Zeitschrift: Bulletin de la Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles
Herausgeber: Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles
Band: 44 (1918-1919)

Artikel: Etude de quelques iminomonosulfures complètement substitués
Autor: Schneider, Charles
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-88612

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: 10.12.2025

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

Étude de quelques iminomonosulfures complètement substitués

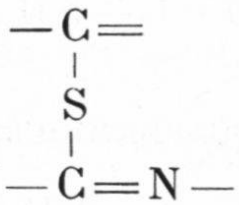
Contribution à l'étude de la transposition des iminomonosulfures complètement substitués

PAR

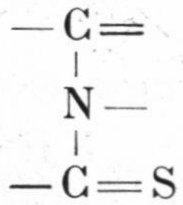
CHARLES SCHNEIDER, licencié ès sciences physiques

INTRODUCTION

Les iminomonosulfures sont des combinaisons présentant le groupement caractéristique :



Il leur correspond des isomères dont le groupe caractéristique est :



Dans certains cas, les isomères d'une forme peuvent se transposer dans ceux de l'autre. Un grand nombre de corps contenant ces groupements ont été déjà étudiés.

Nous donnerons ici un aperçu de celles de ces combinaisons que nous avons trouvées dans la littérature pour en montrer nettement l'analogie, analogie qui permettra de faire des rapprochements intéressants.

La classification de tous ces iminomonosulfures peut se faire le plus logiquement en admettant qu'ils peuvent se

déduire par substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène des thiamides soit sur le soufre, soit sur l'azote, soit sur l'un et l'autre.

Or les thiamides :

$$R-C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ =\end{matrix}S \quad \text{ou} \quad R-C\begin{matrix}\diagdown NH\\ \|\end{matrix}-SH$$

peuvent se diviser en cinq classes principales, suivant la nature de R :

I. Thiamides des acides monobasiques :

$$R-C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ =\end{matrix}S \quad \text{ou} \quad R-C\begin{matrix}\diagdown NH\\ \|\end{matrix}-SH \qquad R = \text{Radical hydrocarboné.}$$

II. Acides monothiocarbamiques :

$$RO-C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ =\end{matrix}S \quad \text{ou} \quad RO-C\begin{matrix}\diagdown NH\\ \|\end{matrix}-SH \qquad R = \text{id.}$$

III. Acides dithiocarbamiques :

$$RS-C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ =\end{matrix}S \quad \text{ou} \quad RS-C\begin{matrix}\diagdown NH\\ \|\end{matrix}-SH \qquad R = \text{id.}$$

IV. Thiurées :

$$R-C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ =\end{matrix}S \quad \text{ou} \quad R-C\begin{matrix}\diagdown NH\\ \|\end{matrix}-SH \qquad R = NH_2 \text{ ou ses dérivés de substitution.}$$

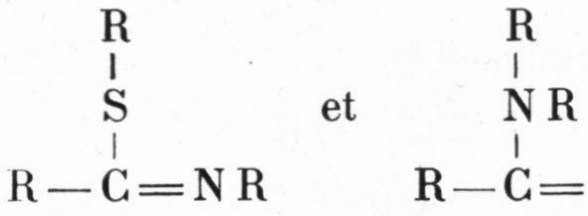
V. Thiosémicarbazides :

$$R-C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ =\end{matrix}S \quad \text{ou} \quad R-C\begin{matrix}\diagdown NH\\ \|\end{matrix}-SH \qquad R = NH_2-NH- \text{ ou ses dérivés de substitution.}$$

Les *iminomonosulfures* les plus simples seront ceux qui dérivent de la première classe, soit :

I. Des *thiamides des acides monobasiques* dérivent :

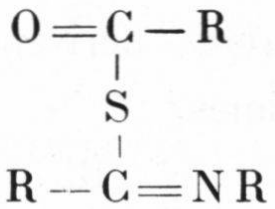
1. Les S- et N- dérivés alcoyliques[1] et aryliques[2] :



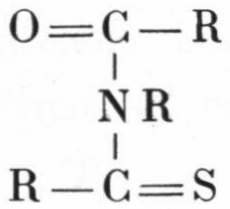
et

R = Radical hydrocarboné[3].

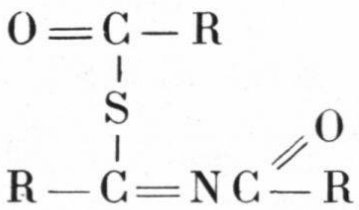
2. Les dérivés mono-[4] et di-[5] acidiques :



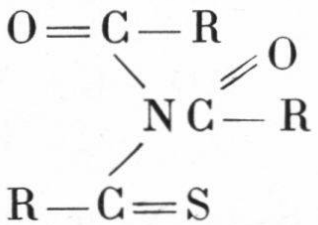
ou



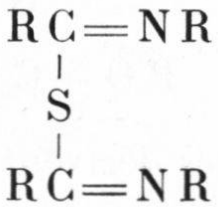
et



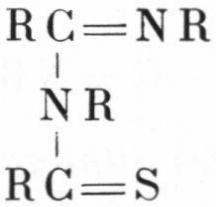
ou



3. Les dérivés qui nous occupent, ayant les formules générales :



et



---

[1] MATSUI. Mémoirs of the Kioto University 1910. 2. 401 ; C. 1911. I 982.

[2] M. et J. : I. 1. 622.*

[3] R. chez tous les iminosulfures que nous indiquerons, représente un radical hydrocarboné ou un atome d'hydrogène, suivant que l'iminosulfure est complètement ou incomplètement substitué.

[4] JAMIESON. Am. Soc. **26**. 177. (1904) ; C. 1904. I. 1002.

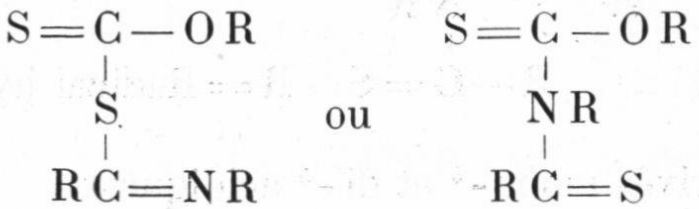
[5] MATSUI. Mém. of the Kioto Univ. 1910. 2. 241.

* Dans cet aperçu nous nous permettons de nous référer pour les renvois à la littérature à MEYER et JACOBSON, Lehrbuch der Organischen Chemie, en n'indiquant spécialement que les sources que nous avons trouvées ailleurs que dans cet ouvrage. Nous indiquons la page où se trouvent ces renvois. Dans la discussion, nous indiquerons les travaux originaux que nous avons consultés et à l'occasion les travaux que nous avons trouvés ailleurs ou ceux qui ont paru depuis la publication de cet ouvrage, dont la dernière édition :

Tome I.	1re	partie,	est de	1907.	Tome II.	2me	partie	est de	1903.
» I.	2me	»	»	1913.	» II.	3me	»	fascicule 1.	1914.
» II.	1re	»	»	1903.	» II.	3me	»	» 2.	1916.

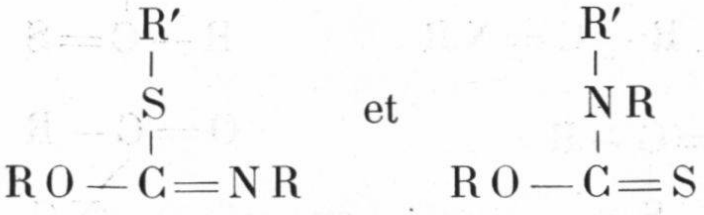
On peut les appeler diiminothioanhydrides des acides monobasiques ou, comme les appelle Jamieson[1], thiodiacylanilides, par analogie avec les diacylanilides de Wheeler[2], ou simplement sulfures d'imides.

4. Les iminoxanthides de Tschugaeff[3].



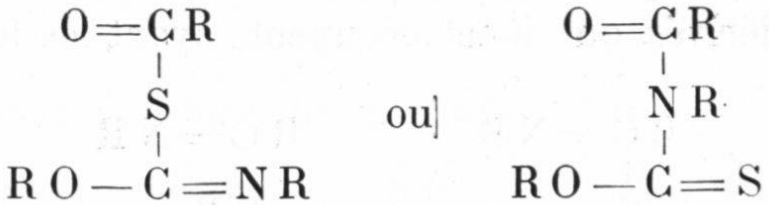
II. Des *acides monothiocarbamiques* dérivent :

1. Les S- et N- alcoyl-thiuréthanes[4] :



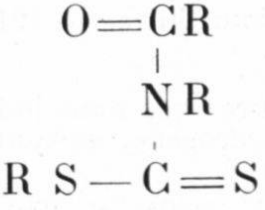
R′ = alcoyle

2. Les S- ou N- acyl-thiuréthanes[5] :



III. Des *acides dithiocarbamiques* dérivent :

1. Les acyl-dithiuréthanes[6] :

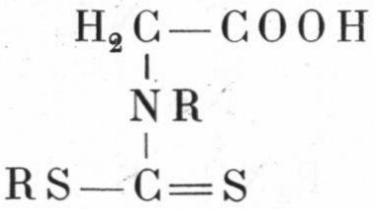


les dérivés substitués à l'azote sont seuls connus.

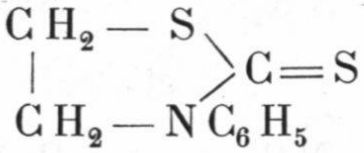
---

[1] Jamieson. Am. Soc. **26**. 177. (1904).
[2] Wheeler. Am. **30**. 24 à 39 ; C. 1903. II. 361.
[3] Tschugaeff. Ber. **35**. 2470 (1902).
[4] M. et J. : I. 2. 1430. 1431.
[5] M. et J. : I. 2. 1432.
[6] M. et J. : I. 2. 1438.

