Weith et Merz[1], qui consiste à décomposer la thiocarbanilide par l'acide chlorhydrique.

Je l'ai aussi préparé en décomposant la thiocarbanilide par l'anhydride acétique d'après la méthode de A. Werner.

Thiocarbanilide. — Pour préparer ce corps, il suffit, comme l'a constaté M. Billeter, de mélanger de l'aniline et du sulfure de carbone en excès (deux fois la théorie) et de les abandonner à eux-mêmes. Quelques heures après, l'hydrogène sulfuré commence à se dégager; au bout de deux à trois semaines, la réaction est terminée. Il n'y a qu'à laver plusieurs fois le produit à l'alcool bouillant pour l'obtenir pur. Le rendement est théorique. Il est inutile d'ajouter que la réaction se fait beaucoup plus rapidement, si on chauffe le mélange au réfrigérant ascendant.

Thiurées tertiaires. — J'ai préparé :

La *méthylthiocarbanilide* $C_6H_5NC\begin{cases}SH\\NC_6H_5.CH_3\end{cases}$ et

L'*éthylthiocarbanilide* $C_6H_5NC\begin{cases}SH\\NC_6H_5.C_2H_5\end{cases}$

décrites par Guebhardt[2].

[1] *Zeitschr. f. Ch.*, 1869, 589.
[2] Ber. XVII, 2085.

La *propylthiocarbanilide* $C_6H_5NC\begin{cases}SH\\NC_6H_5.C_3H_7\end{cases}$ décrite par MM. Billeter et Strohl[1].

La *diméthylphénylthiurée* $C_6H_5NC\begin{cases}SH\\N(CH_3)_2\end{cases}$ préparée par M. H. de Pury et décrite par Dixon[2]. Je l'ai obtenue par la méthode qu'a suivie M. Rivier. On introduit un courant de diméthylamine en léger excès dans une solution alcoolique du phénylsénévol. La thiurée cristallise en aiguilles incolores fondant à 132°–132°,5.

La *phényldiéthylthiurée* $C_2H_5NC\begin{cases}SH\\NC_6H_5.C_2H_5\end{cases}$ préparée par M. de Pury. Elle se forme par la méthode générale en mélangeant les molécules égales d'éthylsénévol et d'éthylaniline. Il faut chauffer légèrement pour mettre la réaction en train. La thiurée est purifiée par recristallisation dans l'éther de pétrole. Cristaux incolores fondant à 34–34°,5, qui s'altèrent lentement à la lumière.

La *diméthylphénylthiurée* $C_2H_5NC\begin{cases}SH\\N(CH_3)_2\end{cases}$ a été obtenue pour la première fois par M. de Pury[3]. Je l'ai préparée par la méthode indiquée par M. Rivier. On fait passer un courant de diméthylaniline dans une solution alcoolique d'éthylsénévol. Une fois la solution concentrée au bain-marie, il reste un sirop épais,

[1] Ber. XXI, 109.
[2] Ber. XXVI, 1685.
[3] Rivier. Thèse, 78.

cristallisant très difficilement, si on ne peut le toucher avec un cristal de la thiurée. Petits cristaux fondant à 39–40°.

L'*acéthylthiocarbanilide* $C_6H_5NC\begin{cases}SH\\NCOCH_3.C_6H_5\end{cases}$

J'ai obtenu cette urée déjà décrite par Deninger en faisant agir le phénylsénévol sur le dérivé sodique de l'acétanilide. On broie le dérivé sodique avec un excès de 40 à 50 % de phénylsénévol dans un grand mortier, jusqu'à ce que toute la masse soit homogène, puis on abandonne ce mélange pendant environ une heure dans le vide. On broie ensuite cette masse avec de l'eau, on filtre et on saponifie avec de l'acide chlorhydrique normal. La thiurée reste en solution dans l'eau, dont on la retire avec l'éther; par évaporation dans le vide de sa solution, elle cristallise en petits cristaux incolores fondant à 96°.

Dithiobiurets pentasubstitués.

Le mode général de préparation des pseudodithiobiurets a été décrit par M. Billeter[1]. M. Rivier y a apporté quelques modifications de détail. Comme j'ai dû tendre toujours au meilleur rendement possible pour pouvoir établir quantitativement les conditions de la transposition intramoléculaire, je me permettrai d'indiquer encore la manière dont j'ai procédé, quoiqu'elle ne diffère que légèrement de la méthode première.

Comme nous l'avons vu, les chlorhydrates des pseudodithiobiurets se forment à froid par l'action d'un

[1] Ber. XXVI, 1687.

chlorure thiocarbamique bisubstitué sur une thiurée tertiaire, d'après le schéma

$$\begin{array}{l} S:C\left\langle\begin{array}{l} NR_2 \\ Cl \end{array}\right. \\ RN:C\left\langle\begin{array}{l} SH \\ NR_2 \end{array}\right. \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} S:C\left\langle\begin{array}{l} NR_2 \\ S.ClH. \end{array}\right. \\ RN:C\left\langle\begin{array}{l} \\ NR_2 \end{array}\right. \end{array}$$