2. Les glycines —N— dithiuréthanes [1] :

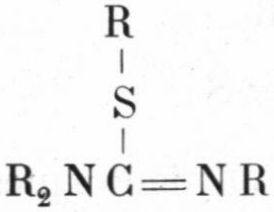


3. Le phényldithiocarbamate d'éthylène [2] :

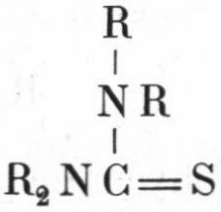


IV. Des *thiurées* dérivent :

1. Les pseudo-thiurées et thiurées alcoyliques [3] et aryliques [4] :

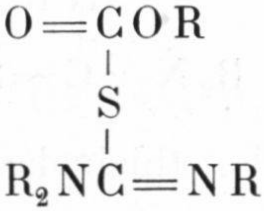


et

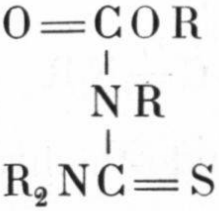


R = alcoyl ou aryl.

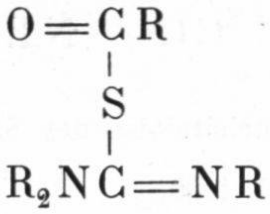
2. Les S- et N- esters carboniques des thiurées [5] :



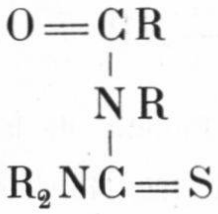
et



3. Les S- et N- acyl-thiurées [6] :



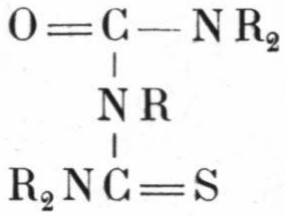
et



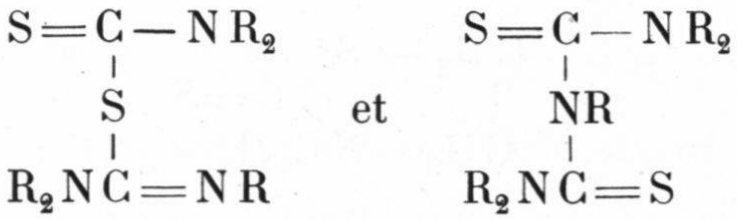
---

[1] M. et J. : I. 2. 1438.
[2] WILL. Ber. **15**. 343.
[3] ARNDT. A. **384**. 322. (1911) Note 1. et M. et J. I. 2. 1443-1446.
[4] ARNDT. A. **384**. 322. (1911) ; **396**. 1587. (1913).
[5] M. et J. : I. 2. 1446.
[6] M. et J. : I. 2. 1447.

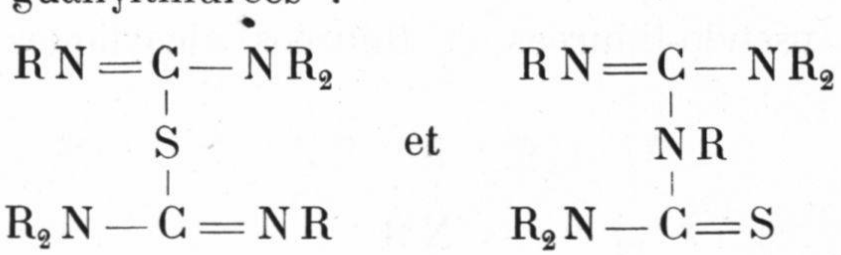
4. Les monothiobiurets [1] :



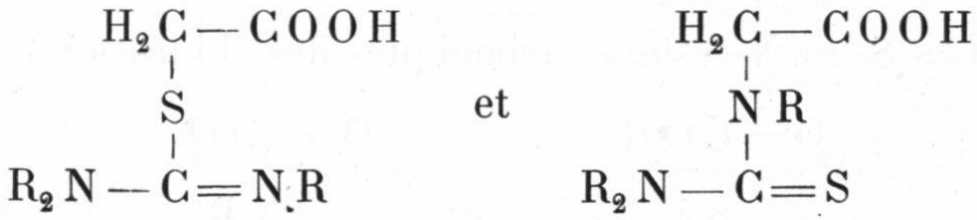
5. Les dithiobiurets [2] :



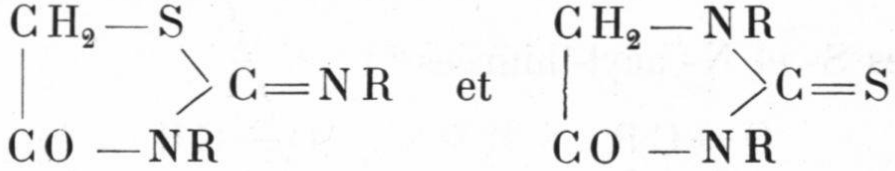
6. Les guanylthiurées [3] :



7. Les acides pseudo-thiohydantoïques et thiohydantoïques [4] :



8. Les pseudo-thiohydantoïnes [5] et thiohydantoïnes [6] :



---

[1] BERTHOUD : Bulletin de la Société neuchâteloise des Sciences naturelles. **26**. 7. (1898) ;
Dixon Soc. **91**. 122.-146 (1907) ; C. 1907. I. 1109.

[2] BILLETER et STROHL Ber. **26**. 1681 ; BILLETER, RIVIER et MARET Ber. **37**. 4317. (1904) ; RIVIER : Bull. soc. neuch. des sc. nat. **22**. 152 (1894) ; **32**, 60. (1904), étude très complète.

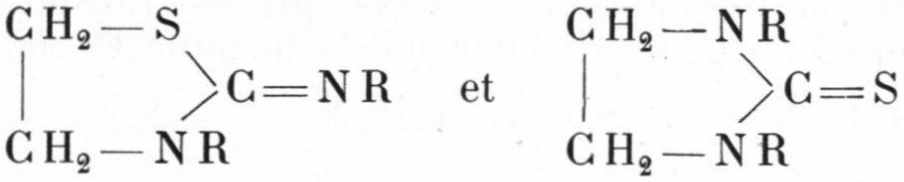
[3] BURMANN. Bull. soc. neuch. des sc. nat. **37**. 171 (1909).

[4] M. et J. : I. 2. 1447.

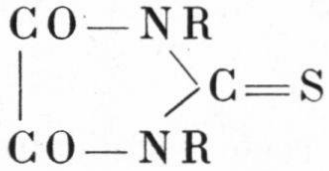
[5] M. et J. : I. 2. 1447 ; II. 3. 542.

[6] M. et J. : I. 2. 1447 ; II. 3. 466, 467.

9. Les éthylène-pseudo-thiurées[1] et éthylène-thiurées[2] :

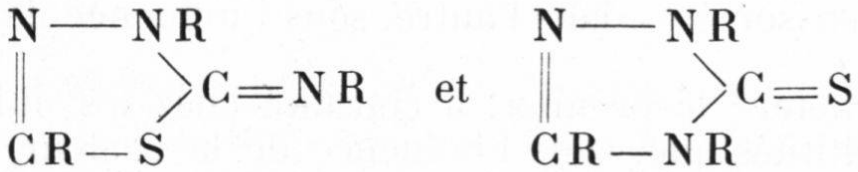


10. Les acides thioparabamiques[3] :

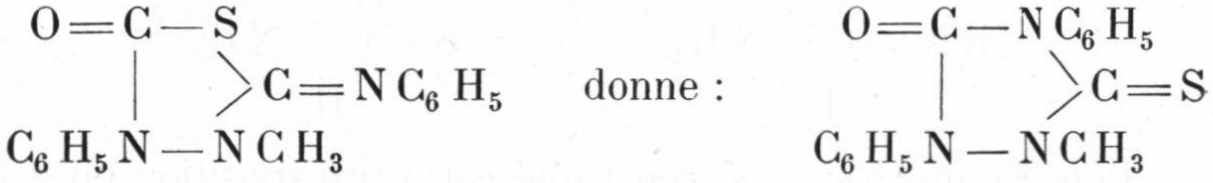


V. De la *thiosémicarbazide* dérivent :

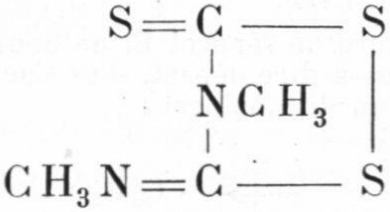
1. Les dérivés acylés, dont se déduisent les composés thiodiazoliques[4] et triazoliques.



2. Les thiourazols[5], dont le dérivé N-arylique, la 2-oxo-5-phénylimino-3-phényl-4-méthyl-thiobiazolidine (I) se transpose sous l'influence de l'ammoniaque alcoolique à froid en 1-4-diphényl-2-méthyl-3-thiourazol (II).



Nous citerons en dernier lieu le sulfure de méthylsénévol auquel on peut attribuer la constitution :

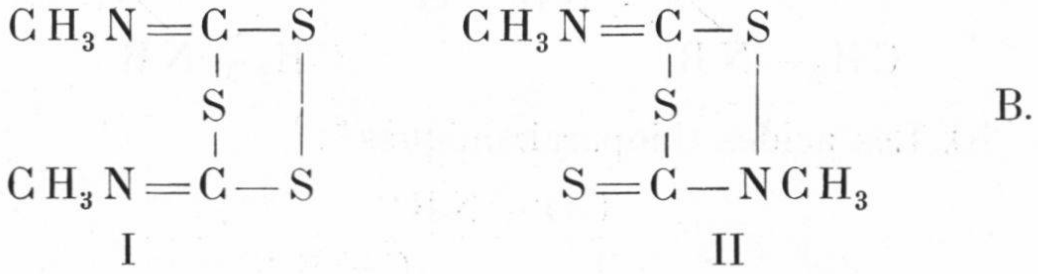


A.