On dissout, dans le moins de chloroforme possible, des quantités équimoléculaires de chlorure et de thiurée bien pulvérisée, puis on abandonne le mélange à lui-même pendant deux à trois jours. Suivant les cas, on obtient alors une masse cristalline ou un sirop épais. Après avoir évaporé le chloroforme aussi complètement que possible dans le vide, ce qui se fait très facilement à l'aide de quelques pois chiches charbonnés placés dans le chloroforme, on broie le résidu avec de l'éther dans un mortier. Il se forme plus ou moins facilement une poudre cristalline jaunâtre, qui est le chlorhydrate du pseudodithiobiuret à peu près pur. Si la masse reste visqueuse après des lavages réitérés à l'éther, il suffit de la mettre quelques instants dans le vide pour qu'elle tombe en poudre. Quelques-uns de ces chlorhydrates sont solubles dans l'eau. Ils sont très solubles dans l'alcool et le chloroforme, insolubles dans l'éther et l'éther de pétrole. Ils se décomposent lentement, déjà à froid, soit en solution, soit à l'état solide, en pseudodithiobiurets et en acide chlorhydrique. En faisant agir une base sur ces chlorhydrates, on obtient les pseudodithiobiurets. M. Billeter avait employé une solution titrée de potasse alcoolique qui permettait en même temps de doser l'acide chlorhydrique. M. Rivier a

employé l'aniline dans les cas où les pseudodithiobiurets étaient peu solubles dans l'alcool et restaient en partie mélangés au chlorure de potassium formé; le carbonate de sodium, lorsque les chlorhydrates étaient solubles dans l'eau. J'ai employé, suivant les cas, l'une ou l'autre de ces trois méthodes.

Je me bornerai à indiquer ici, d'une façon sommaire, la manière dont j'ai obtenu les dithiobiurets déjà connus, en renvoyant à plus tard la description de leurs propriétés.

A. Dithiobiurets dans lesquels l'atome d'azote porte le radical phényle.

α. Dithiobiurets symétriques.

Le *diméthyltriphényldithiobiuret*

$$\begin{array}{l} S:C \left\langle \begin{array}{l} N\,C_6H_5.CH_3 \\ N\,C_6H_5 \end{array} \right. \\ S:C \left\langle \begin{array}{l} N\,C_6H_5 \\ N\,C_6H_5.CH_3 \end{array} \right. \end{array}$$

a été signalé par M. Strohl; il se forme à partir du diméthyltriphénylpseudodithiobiuret préparé et décrit par M. Rivier[1]. J'ai réussi à faire directement cristalliser son chlorhydrate par évaporation dans le vide de sa solution chloroformique.

Le *diéthyltriphényldithiobiuret*

$$\begin{array}{l} S:C \left\langle \begin{array}{l} N\,C_6H_5.C_2H_5 \\ N\,C_6H_5 \end{array} \right. \\ S:C \left\langle \begin{array}{l} N\,C_6H_5 \\ N\,C_6H_5.C_2H_5 \end{array} \right. \end{array}$$

[1] Rivier. Thèse.

décrit par M. Strohl, s'obtient par transposition intramoléculaire à partir du diéthyltriphénylpseudodithiobiuret décrit par M. Rivier.

Le *dipropyltriphényldithiobiuret*

$$\begin{array}{l} S:C \begin{cases} N\,C_6\,H_5.C_3\,H_7 \\ N\,C_6\,H_5 \end{cases} \\ S:C \begin{cases} N\,C_6\,H_5 \\ N\,C_6\,H_5.C_3\,H_7 \end{cases} \end{array}$$

préparé par M. Strohl, se forme à partir du dipropyltriphénylpseudodithiobiuret signalé par M. Rivier. J'ai obtenu son chlorhydrate cristallisé par évaporation du chloroforme dans le vide; il n'avait été obtenu que très difficilement par addition d'éther à sa solution chloroformique, dans un mélange réfrigérant. Lorsqu'on ajoute de l'aniline à sa solution alcoolique diluée avec un peu d'eau, le biuret est précipité sous forme d'une résine, qu'il est très difficile de faire cristalliser si on la dissout; par contre, je l'ai réduite en poudre cristalline, sans aucune difficulté, en la broyant avec une très petite quantité d'alcool.

β. Dithiobiurets mixtes.

Le *méthyléthyltriphényldithiobiuret*

$$\begin{array}{l} S:C \begin{cases} N\,C_6\,H_5.C\,H_3 \\ N\,C_6\,H_5 \end{cases} \\ S:C \begin{cases} N\,C_6\,H_5 \\ N\,C_6\,H_5.C_2\,H_5 \end{cases} \end{array}$$

a été décrit par M. Strohl; je l'ai obtenu à partir de l'un ou de l'autre des pseudodithiobiurets préparés par M. Rivier.

Le *méthylpropyltriphényldithiobiuret*

$$\begin{array}{l} S:C \begin{cases} N\,C_6H_5.CH_3 \\ N\,C_6H_5 \end{cases} \\ S:C \begin{cases} N\,C_6H_5 \\ N\,C_6H_5.C_3H_7 \end{cases} \end{array}$$

a été obtenu pour la première fois par M. Strohl; je l'ai préparé à partir de l'α-méthylpropyltriphénylpseudodithiobiuret, signalé par M. Rivier.

L'*éthylpropyltriphényldithiobiuret*

$$\begin{array}{l} S:C \begin{cases} N\,C_6H_5.C_2H_5 \\ N\,C_6H_5 \end{cases} \\ S:C \begin{cases} N\,C_6H_5 \\ N\,C_6H_5.C_3H_7 \end{cases} \end{array}$$

a été décrit par M. Strohl. Je l'ai préparé à partir de l'α-éthylpropyltriphénylpseudodithiobiuret, signalé par M. Billeter.

Le *diméthyléthyldiphényldithiobiuret*

$$\begin{array}{l} S:C \begin{cases} N\,(CH_3)_2 \\ N\,C_6H_5 \end{cases} \\ S:C \begin{cases} N\,C_6H_5 \\ N\,C_6H_5.C_2H_5 \end{cases} \end{array}$$

a été préparé par M. de Pury; je l'ai obtenu à partir de l'un ou de l'autre des pseudodithiobiurets décrits par M. Billeter.

B. Dithiobiurets dans lesquels l'atome d'azote porte le radical éthyle.

α. Dithiobiurets symétriques.

Le *triéthyldiphényldithiobiuret*

$$\begin{array}{l} S:C \left\langle \begin{array}{l} N\,C_6H_5.C_2H_5 \\ N\,C_2H_5 \end{array} \right. \\ S:C \left\langle \begin{array}{l} N\,C_6H_5.C_2H_5 \end{array} \right. \end{array}$$

Ce corps, que j'ai obtenu comme les autres dithiobiurets, par transposition intramoléculaire du pseudodithiobiuret, cristallise, par refroidissement de sa solution alcoolique, en paillettes d'un jaune-vif, fondant à 158°,8.

Dosage du soufre d'après Carius.

Matière employée . . .	*a*) 0g,1560	*b*) 0g,2303
Sulfate de bayrum obtenu	0g,1940	0g,2885
Soufre déduit	17,12 %	17,20 %
Théorie pour $C_{20}H_{25}S_2N_3$	17,26 %	

Dosage de l'azote d'après Dumas.

Matière employée . . .	*a*) 0g,1310	*b*) 0g,2682
Azote obtenu.	13cm3,5	28cm3
Température	15° C	18° C
Pression barométrique .	723mm,8	723mm
D'où azote en poids . .	0g,01525	0g,03126
Soit	11,63 %	11,65 %
Théorie pour $C_{20}H_{25}S_2N_3$	11,34 %	

Détermination du poids moléculaire par la méthode cryoscopique.

Le poids moléculaire se déduit de l'abaissement Δ observé par la formule :

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

où *g* est le poids du corps dissous, G le poids du dissolvant et K une constante que Raoult indique pour le benzène comme égale à 50 d'après ses observations, mais qui, calculée d'après la chaleur de fusion, doit être égale à 53.

a) Quantité de benzène employée. . $G = 9^g,73$
Quantité de biuret dissoute . . . $g = 0^g,2780$
Abaissem^t du point de congélation $\Delta = 0^o,407$

Ces chiffres donnent pour m :

Pour $K = 50$ $m = 351$
Pour $K = 53$ $m = 372$

b) $G = 9^g,73$ $g = 0^g,4433$ $\Delta = 0^o,652$

Pour $K = 50$ $m = 349$
Pour $K = 53$ $m = 370,4$
Calculé pour $C_{20}H_{25}S_2N_3$ $m = 371$

J'ai obtenu le chlorhydrate du triéthyldiphénylpseudodithiobiuret en faisant agir, d'après la méthode générale, le chlorure éthylphénylthiocarbamique sur la phényldiéthylthiurée. Au bout de deux jours, la solution chloroformique s'était beaucoup épaissie, mais je n'ai pu obtenir le chlorhydrate cristallisé qu'en y ajoutant de l'éther. J'ai isolé le pseudodithio-

biuret en ajoutant la quantité théorique d'aniline à la solution alcoolique du chlorhydrate étendue d'eau. Cristallisé par évaporation dans le vide de sa solution éthérée, le biuret se présente sous la forme d'une poudre cristalline, jaune-pâle, assez soluble dans l'alcool, l'éther et l'éther de pétrole, fondant à 82°,6.

Chauffé au-dessus de son point de fusion ou dans l'alcool bouillant, il se transforme quantitativement, suivant la loi générale, en son isomère de constitution normale.

β. Dithiobiurets mixtes.

Le *diméthylphényldiéthyldithiobiuret*

$$\begin{array}{l} S:C \begin{cases} N(CH_3)_2 \\ NC_2H_5 \end{cases} \\ S:C \begin{cases} NC_2H_5 \\ NC_6H_5C_2H_5 \end{cases} \end{array}$$

a été décrit par M. de Pury. Je l'ai préparé à partir de l'α ou du β diméthylphényldiéthylpseudodithiobiurets signalés par M. Rivier. J'ai réussi à obtenir cristallisé le chlorhydrate de la modification α par addition d'éther à sa solution chloroformique pendant une nuit de janvier, où le thermomètre a marqué —15° C.

Transpositions intramoléculaires réversibles.

Lorsqu'on soumet en solution chloroformique à l'action de l'acide chlorhydrique gazeux des dithiobiurets pentasubstitués qui ont un radical phényle à l'atome d'azote lié aux deux atomes de carbone, ils se transforment, grâce à la formation intermédiaire de chlor-

hydrates, en pseudodithiobiurets correspondants. Cette transformation est nette et quantitative dans tous les cas où je l'ai observée et se fait d'une façon absolument générale, de la manière suivante :

On fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux, soigneusement séché, pendant environ cinq minutes dans une solution concentrée du biuret normal dans le chloroforme. On évapore le chloroforme et on isole le chlorhydrate ainsi que la base, ou le mélange des bases isomères, d'après la méthode suivie pour la préparation de ces corps.

I. Dithiobiurets symétriques.

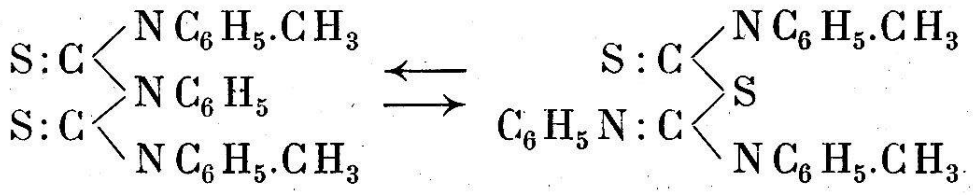
Diméthyltriphényldithiobiuret.