---

[1] M. et J. : II. 3. 466.
[2] M. et J. : II. 3. 540.
[3] M. et J. : II. 3. 539.
[4] M. et J. : I. 2. 1456.
[5] M. et J. : II. 3. 611 ; 612.

et qui pourrait par conséquent être placé dans la classe des dérivés de la pseudo-thiurée, mais qui se transpose en un corps auquel on peut attribuer soit la formule I[1] soit II[2].

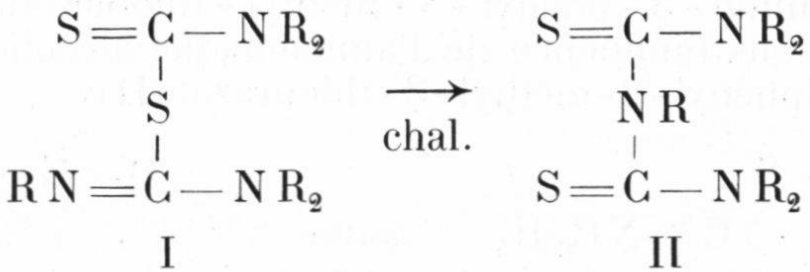


B.

Cette question, du reste secondaire pour nous, n'est pas sûrement résolue [3]. (Voir Hantzsch *loc. cit.*)

Nous avons donc ainsi une classe de corps bien définie dont le caractère le plus remarquable est celui, observé jusqu'à présent dans certains groupes seulement, de la transposition de l'un des isomères dans l'autre, sous l'influence de différents agents.

M. Billeter[4] le premier, a constaté chez les dithiobiurets pentasubstitués que, sous l'influence de la chaleur, l'isomère pseudo ou asymétrique (I) se transpose dans l'isomère normal ou symétrique (II):



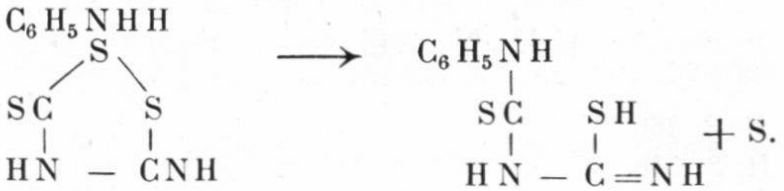
Puis Freund[5] a aussi remarqué cette transposition chez le sulfure de méthylsénévol ; il a constaté en outre que la

---

[1] Freund A. **285**. 154. Hantzsch A. **331**. 265 (1903).

[2] Hantzsch A. **331**. 265 (1903).

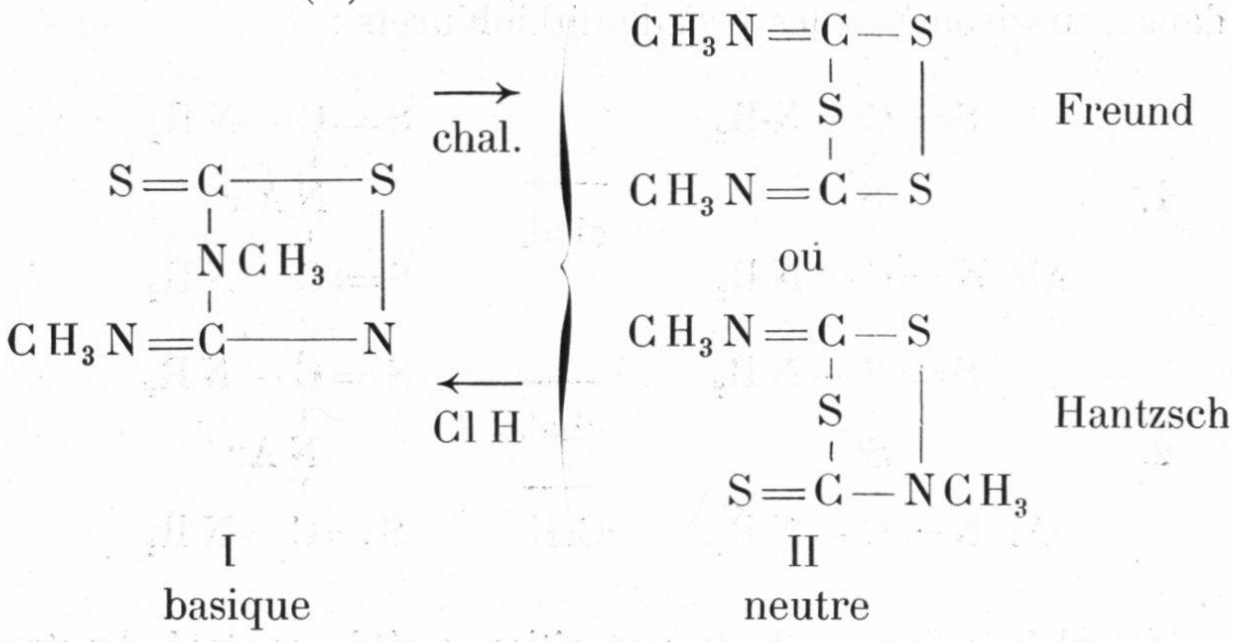
[3] Ceci parce que le sulfure de sénévol B. ne donne pas les réactions caractéristiques des disulfazols, c'est-à-dire départ, sous l'action de l'aniline, d'un atome de soufre avec formation d'un dithiobiuret :



[4] Billeter. Ber. **26**. 1681 (1893).

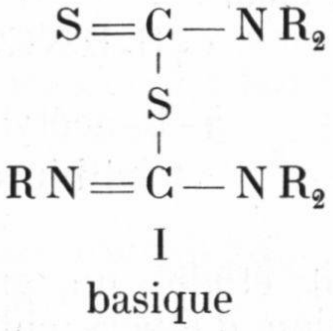
[5] Freund. A. **285**. 154.

transposition est réversible sous l'influence de l'acide chlorhydrique, l'un des isomères ayant un caractère basique (I), l'autre neutre (II):

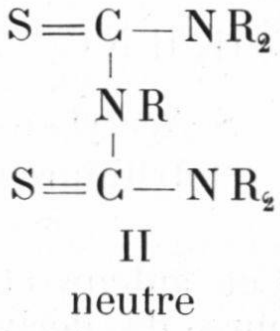


Cette réversibilité put alors être constatée aussi chez les dithiobiurets[1], chez lesquels c'est l'isomère avec les deux atomes de soufre en double liaison (II) qui se transpose en l'isomère avec un des atomes de soufre en simple liaison (I), le premier étant neutre, le second basique :

pseudo ou asymétrique.



normal ou symétrique.



Etudiant l'influence des substituants chez les dithiobiurets pentasubstitués, M. Billeter[2] et ses collaborateurs constatèrent que :

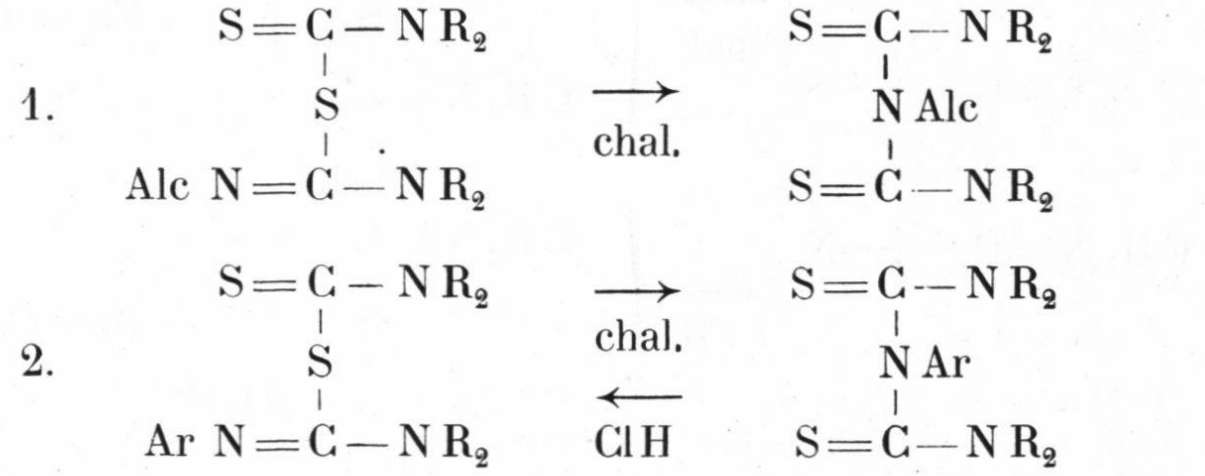
1. Les dithiobiurets où l'atome d'azote lié à deux atomes de carbone porte un radical alcoylique, sont décomposés par l'acide chlorhydrique : la transposition par la chaleur d'un de ces pseudo-dithiobiurets en biuret normal n'est pas réversible.

---

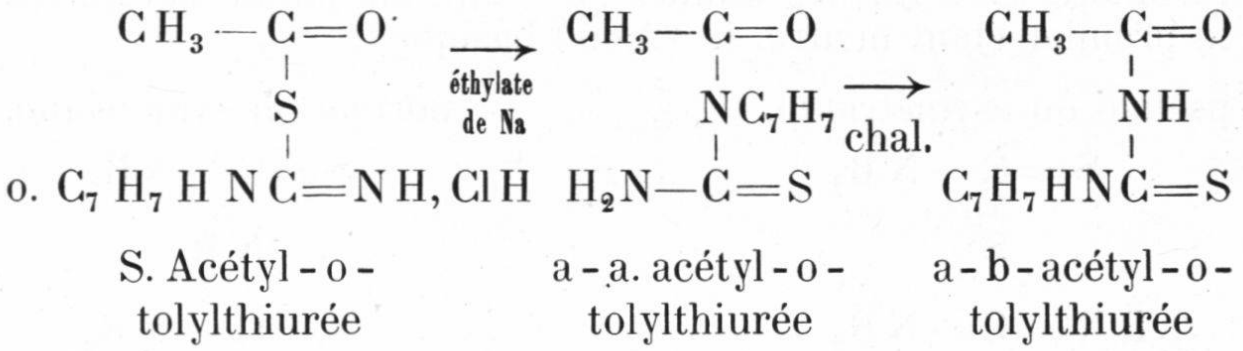
[1] Billeter et Rivier. Bull. soc. neuch. sc. nat., 22. 152. (1895).