Ce biuret normal se présente sous la forme d'aiguilles jaunes, très peu solubles à froid dans l'alcool, fondant à 203°. Lorsqu'on soumet sa solution chloroformique à l'action de l'acide chlorhydrique gazeux, il se transforme en chlorhydrate du pseudodithiobiuret correspondant, dont j'ai mis la base en liberté par l'aniline; le diméthyltriphénylpseudodithiobiuret, cristallisant en plaques jaune-pâle, a la propriété curieuse de se transformer sans fondre en biuret normal. En se servant, pour déterminer son point de fusion, de tubes très fins qu'il a plongés dans des bains chauffés à différentes températures, M. Rivier a constaté une fusion partielle à 138-139°.

J'ai vérifié ce fait en employant des bains à 137, 138, 139 et 140°. La fusion partielle s'est nettement produite à 138,8-139°, température que j'ai obtenue

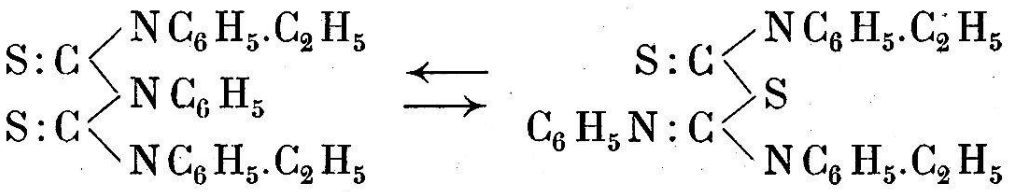
en chauffant le second bain le plus lentement possible de 138 à 139°.

Le pseudodithiobiuret que j'ai préparé à partir du biuret normal a des propriétés identiques; il se retransforme aussi en dithiobiuret normal fondant à 203°. Cette transposition intramoléculaire peut s'exprimer ainsi :



Diéthyltriphényldithiobiuret.

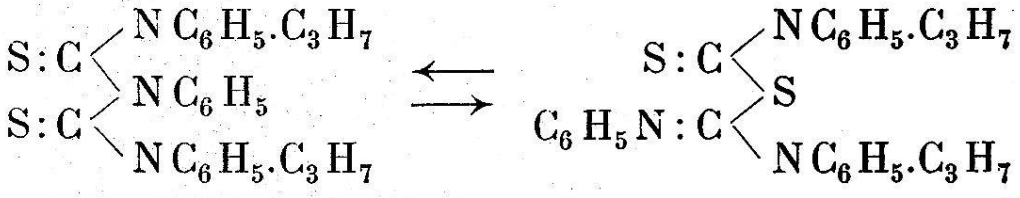
Ce corps cristallise en aiguilles d'un jaune-vif, très peu solubles dans l'alcool à froid, fondant à 158°,5. Il se transforme par la méthode générale en chlorhydrate du pseudodithiobiuret. La base isolée par l'aniline cristallise en aiguilles jaune-pâle, fondant à 120°,5. Elle est absolument identique au diéthyltriphénylpseudodithiobiuret et se transforme de nouveau en biuret normal.



Dipropyltriphényldithiobiuret.

Il se présente sous la forme d'aiguilles jaunes, très peu solubles dans l'alcool à froid, fondant à 153°,7. Il se comporte absolument comme les biurets précédents. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique gazeux,

il donne le chlorhydrate du dipropyltriphénylpseudodithiobiuret fondant à 86° et qui se retransforme en biuret normal.



Le rendement en pseudodithiobiuret a été dans ce dernier cas de 83 % environ; cette perte provient de la difficulté de cristallisation du pseudodithiobiuret. Dans les deux cas précédents, les pertes n'ont été que de 3-5 %.

La transformation des biurets symétriques normaux en pseudodithiobiurets, grâce à la production intermédiaire de chlorhydrate, est donc quantitative comme la formation des dithiobiurets normaux à partir des pseudodithiobiurets.

II. Dithiobiurets mixtes.

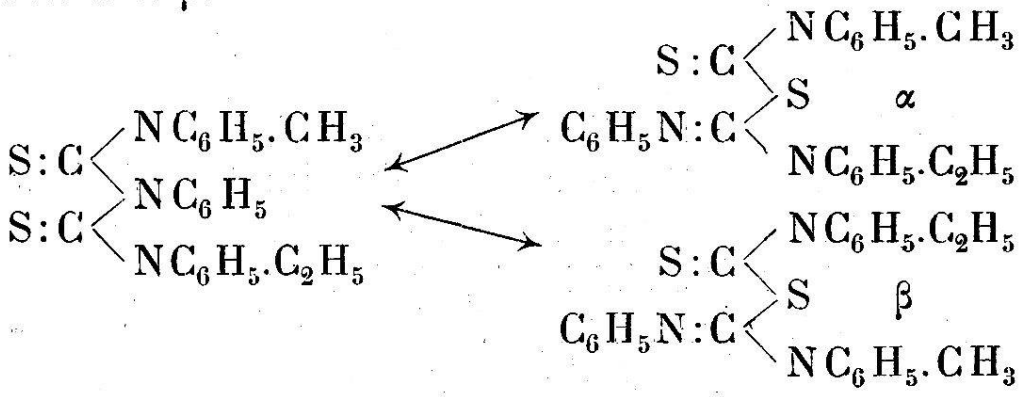
Méthyléthyltriphényldithiobiuret.