[2] Billeter, Rivier et Maret : Ber. **37.** 4317. (1904).

2. Les dithiobiurets pentasubstitués où l'atome d'azote lié aux deux atomes de carbone porte un radical aromatique, sont transformés quantitativement par l'acide chlorhydrique dans leurs isomères les pseudo-dithiobiurets :



Ce phénomène de la transposition a été constaté d'autre part par Dixon chez les dérivés acidiques des pseudo-thiurées, transposition qu'il envisage de la façon suivante, avec l'acétyl-o-tolylthiurée par exemple :



Cet auteur et ses collaborateurs ont étudié un grand nombre de dérivés [1], obtenus par l'action d'éthers chlorocarboniques, de chlorures d'acyles et de chlorures carbamiques sur la thiurée ou ses dérivés monosubstitués.

Les phénomènes qu'il a observés chez ces iminosulfures, lui permettent d'énoncer les règles suivantes :

1. Si R du groupe acyle (R — C = O) est un radical aliphatique, il se forme par départ de Cl H les bases instables à

---

[1] Dixon : Soc. **83**. 550. (1903) ;
» **91**. 122-146 ; C. 1907. I. 1109 ;
» **91**. 912-931 ; C. 1907. II. 226 ;
» **93**. 18-30. C ; 1908. I. 1541.

la température ordinaire. Si celles-ci sont des dérivés de la thiurée elle-même, le groupe acyle est éliminé sous forme d'acide ; dans un dérivé d'une thiurée monosubstituée par contre, le groupe acyle migre à l'azote qui porte le substituant, avec formation d'une thiurée a-a disubstituée. Cette dernière se transpose alors par fusion en a-acyl-b-aryl-thiocarbamide. Il y a donc ici trois formes d'une thiurée.

2. Si R est aromatique, la transformation en a-b se fait beaucoup plus facilement. Un cas particulier est celui du groupe benzoyle lié au soufre. Ce groupe migre très rapidement à l'azote non substitué pour donner immédiatement une a-b-thiocarbamide :

$$ArNHC(NH)SCOC_6H_5 \longrightarrow ArNHCSNHCOC_6H_5.$$

L'existence d'une forme a-a est cependant reconnaissable par la réaction caractéristique :

$$ArNAcCSNH_2 + KOH \longrightarrow KSCN + ArNHAc + H_2O$$

3. Si R est le radical d'un ester carbonique :

La nature plus faiblement acide de ce substituant dans la thiurée, provoque une plus grande stabilité de la forme a-a ; la transposition en a-b ne peut être obtenue sûrement ; par élévation de la température il y a décomposition complète.

Exception : Dans le cas où, dans la combinaison :

$$ArNHC(NH)SCO_2R,ClH,$$

R est aromatique, il ne se forme point de thiocarbamide a-a $ArN(CO_2Ar)CSNH_2$, par l'action d'alcali, mais il y a décomposition en CO_2, phénol et phénylthiocarbimide.

4. R est un radical moyennement basique : $XYN-C=O$ (X et Y, alcoyles). Il ne se forme avec les thiurées monosubstituées aucune combinaison analogue aux précédentes ; les produits d'addition formés sont décomposés avec séparation d'amine secondaire.

5. Si l'halogène-acyle ($R-COX$, $X=$hal.) agissant sur la thiurée contient un deuxième atome d'halogène dans le groupe aliphatique R, il y a cyclisation avec formation d'une thiohydantoïne substituée.

6. Cas particuliers des combinaisons allyliques:

a) Le chlorure d'acétyle agit sur l'allylthiurée comme sur les arylthiurées monosubstituées et donne une combinaison $C_3H_5NHC(:NH)SAc, ClH$ qui se transpose par KOH en $C_3H_5NAcCSNH_2$ puis par la chaleur en $C_3H_5NHCSNHAc$.

b) Le chlorure d'acétyle, avec l'a-b-phénylallylthiurée, donne avec élimination du groupe acétyle la N-phénylpropylène-pseudo-thiurée.

c) L'ester chlorocarbonique avec l'a-b-phénylallylthiurée, donne probablement une combinaison $C_3H_5NHC(:NC_6H_5)SCO_2C_2H_5, ClH$ qui perd ClH par dissolution dans l'eau, et le groupe $CO_2C_2H_5$ se déplace avec formation d'une thiurée trisubstituée, probablement $C_3H_5N(CO_2C_2H_5)CSNHC_6H_5$.

Dixon établit la constitution de tous ces corps par des décompositions par l'éthylate de sodium ou le carbonate de calcium. Il envisage aussi la possibilité de la constitution avec SH pour ces iminosulfures incomplètement substitués, sans cependant admettre deux isomères comme dérivés de substitution des deux formes:

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ NH \\ | \\ HN{=}C{-}SH \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} R \\ | \\ NH \\ | \\ H_2N{-}C{=}S \end{array}$$

Cette possibilité doit certainement être envisagée comme phénomène sinon d'isomérie tout au moins de tautomérie.

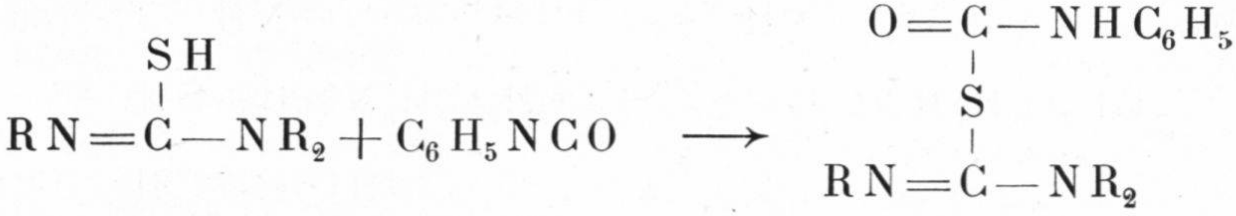
Et à ce propos on pourrait reprendre toute la question de la constitution des thiamides et des thiurées. Je ne veux pas le faire, ce qui sortirait de mon sujet, puisque ce travail porte sur des iminosulfures complètement substitués. Il me semble cependant nécessaire d'en dire quelques mots à propos des travaux de Dixon, et en particulier de mettre en évidence le travail déjà cité de M. le professeur A. Berthoud[1], fait dans ce laboratoire, travail dont il n'est tenu compte nulle part et qui prouve que les thiurées peuvent réagir avec le groupe SH en donnant des iminosulfures dont quelques-uns ont été préparés plus tard aussi par Dixon[2].

---

[1] Berthoud. Bull. soc. neuch des sc. nat. **26.** 7. (1898).

[2] Dixon. Soc. **91.** 122-146; C 1907. I. 1109.

M. Berthoud a obtenu par l'action de l'isocyanate de phényle sur des thiurées di- et trisubstituées des produits d'addition, dont la constitution, soigneusement établie par les produits de décomposition des corps obtenus, montre que dans ces réactions, l'isocyanate de phényle a agi avec l'hydrogène fixé sur le soufre dans la thiurée :



Dixon[1] reprend dans une longue discussion cette question de la constitution des thiurées et des thiamides et conclut, pour les thiurées, à la forme avec le soufre en double liaison, toutes les réactions devant être interprétées avec cette formule. Ses arguments ne nous semblent pas absolument concluants. Il insiste essentiellement sur le fait que dans tous les cas où les deux formules sont possibles on n'a jamais obtenu qu'un seul corps. Or Kurt H. Meyer[2] a montré que dans le cas de la tautomérie céto-énolique les solides sont soit des énols purs, soit des cétones pures et que seuls les liquides ou les solutions de ces corps doivent être considérés comme contenant un mélange des deux formes, l'une passant dans l'autre dans les réactions qui l'exigent. On doit donc avoir ici un cas de tautomérie semblable, avec, pour la forme solide, soit l'une soit l'autre constitution, mais toujours la même. On peut cependant bien parler de tautomérie, puisque cette hypothèse a été imaginée pour expliquer le cas où un seul et même corps fonctionne avec deux formules différentes suivant les corps avec lesquels on le fait entrer en réaction.

Il semble donc que Dixon devrait n'envisager la possibilité de la forme avec S H pour ses iminosulfures incomplètement substitués, que comme phénomène de tautomérie.

Hugershoff[3] a obtenu, par l'action d'anhydrides d'acides sur les thiurées, des acylthiurées analogues à celles de Dixon ; il a préparé entre autres les acétyl-o- et p-tolylthuirées, décrites également par Dixon[4]. Hugershoff constate que ces

---

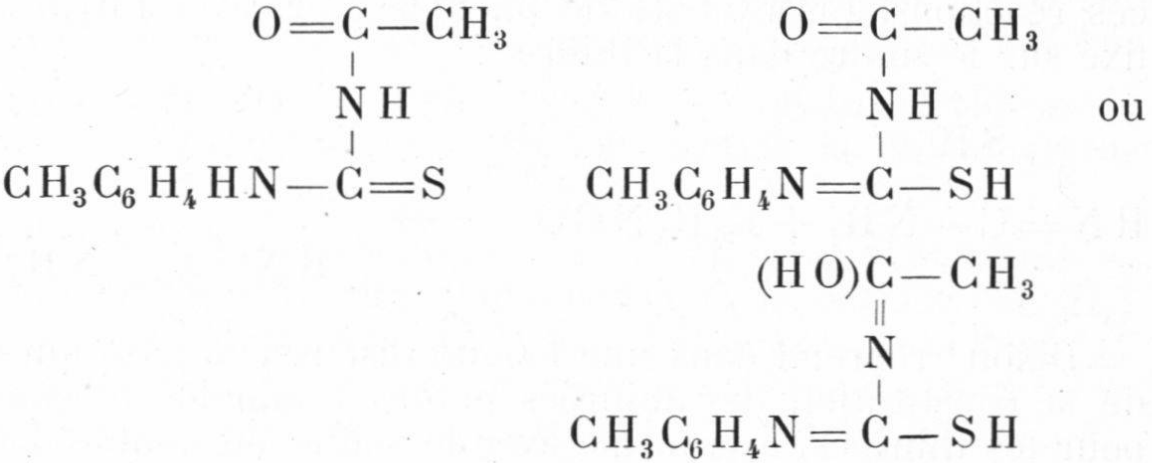
[1] Dixon. Soc. **101**. 2502. (1912); C. 1913. I. 1270.

[2] K. H. Meyer. A. **380**. 212. (1911).

[3] Hugershoff. Ber. **32**. 3649 (1899) ; **33**. 3029 (1900).

[4] Dixon. Soc. **55**. 304 ; **91**. 912-931 (1907) ; C. 1907. II 226.

dérivés se transposent par la chaleur ; il admet que la transposition consiste dans le passage de la forme avec le soufre en double liaison, à la forme avec S H :



dér. : o. f : 140° dér.: o. f: 182° } mêmes points de fusion
» p. f : 137° » p. f: 176° } que ceux de Dixon

et cela parce que ces dérivés, qui sont décomposés par une solution conc. de soude caustique (15 : 100) se dissolvent par contre facilement à froid dans une solution diluée (15 : 1000).

Ce fait de la dissolution dans les alcalis ne me paraît cependant pas suffisant pour justifier cette manière de voir ; il peut y avoir ici tout aussi bien que chez les autres thiurées un phénomène de tautomérie, cette question ne pouvant pas être résolue jusqu'à présent par voie chimique.

. Enfin, il est intéressant de rapprocher de ces cas de transposition qui ont lieu sous l'influence de l'acide chlorhydrique ou de la chaleur, celui du monothiourazol déjà cité. Ici c'est l'ammoniaque ou la potasse caustique en solution diluée [1] qui provoque la transposition de l'isomère avec le soufre en double liaison dans celui ayant le soufre en simple liaison.

Un autre phénomène qui semble être lié à celui de la transposition, est le *caractère basique* ou *neutre* de ces combinaisons. En effet, puisque deux isomères d'un même corps peuvent donner des sels ou n'en pas donner, cette faculté doit être en relation avec la structure de la molécule, soit, dans le cas des iminosulfures, avec le mode de liaison simple ou double des atomes d'azote et de soufre.

---

[1] Busch et Limpach. Ber. **44.** 560 (1911).

Les pseudo-thiurées se distinguent nettement des thiurées isomères normales par une basicité plus forte :

Ainsi, les pseudo-thiurées alcoyliques [1] et aryliques [2] ;

les acyl-pseudo-thiurées, chez lesquelles Dixon a constaté la transformation des chlorhydrates des pseudo-thiurées en thiurées normales simplement par la chaleur, avec départ d'acide chlorhydrique ;

les dithiobiurets pentasubstitués, dont les normaux sont neutres et se transposent dans les chlorhydrates des pseudo par l'acide chlorhydrique, l'azote en simple liaison passant en liaison double.

Par contre, chez les sulfures de sénévols, la transposition sous l'influence de l'acide chlorhydrique se fait dans le sens inverse : le dérivé avec l'azote en double liaison, neutre, se transpose dans la forme avec l'azote en simple liaison, basique, aussi bien en adoptant la formule de Freund que celle de Hantzsch.

Enfin, chez le thiourazol comme chez les dithiobiurets, l'isomère contenant le groupe C=S est neutre et l'autre basique.

M. Burmann [3] a examiné spécialement cette question chez les guanylthiurées. Il a préparé les deux séries d'isomères (normaux et pseudo-) qui présentent toutes deux un caractère basique et ne subissent aucune transposition.

Pour les autres iminosulfures nous n'avons pas trouvé dans la littérature de renseignements concernant cette question.

En présence des faits observés, il semble donc qu'il n'y ait pas moyen de trouver la raison du caractère basique ou neutre des iminosulfures. Peut-être des observations plus étendues permettront-elles d'éclaircir complètement cette question.

Le *caractère basique* de certains iminosulfures peut être attribué à la quadrivalence du soufre. Le fait le plus caractéristique à l'appui de cette hypothèse est celui observé par Delépine [4] sur la tétraméthylthiurée. Par l'action de l'iodure de méthyle sur cette combinaison, il obtient un produit d'addition auquel il attribue l'une ou l'autre des deux formules :

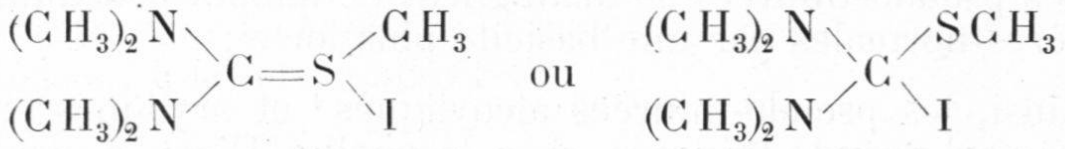
---

[1] M. et J. : I. 2 1446 : la tétraméthyl-pseudo-thiurée se distingue essentiellement par cela de la thiurée normale.

[2] Arndt, A. **384**. 323.

[3] Billeter et Burmann. Bull. Soc. neuch. des sc. nat. **37**. 171.

[4] Delépine. Bull. **7**. IV. 991 (1910).

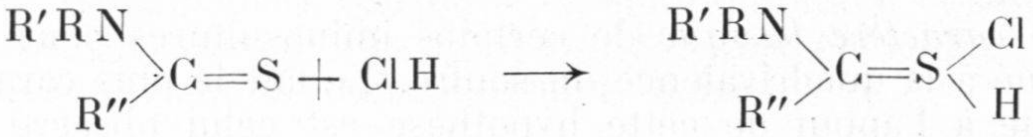


sans se décider en faveur de l'une plutôt que de l'autre. Mais, le fait qu'il a constaté, qu'avec une molécule d'azotate d'argent ce produit donne le nitrométhylate correspondant est significatif, en ce qu'il montre le caractère salin de la combinaison. Si le soufre y est quadrivalent, une raison de la basicité de la thiurée est trouvée, l'accumulation de groupes diméthylamino n'étant pas suffisante pour la provoquer, puisque la tétraméthylthiurée normale n'est pas basique.

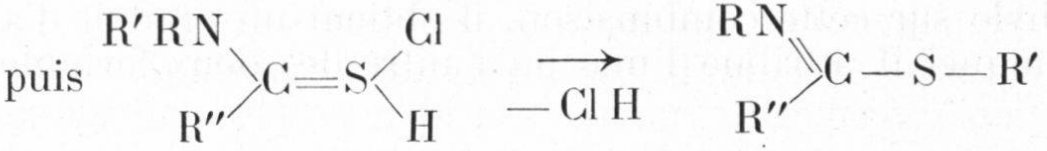
Delépine[1] indique de même que la diméthylthiacétamide $CH_3CSN(CH_3)_2$ se combine très aisément aux iodures alcoyliques pour donner des substances cristallines.

Ce caractère nettement basique, provoqué dans des combinaisons organiques par la quadrivalence du soufre, est du reste aussi très évident chez les combinaisons de trialcoylsulfonium dont les iodures donnent, avec l'hydrate d'argent, une base présentant les réactions des plus fortes bases inorganiques[2].

Quant à la *réversibilité de la transposition* de certains iminosulfures sous l'influence de l'acide chlorhydrique, en iminosulfures primitifs, on peut admettre qu'il y a d'abord addition des éléments de l'acide au soufre de l'iminosulfure, puis, par le changement de valences ainsi produit, changement de place des groupes caractéristiques, donnant une molécule plus stable dans ces conditions. Pour les dithiobiurets, nous aurions :



puis

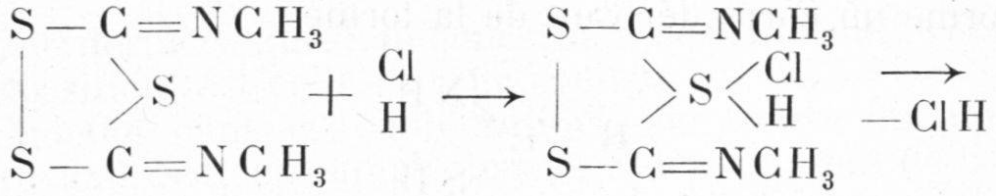


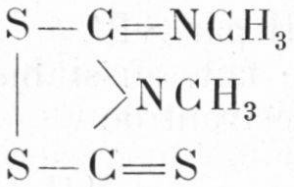
---

[1] Delépine. Bull. IX. [4e]. 904 (1911).

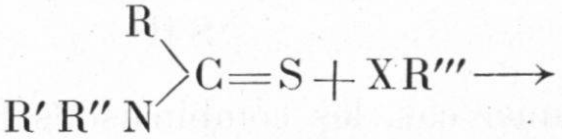
[2] M. et J. : I. 1. 323.