Il cristallise en petites plaques jaunes, fondant à 158,5-159°. La retransformation du biuret normal en pseudo s'est faite dans les mêmes conditions que dans les cas précédents. J'ai isolé par l'aniline une poudre cristalline jaunâtre. Après recristallisation par addition d'alccool à sa solutin chloroformique, elle fondait à 125°, mais pas nettement. En prenant le point de fusion très lentement, en ôtant la flamme de degré en degré, j'ai observé qu'à cette température il n'y a pas une fusion complète, mais une fusion partielle

de 126-130°. La fusion n'est complète qu'à 158°,6, point de fusion du biuret normal.

J'ai supposé, d'après ce résultat, que j'avais affaire à un mélange des deux pseudodithiobiurets isomères, fondant l'α à 118–119°, le β à 132–136°,5. Pour le constater, je n'avais ici d'autre moyen que la comparaison. J'ai fait un mélange équimoléculaire des deux pseudodithiobiurets en solution chloroformique; je l'ai fait cristalliser par addition d'alcool et j'ai pris le point de fusion comme précédemment. Je n'ai pas observé non plus de fusion complète avant 158°,6, mais la fusion partielle commençait un peu plus bas, à 124°, et a continué jusqu'à 132°. En chauffant rapidement, j'ai obtenu le même point de fusion (129°,8) qu'auparavant.

Comme, d'un autre côté, le mélange isolé par l'aniline se transforme de nouveau quantitativement en biuret normal, j'en ai conclu que le méthyléthyltriphényldithiobiuret se retransforme en donnant un mélange équimoléculaire des deux pseudodithiobiurets α et β.



Le point de fusion d'un mélange de corps qui ne se combinent pas entre eux n'est pas net et tend à être la moyenne arithmétique des points de fusion des composants. Le rendement en dithiobiuret normal retransformé a été de 90 %.

Méthylpropyltriphényldithiobiuret.

Ce sont de jolis cristaux jaune-vif, très peu solubles dans l'alcool à froid, fondant à 125,5–126°. Par l'action de l'acide chlorhydrique, j'ai obtenu un chlorhydrate. Comme les deux pseudodithiobiurets ont une solubilité assez différente dans l'alcool (l'α est le moins soluble, le β le plus, il n'est précipité par l'aniline qu'en solution alcoolique aqueuse de son chlorhydrate), j'ai essayé de séparer les deux bases qui pouvaient s'être formées, par précipitation au moyen de l'aniline, d'abord en solution alcoolique pure, puis après dilution avec un peu d'eau.

En faisant cette opération quantitativement, j'ai obtenu comme résultats :

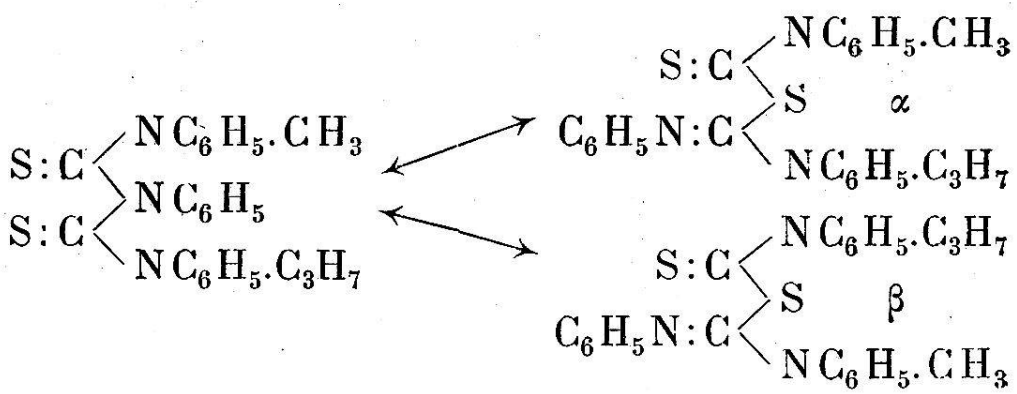
Biuret normal employé . . .	3g,15	
Chlorhydrate obtenu	3g,3	Rend. 97 %
I. Fraction précipitée en solut. concentrée		1g,49
II. » » » diluée . .		1g,33
Précipité total. .		2g,82
Biuret théorique pour 3g,3 de chlorhydrate		3g,03
Rendement 93 %.		

La fraction I avait comme point de fusion 115°. En la recristallisant par addition d'alcool à sa solution chloroformique, j'ai obtenu un corps blanc, d'un vif éclat soyeux, fondant à 122°,5 qui était l'α-méthylpropyltriphénylpseudodithiobiuret.

La fraction II avait comme point de fusion 108°. En la recristallisant par addition d'alcool dilué à sa solution chloroformique, j'ai obtenu une poudre cristalline jaunâtre, fondant à 120°, qui était le β-méthylpropyltriphénylpseudodithiobiuret.

Chacune de ces deux fractions, dans l'alcool bouillant, se transforme en biuret normal fondant à 126°.