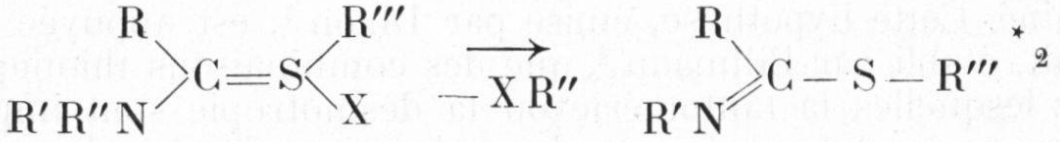
Pour le sulfure de méthylsénévol :



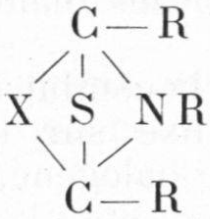


Cette réaction serait semblable à celle qui a lieu dans la transposition d'une N-thiamide en S-thiamide sous l'influence d'un halogène-alcoyle [1]. La manière la plus naturelle de la formuler est :





Dans les transpositions produites par la chaleur, on peut toujours admettre suivant M. Billeter [3] un groupement intermédiaire du genre :



X = rad. bivalent,

forme de passage entre la combinaison avec le soufre en double liaison et celle avec le soufre en simple liaison.

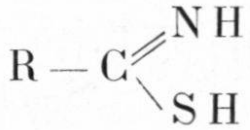
---

[1] Hypothèse admise déjà par Claus : Ber. **8.** 44 ; Journ. f. prakt. Ch. **47.** 153.

[2] Wheeler et Barns. Am. chem J. : **22.** 141 ; C. **1899.** II. 618.
Billmann C. 1907. II. 1778.
Dixon. Soc. **101.** 2502. (1912) ; C. 1913. I. 1270.

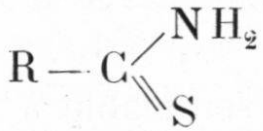
[3] Billeter. Ber. **26.** 1688. (1893).

On sait que, quand un corps halogéné agit sur une thiamide incomplètement substituée, l'action a lieu sur le soufre ; il se forme un corps dérivant de la forme

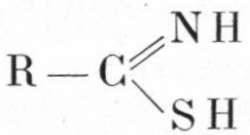


par remplacement de S H par S R'.

On peut expliquer ce fait, aussi bien en admettant pour les thiamides la forme dérivant de



que celle dérivant de



Dans le premier cas, les combinaisons halogénées s'additionneront tout d'abord au soufre, puis l'acide halogéné sera éliminé. Cette hypothèse, émise par Dixon [1], est appuyée par le fait, établi par Billmann [2], que des combinaisons thioniques chez lesquelles la tautomérie ou la desmotropie sont impossibles, peuvent former avec des halogènes alcoyles des combinaisons alcoyl-thioliques ; Billmann montre en effet que des dérivés acidiques de l'acide xanthogénique $C_2H_5O-C(=S)SX$ ($X =$ reste acidique R C O O H), dont la formule est tout à fait analogue à celle des thiuréthanes $RO-C(=S)NH_2$, réagissent de la même manière avec les halogènes-alcoyles, quoique étant exempts d'azote.

Dans le second cas, l'halogène de la combinaison halogénée réagira avec l'atome d'hydrogène fixé sur le soufre pour donner, avec ou sans départ d'acide halogéné, l'iminosulfure correspondant ou son chlorhydrate.

La constitution du produit de réaction obtenu, même en opérant à froid, ne donne pas d'indications certaines sur la manière d'agir de la combinaison halogénée sur la thiamide. En effet, comme le montrent les acyles-thiamides et les thiodiacylanilides de Jamieson et les nôtres, il peut se pro-

---

[1] Dixon. Soc. **101**. 2502.

[2] Billmann. C. (1907). II. 1778.

duire des transpositions plus ou moins rapidement. Nous aurons à revenir sur cette manière d'agir dans le cas particulier de nos iminosulfures.

Une dernière question concernant ces iminosulfures et leur transposition, est celle de leur couleur.

En effet dans ces iminosulfures se trouve un atome de soufre fixé, soit en simple liaison à deux atomes de carbone, soit en double liaison à un seul. Or on sait que le groupe $C=S$ est un chromophore beaucoup plus actif que $C-S-C$, qui, lui, est un chromophore faible. Par conséquent, dans un même groupe, les combinaisons contenant le chromophore $C=S$ seront plus intensément colorées que celles contenant $C-S-C$ et cette différence de coloration pourra être suffisante pour établir la constitution des corps étudiés.

Chez ces iminosulfures, le chromophore $C=S$ est en liaison directe :

1° Dans les dérivés de la thiamide, avec un rad. aliphat. ou arom. et un groupe NR_2.
2° » » l'ac. monothiocarbamique avec un groupe OR et un groupe NR_2.
3° » » l'ac. dithiocarbamique avec un groupe SR et un groupe NR_2.
4° » » la thiurée avec deux groupes NR_2.
5° » » la thiosemicarbazide avec un groupe $NR-NR_2$ et un groupe NR_2.

Or les groupes OR et NR_2 n'agissent comme auxochromes, n'approfondissent la couleur, que lorsqu'ils sont des substituants dans les noyaux aromatiques. Par contre, il est connu que la liaison directe des auxochromes avec les chromophores diminue la couleur[1]. H. Kaufmann a appelé ce fait « l'inversion des chromophores ».

Cette règle peut aisément être vérifiée dans le groupe de combinaisons que nous considérons.

Dans le tableau que nous donnons, qui comprend des corps dont la constitution est bien déterminée, on constate que, lorsqu'on remplace un groupe CH_3 (I) par OCH_3 (II) la couleur passe de bleu à jaune, ou C_6H_5 (IV) par OC_6H_5 (V) de rouge foncé à jaune. Les groupes amino agissent d'une façon beaucoup plus marquée : C_6H_5 (I) remplacé par $N(CH_3)C_6H_5$ (III) fait passer la coloration de bleu à incolore ; OC_6H_5

[1] Staudinger et Kon. A. **384**. 72 (1911).

Tableau montrant le changement de coloration provoqué par le changement de nature des groupes liés au chromophore C=S, et par le changement de C=S en C—S—C.

I.	$C_6H_5-C(CH_3)=S$ bleu	$C_6H_5-C(C_6H_5)=S$ bleu	$(CH_3)_2NC_6H_4-C(C_6H_4N(CH_3)_2)=S$ gris-bleu	
II.	$CH_3-C(CH_3O)=S$ jaune pâle	$C_6H_5-C(C_2H_5O)=S$ jaune pâle		
III.	$CH_3-C(N(C_6H_5)(CH_3))=S$ incolore	$C_6H_5-C(N(CH_3CO)_2)=S$ rouge		
IV.	$C_6H_5-C(Cl)=S$ rouge foncé			
V.	$C_6H_5O-C(Cl)=S$ jaune clair	$C_2H_5O-C(Cl)=S$ jaune pâle		
VI.	$C_6H_5O-C(C_2H_5O)=S$ incolore	$C_6H_5O-C(C_6H_5S)=S$ jaune d'or	$C_6H_5O-C(N(C_6H_5)(CH_3))=S$ incolore	
VII.	$C_6H_5S-C(Cl)=S$ rouge orangé			
VIII.	$C_6H_5S-C(C_2H_5O)=S$ jaune clair	$C_6H_5S-C(C_6H_5O)=S$ jaune	$C_6H_5S-C(C_6H_5S)=S$ jaune foncé	$C_6H_5S-C(N(C_6H_5)(CH_3))=S$ incolore
IX.	$O=C(Cl)-SC_6H_5$ incolore	$O=C(C_2H_5O)-SC_6H_5$ incolore	$O=C(C_6H_5S)-SC_6H_5$ incolore	$O=C(NH_2)-SC_6H_5$ incolore

(VIII) remplacé par $N(CH_3)C_6H_5$ (VIII) fait passer la coloration de jaune à incolore. Par contre si les substituants à l'azote sont assez négatifs (radicaux acyles) l'influence hypsochromique du groupe amino est beaucoup atténuée, le remplacement de C_6H_5 (I) par $N(COCH_3)_2$ (III) fait passer la coloration de bleu à rouge foncé. Faisons encore remarquer l'influence du groupe mercapto — S R : lié directement à C=S ce groupe augmente quelque peu la couleur, ainsi (VI) OC_6H_5 remplacé par SC_6H_5 (VIII) fait passer la coloration d'incolore à jaune clair, OC_6H_5 (V) remplacé par SC_6H_5 (VII) change la coloration de jaune pâle en rouge orangé. Par contre quand le soufre passe de double (V) en simple liaison (IX) la coloration disparaît plus ou moins complètement.

Par conséquent, nous pouvons nous attendre à ce que dans les cas 2°, 4°, 5°, (page 21), nous n'aurons pas de substances colorées, tandis que pour 1° et 3°, suivant la nature des substituants R une coloration pourra apparaître. De plus, il est certain que, dans ces deux groupes, l'isomère avec le soufre en simple liaison sera beaucoup moins coloré que celui avec le soufre en liaison double. Et ceci pourra nous permettre, plus sûrement même que par la méthode de préparation et que par les produits de décomposition, d'assigner aux corps obtenus l'une ou l'autre des formules possibles.

Il y a lieu de remarquer encore que, chez les dithiobiurets pentasubstitués, on observe déjà une coloration ; on peut même constater que les dérivés aryliques sont plus colorés que les dérivés aliphatiques, les normaux sont en général jaune vif, les pseudo jaune pâle ou incolores. Cependant chez ces corps il y a deux atomes de soufre et seul l'un d'entre eux, par son changement de position provoque le phénomène de l'isomérie. Les changements de couleur seront donc peu marqués — au moins en ce qui concerne le spectre visible — et la détermination de la constitution, à supposer qu'on ne connaisse pas les deux isomères et leur transposition, ne pourrait pas se baser uniquement sur ce phénomène de coloration. Il doit en être de même pour toutes les combinaisons où il y a deux atomes de soufre. Il est fort probable qu'à l'analyse spectrale, non seulement dans le spectre visible, mais aussi dans l'ultraviolet, on obtiendrait pour chacune des deux séries d'isomères des courbes d'absorption caractéristiques qui permettraient de fixer la constitution de tous ces iminosulfures. Il y aurait là un travail intéressant à entreprendre. Hantzsch (Ber. 46. 3570) a étudié l'absorption dans l'ultraviolet des acides carboniques et thiocarboniques, de leurs sels et de leurs

esters. Il obtient de grandes différences dans les spectres d'absorption des dérivés thioliques et thioniques, ce qui montre que cette étude serait fructueuse. Ses observations l'engagent même à admettre sûrement pour la thiobenzamide la formule $C_6H_5C(=S)NH_2$ et non $C_6H_5C(-SH)=NH$.[1]

J'ai étudié dans mon travail pratique deux séries de corps colorés, l'une en jaune, l'autre en rouge, et dans un cas j'ai réussi à obtenir aussi bien le corps jaune que le corps rouge correspondant. L'analyse et la détermination du poids moléculaire ayant montré que ce sont bien deux isomères, je n'hésite pas à attribuer au corps jaune la structure avec le soufre lié à deux atomes de carbone différents, au corps rouge la structure avec le soufre en double liaison sur le même atome de carbone.