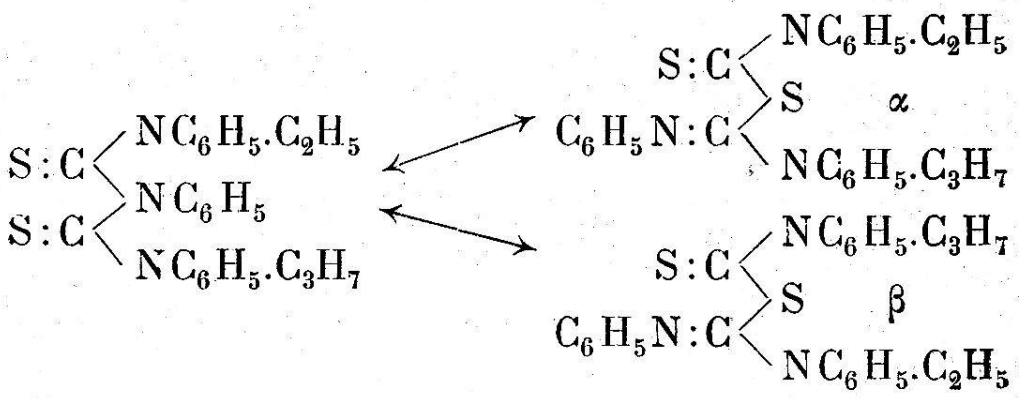
Le méthylpropyltriphényldithiobiuret se transforme donc quantitativement en deux pseudodithiobiurets isomères, α et β, à partir desquels il se prépare.



Ethylpropyltriphényldithiobiuret.

Il se présente sous la forme de belles aiguilles jaune-vif, fondant à 165°,8. Lorsque j'ai traité par l'aniline le chlorhydrate obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique, il s'est séparé une poudre résineuse, que je ne suis pas arrivé à obtenir cristallisée. Cette difficulté provient du fait que le β-éthylpropyltriphénylpseudodithiobiuret cristallise très difficilement. Comme les radicaux se trouvant aux deux extrémités de la molécule n'ont pas une différence plus forte que celle qui existait déjà dans les dithiobiurets précédents, je me suis contenté de dissoudre cette masse résineuse dans l'alcool bouillant. Par refroidissement, l'éthylpropyltriphényldithiobiuret, fondant à 166°, a cristallisé avec une perte totale de 10 %. La transformation se fait donc aussi quantitativement dans ce

cas et, par analogie avec les précédentes, on peut l'exprimer de la façon suivante :



Diméthyléthyldiphényldithiobiuret.

Il cristallise en jolis cristaux jaunes bien développés, fondant à 98°,8. Les deux pseudodithiobiurets isomères ont une solubilité très différente dans l'alcool; l'α, fondant à 91,6-92°, est soluble dans environ 150 parties d'alcool; le β, fondant à 95°, dans environ 30 parties. Je pouvais aussi employer ici la précipitation fractionnée pour savoir comment se faisait la transposition intramoléculaire. J'ai dissous le chlorhydrate, obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur le biuret normal, dans 50 parties d'alcool, pour que tout le β reste en solution s'il s'était formé. En ajoutant la quantité d'aniline théoriquement nécessaire pour précipiter la moitié de la base, respectivement le pseudo α, il ne s'est rien produit; mais en introduisant la quantité d'aniline nécessaire pour précipiter le tout, il s'est formé un précipité blanc. Dans le liquide filtré, il s'est produit un précipité analogue par l'addition d'un peu d'eau.

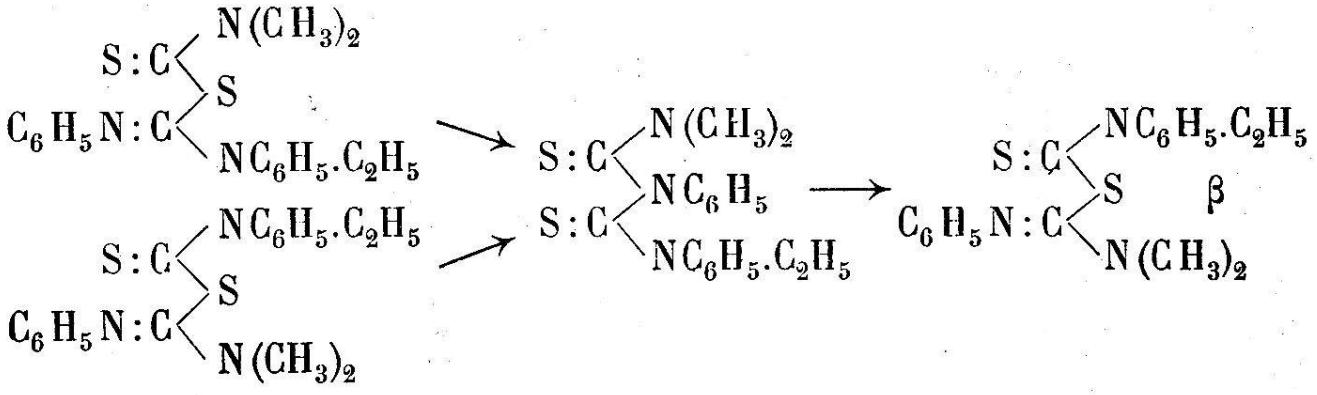
Résultats quantitatifs.

Biuret employé	2g,95	
Chlorhydrate obtenu	3g,20	Rend. 98 %
I. Fraction précipitée en solut. concentrée	1g,29	
II. » » » diluée . .	1g,51	
Précipité total. .	2g,8	
Rendement 96 %.		

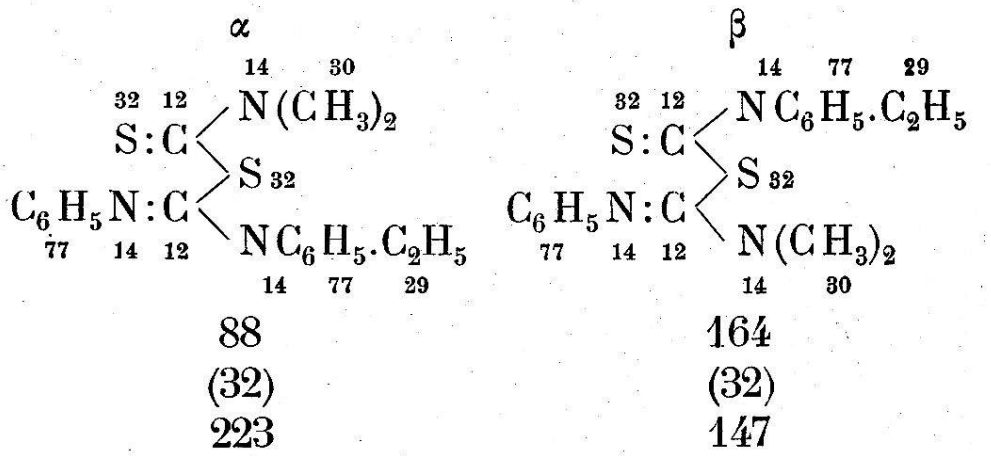
A mon grand étonnement, la fraction I, qui aurait dû être la modification α, avait un point de fusion de 95°, la fraction II un point de fusion de 94°. Après une recristallisation, j'ai obtenu pour les deux portions un point de fusion de 95°; chacune dans l'alcool bouillant redonne le biuret normal.

J'en ai conclu que le β pseudodithiobiuret se forme seul par l'action de l'acide chlorhydrique. Le fait qu'il ne s'est produit un précipité en solution alcoolique qu'après l'addition de la quantité d'aniline totale confirme cette manière de voir. Si la modification α s'était formée, elle se serait, me semble-t-il, nécessairement précipitée pendant la première partie de l'opération.

Si la différence entre les radicaux situés aux deux extrémités de la molécule s'accentue, la transformation inverse ne se fait plus que dans un seul sens.



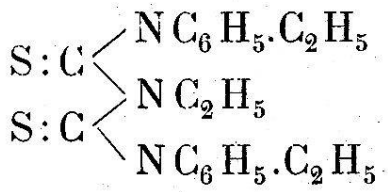
Cette transposition est quantitative dans le diméthyléthyldiphényldithiobiuret. Elle peut se justifier par l'équilibre géométrique de la molécule. On a la répartition suivante des masses pour les deux pseudodithiobiurets :



La transformation inverse se fait donc dans le sens de la répartition la plus symétrique des masses autour de l'atome de soufre lié aux deux atomes de carbone.

Nous allons exposer maintenant ce qui se produit dans les cas où l'azote, lié aux deux atomes de carbone, porte le radical éthyle.

Triéthyldiphényldithiobiuret.



Ce corps cristallise en paillettes d'un jaune-vif, fondant à 158°,8. La transformation du biuret normal en pseudo ne se fait pas sous l'action de l'acide chlorhydrique, mais le biuret est décomposé en plusieurs produits parmi lesquels j'ai constaté l'éthylaniline et l'éthylsénévol. Cette décomposition, qui paraît se pro-

duire d'une façon analogue à celle du corps suivant, n'a pas été étudiée de plus près parce qu'elle ne semblait pas présenter un intérêt spécial.

Diméthylphényldiéthyldithiobiuret.

$$\begin{array}{l} S:C \left\langle \begin{array}{l} N(CH_3)_2 \\ NC_2H_5 \end{array} \right. \\ S:C \left\langle \begin{array}{l} NC_2H_5 \\ NC_6H_5.C_2H_5 \end{array} \right. \end{array}$$

Ce corps cristallise en superbes aiguilles incolores, ayant tout à fait l'aspect du salpêtre et qui fondent à 113,5–114°.

Malgré tous mes efforts, je n'ai pu opérer la transformation du biuret normal en pseudo. Comme je supposais que le biuret normal était décomposé par un excès d'acide chlorhydrique, j'ai dissous le dithiobiuret dans du chloroforme contenant en solution une molécule d'acide chlorhydrique pour une de biuret; je n'ai obtenu ainsi que du biuret normal et des produits de décomposition. J'ai alors traité de la même manière le chlorhydrate d'un des pseudodithiobiurets correspondants: il ne s'est pas décomposé, prouvant ainsi d'une façon décisive que la décomposition du biuret normal par l'acide chlorhydrique est primaire et que le chlorhydrate du ou des pseudodithiobiurets ne se forme pas.

J'ai été vivement frappé de voir le résidu de l'évaporation dans le vide de la solution chloroformique du biuret et de l'acide chlorhydrique fumer énergiquement à l'air, en dégageant une odeur rappelant un peu celle des carbylamines et celle qui se dégage du phosphore exposé à l'air humide.

J'ai alors dissous le dithiobiuret normal dans du chloroforme contenant deux molécules d'acide chlorhydrique pour une de biuret, afin de le décomposer complètement. Je les ai laissés quatre à cinq jours en présence. Puis j'ai titré l'acide chlorhydrique libre par distillation du chloroforme dans de la potasse caustique normale. La décomposition avait employé un peu plus d'une molécule d'acide chlorhydrique: ce léger excès peut provenir des pertes inévitables en acide chlorhydrique dans une opération de ce genre. J'ai traité le résidu de la distillation, qui cristallise par refroidissement, par l'éther bouillant, au réfrigérent ascendant; une partie entre en solution et il reste un résidu insoluble.