APERÇU THÉORIQUE ET HISTORIQUE

Les corps qui font l'objet de la partie expérimentale de ce travail font partie des iminosulfures dérivant des thiamides des acides monobasiques. Ce sont des sulfures d'amides et des acyl-thiamides complètement substitués.

Passons en revue les corps de cette catégorie connus jusqu'à présent:

1. Sulfures d'amides incomplètement substitués.

Je n'ai trouvé dans la littérature que celui que Matsui[2] a préparé par l'action du benzonitrile sur la thiobenzamide, soit le sulfure de benzamide $(C_6H_5-C=NH)_2S$.

Ce corps cristallise de sa solution benzénique par addition d'éther de pétrole en aiguilles légèrement jaunâtres fondant à 71°. Il est très soluble dans les dissolvants organiques, sauf dans l'éther de pétrole, en donnant des solutions rouge foncé. Il se dissout également dans les acides en donnant des solutions oranges, dans les alcalis en donnant des solutions jaunes.

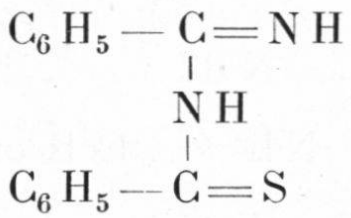
---

[1] Hantzsch *loc. cit.* p. 3584.

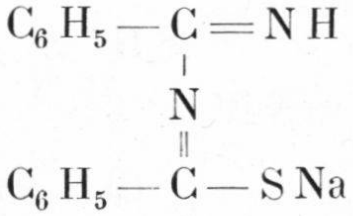
[2] Matsui. Mémoirs of the Kioto University 1910. 2. 401; C. 1911. I. 982.

Son chlorhydrate, jaune-orange, fondant à 110-111°, est complètement dissocié par l'eau en acide chlorhydrique et sulfure de benzamide. L'analyse du chlorhydrate a donné la formule $(C_6H_5-C=NH)_2S, 2ClH$. La détermination du poids moléculaire dans le benzène a donné un chiffre correspondant à la formule simple.

La question de la constitution de ce corps peut se poser et l'on peut se demander, étant donné sa couleur jaune et la couleur jaune-orange de son chlorhydrate, si la base libre ou son chlorhydrate n'a pas la constitution :

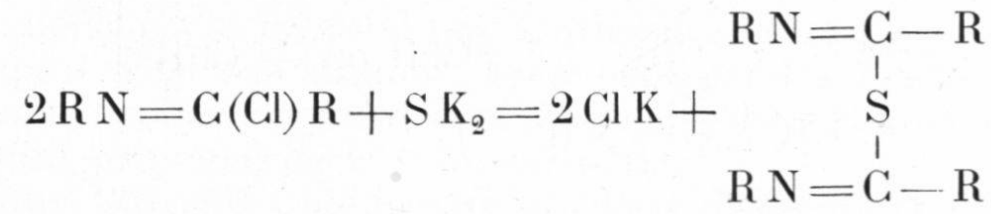


et même si le sel sodique ne serait pas :

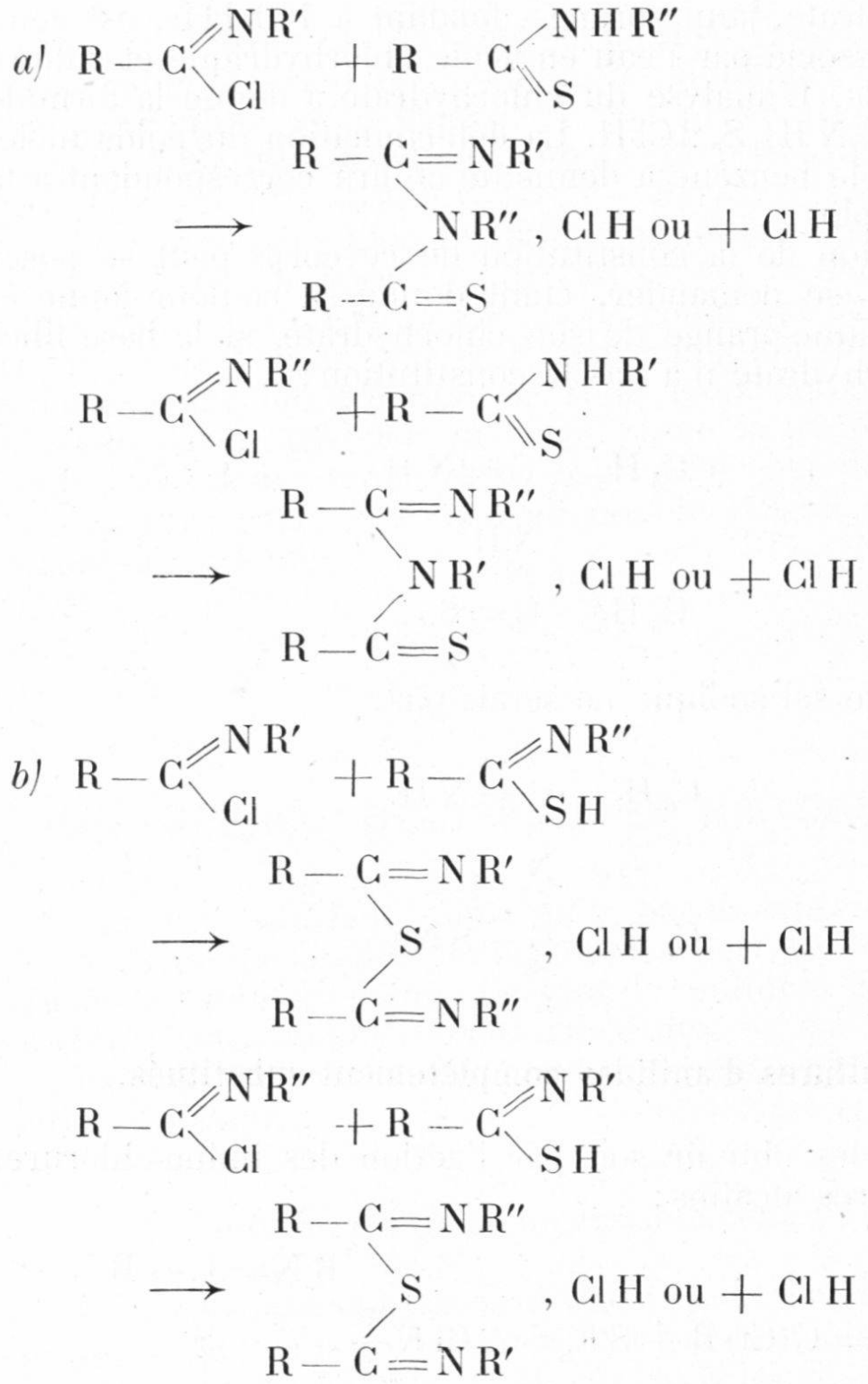


2. Sulfures d'anilides complètement substitués.

On peut les obtenir soit par l'action des imino-chlorures sur les sulfures alcalins :



soit par l'action des imino-chlorures sur les thioanilides. On aura alors, en intervertissant les radicaux des chlorures et des thioanilides, deux corps différents ou deux corps identiques, suivant qu'on adopte pour la thioanilide la formule thionique ou thiolique.



Deux corps différents

Deux corps identiques

On arrivera au même résultat si l'on admet, comme Dixon[1], qu'il y a tout d'abord addition au soufre de la forme thionique.

Enfin, on peut faire agir les iminochlorures sur les sels alcalins des thioanilides, et alors on obtiendra, par l'interversion des radicaux du chlorure et de la thioanilide, les corps de même constitution qu'en *b)*, deux corps identiques.