1° *Résidu insoluble.* — Il est composé en majeure partie de chlorhydrate d'éthylaniline que j'ai identifié en mettant la base en liberté par la potasse caustique normale et en retransformant, après l'avoir pesée, l'éthylaniline en chlorhydrate. La titration indique qu'il se forme une molécule d'éthylaniline par la décomposition d'une molécule de biuret.

Résultats d'une opération.

Biuret employé	19g,60
Résidu après évaporation de $CHCl_3$ . .	21g,90
Théorie (si 1 molécule de biuret absorbe 1 molécule ClH)	22g,02
Résidu insoluble dans l'éther	11g,455
Quantité employée pour titrer ClH . .	0g,5347
Acide chlorhydrique trouvé	0g,1168
D'où chlorhydrate d'éthylaniline . . .	0g,5040
Soit dans 11g,455 de résidu	10g,79
Théorie pour 19g,6 de biuret	10g,46

Quantité employée pour identifier le chlorydrate d'éthylaniline	9g,037
Aniline mise en liberté	6g,162
Théorie	6g,338
Chlorhydrate obtenu	7g,899
Théorie	8g,252

2° *Solution éthérée.* — Une fois l'éther chassé, il est resté un liquide brun, sentant fortement l'éthylsénévol et fumant à l'air. J'ai éliminé par distillation l'éthylsénévol et soumis le résidu liquide à la distillation dans le vide. Après une rectification, j'ai isolé à 82–89°, sous une pression de 11mm,8, un liquide incolore s'altérant lentement à la lumière et qui fume à l'air humide. Il est très soluble dans l'éther, l'alcool, l'éther de pétrole et le chloroforme. Lorsqu'on le traite par l'eau, il ne se décompose pas, ou du moins très lentement. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré; il se reprécipite de cette solution par l'eau. Comme ce corps est très difficile à obtenir en grande quantité (le rendement est d'environ 16 %) j'en ai pris la densité par suspension dans une solution saline de densité connue; elle est de 1,0315.

Dosage du soufre d'après Carius.

Matière employée . . .	*a)* 0g,1528	*b)* 0g,1802
Sulfate de baryum obtenu	0g,2336	0g,2772
Soufre déduit	20,99 %	21,13 %

Dosage de l'azote d'après Dumas.

Matière employée . . .	*a)* 0g,1877	*b)* 0g,2012
Azote obtenu	35cm3,25	41cm3,50
Température	18°	17°,6

Pression barométrique .	727mm	728mm
D'où azote en poids . .	0g,04321	0g,04672
Soit.	23,02 %	23,22 %

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Matière employée . . .	*a)* 0g,1052	*b)* 0g,1819
Eau obtenue	0g,1006	0g,1448
Hydrogène déduit . . .	10,72 %	8,92 %
Acide carbonique obtenu	0g,1804	0g,3103
Carbone déduit	46,76 %	46,52 %

J'ai encore fait deux dosages de soufre, un dans la portion distillant immédiatement avant 82°, un autre dans la portion distillant immédiatement au-dessus de 89°, pour voir si je n'avais pas affaire à un mélange.

Matière employée . . .	*a)* 0g,2891	*b)* 0g,2344
Sulfate de baryum obtenu	0g,4046	0g,3570
Soufre déduit	19,2 %	20,9 %

Ces analyses correspondraient exactement à un corps de la formule brute $C_{12}H_{25}N_5S_2$.

Calculé pour $C_{12}H_{25}N_5S_2$:			TROUVÉ : 1.	2.
C_{12}	144,00	46,9 %	46,76 %	46,52 %
H_{25}	25,23	9,5 %	10,72 %	8,92 %
N_5	70,20	22,8 %	23,02 %	23,22 %
S_2	64,12	20,8 %	20,99 %	21,13 %
$C_{12}H_{25}N_5S_2$	307,55	100 %	101,49 %	99,79 %

Mais, indépendamment de l'étrangeté du fait qu'un corps de ce poids moléculaire ait un point d'ébullition si bas, cette formule n'est plus d'accord avec le

poids moléculaire trouvé par la méthode cryoscopique. Il correspond à la formule la plus simple déduite de la teneur en soufre.

a) G = 10g,90 g = 0g,1686 Δ = 0°,605
Pour K = 53 m = 133
b) G = 10g,90 g = 0g,6099 Δ = 2°,105
Pour K = 53 m = 140
Calculé pour l'atome de S m = 152

Si ce corps ne subit pas une dissociation dans le benzène, ce qui est peu probable, je n'ai pas pour le moment d'explication à donner de ce fait curieux.

La décomposition du biuret, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, se présente de la manière suivante : il se forme en première phase de l'éthylaniline, de l'éthylsénévol et du chlorure diméthylthiocarbamique, conformément à ce schéma

$$\begin{matrix} S:C \begin{cases} NC_2H_5.C_6H_5 \\ NC_2H_5 \\ N(CH_3)_2 \end{cases} \\ S:C \end{matrix} \quad \begin{matrix} H \\ | \\ Cl \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} NHC_2H_5.C_6H_5 \\ SCNC_2H_5 \\ S:C \begin{cases} Cl \\ N(CH_3)_2 \end{cases} \end{matrix}$$

Puis le chlorure diméthylthiocarbamique, en abandonnant une molécule d'acide chlorhydrique à l'éthylaniline, subit à son tour une décomposition complexe, dont le liquide fumant, qui a seul pu être isolé, est le produit principal.

L'éclaircissement définitif de la nature de ce corps étrange doit être réservé à une étude ultérieure.