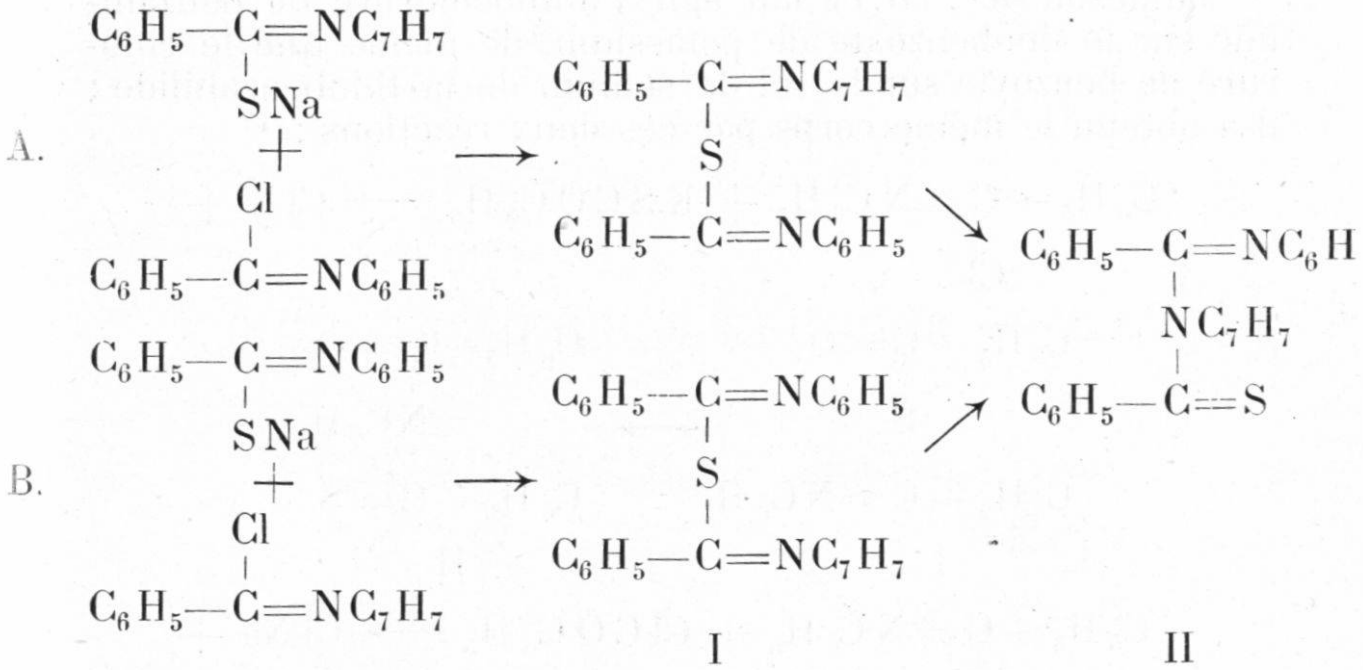
---

[1] Dixon. Soc. **101.** 2502 (1912).

Jamieson[1] a étudié, le premier, des représentants de cette série de corps.

Il a obtenu, par l'action de l'iminochlorure de benzanilide sur le sel de sodium de la thiobenz-p-toluide, de même que par l'action de l'iminochlorure de benz-p-toluide sur le sel de sodium de la thiobenzanilide, un corps jaune, stable à la chaleur et ne subissant pas de transposition. Il a obtenu de même un corps jaune, également stable à la chaleur, par l'action de l'iminochlorure de benzanilide sur le sel de sodium de la thiobenzanilide.

Il discute, à propos du premier cas, la constitution du corps jaune obtenu et pense que la réaction a lieu comme suit:



Il attribue au corps jaune obtenu la formule II avec le soufre en double liaison. Les raisons qui l'y poussent sont:

1° que ce corps ne subit pas de transposition par la chaleur,
2° qu'il n'est pas attaqué rapidement par les alcalis,
3° que l'acide chlorhydrique bouillant donne comme produit principal de la thiobenztoluide,
4° que le corps obtenu par les deux méthodes A et B est le même.

Il admet, par raison d'analogie avec ce qui se passe pour des dérivés oxygénés correspondants[2], qu'il se forme la phase intermédiaire I se transposant immédiatement en II et fait

---

[1] Jamieson. Am. Soc. **26**. 177 (1904); C. 1904. I. 1002.

[2] Wheeler. Am. chem. J. **30**. 24.; C. 1903. II. 361.

remarquer à ce propos que c'est une preuve que le sodium est fixé au soufre et non à l'azote de la thioanilide.

Il a fait agir également l'iminochlorure de benzanilide sur le sel de sodium de la thiobenzanilide et a obtenu un corps jaune brillant, fondant à 202-204°, dont il ne discute pas spécialement la constitution [1].

III. Acyl-thiamides et acyl-thianilides.

Les dérivés acylés des thiamides peuvent être obtenus par l'action d'un chlorure d'acyle sur les sels alcalins des thiamides.

Jamieson (*loc. cit.*) a fait agir l'iminochlorure de benzanilide sur le thiobenzoate de potassium, de même que le chlorure de benzoyle sur le sel de sodium de la thiobenzanilide ; il a obtenu le même corps par ces deux réactions :

$$C_6H_5-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}=NC_6H_5 + KSCOC_6H_5 \longrightarrow ClK +$$

C.

$$\underset{\underset{\underset{C_6H_5-C=NC_6H_5}{|}}{S}}{\underset{\underset{C_6H_5-C=O}{|}}{}} \longrightarrow \underset{\underset{\underset{C_6H_5-C=S}{|}}{NC_6H_5}}{\underset{\underset{C_6H_5-C=O}{|}}{}}$$

I II

$$C_6H_5-\underset{\underset{SNa}{|}}{C}=NC_6H_5 + ClCOC_6H_5 \longrightarrow ClNa +$$

D.

$$\underset{\underset{\underset{C_6H_5-C=NC_6H_5}{|}}{S}}{\underset{\underset{C_6H_5-C=O}{|}}{}} \longrightarrow \underset{\underset{\underset{C_6H_5-C=S}{|}}{NC_6H_5}}{\underset{\underset{C_6H_5-C=O}{|}}{}}$$

I II

---

[1] Raffo et Rossi. G. 45. 1. 28-34 (1915). C. 1915. I. 1126, qui ont obtenu le même corps (f. 202-204°) en chauffant la thiobenzanilide dans la pyridine — avec départ d'SH_2 — lui attribuent la constitution $(C_6H_5-C=NC_6H_5)_2S$ sans la discuter spécialement ; ils commettent d'ailleurs une erreur manifeste dans l'interprétation de la formule de Jamieson indiquée par eux pour la thiodiacylanilide

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C=NC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5-S-C=NC_6H_5 \end{array}$$

à moins que ce ne soit une faute d'impression de la *Gazzetta Chimica Italiana*.

Ce corps est rouge. Il lui attribue la constitution II, pour les mêmes raisons que dans le cas des sulfures d'anilides. Il indique que ce corps est décomposé par l'acide chlorhydrique à l'ébullition en donnant principalement de la thiobenzanilide.

Enfin par l'action de l'iminochlorure de benzanilide sur le p-bromothiobenzoate de potassium et par l'action de l'iminochlorure de p-bromobenzanilide sur le thiobenzoate de potassium, il obtient deux corps rouges (1) et (2) :

$$C_6H_5-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}=NC_6H_5 + KSCOC_6H_4Br \longrightarrow ClK +$$

E. $$\underset{C_6H_5-C=NC_6H_5}{\overset{BrC_6H_4-C=O}{\underset{|}{\overset{|}{S}}}} \longrightarrow \underset{C_6H_5-C=S}{\overset{BrC_6H_4-C=O}{\underset{|}{\overset{|}{NC_6H_5}}}} \qquad (1)$$

I II

$$BrC_6H_4-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}=NC_6H_5 + KSCOC_6H_5 \longrightarrow ClK +$$

F. $$\underset{C_6H_5-C=O}{\overset{BrC_6H_4-C=NC_6H_5}{\underset{|}{\overset{|}{S}}}} \longrightarrow \underset{C_6H_5-C=O}{\overset{BrC_6H_4-C=S}{\underset{|}{\overset{|}{NC_6H_5}}}} \qquad (2)$$

I II

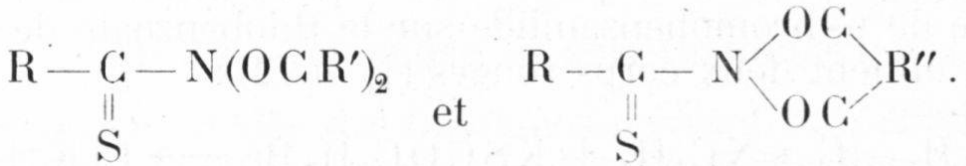
Le corps obtenu par l'équation E. fond à 120-121°, celui de F. à 133-134°. Ces deux corps ne subissent pas de modification par la chaleur. Jamieson leur attribue la constitution II.

Les seules autres acyl-thiamides connues sont celles de Matsui[1], qui a obtenu par l'action des chlorures d'acyles sur la thiobenzamide et la thio-p-toluamide à froid les cinq dérivés suivants :

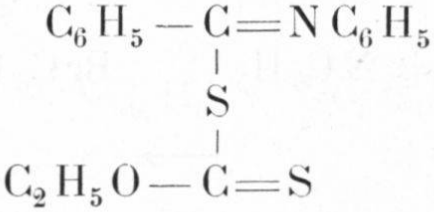
Phtalylthiobenzamide :	$C_6H_5.CS.NC_2O_2C_6H_4$	violet foncé.
Phtalylthio-p-toluamide :	$C_7H_7.CS.NC_2O_2C_6H_4$	violet.
Succinylthio-p-toluamide :	$C_7H_7.CS.NC_2O_2C_2H_4$	violet.
Diacétylthiobenzamide :	$C_6H_5.CS.N(COCH_3)_2$	rouge.
Diacétylthio-p-toluamide :	$C_7H_7.CS.N(COCH_3)_2$	rouge.

[1] MATSUI. Memoirs of the Kioto University 1910. 2. 241.

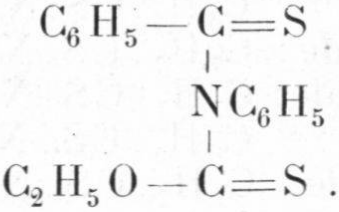
Ces corps sont stables à l'acide chlorhydrique ; ils sont décomposés par $NaOH$ ou par les réducteurs en donnant SH_2. Il en conclut que les deux atomes d'hydrogène du groupe imino ont été remplacés dans ces dérivés par des radicaux acides, et qu'ils sont des produits substitués à l'azote ; il leur donne donc la formule :



Mentionnons enfin que Jamieson a repris l'étude du produit obtenu par Tschugaeff [1], par l'action de l'iminochlorure de benzanilide sur le xanthogénate de potassium ; il espérait que, par la chaleur, le corps primitivement formé, avec un des atomes de soufre en simple liaison, se transposerait en un corps ayant les deux atomes de soufre en double liaison, comme pour les dithiobiurets de M. Billeter *(loc. cit.)*. Il a obtenu le même corps que Tschugaeff, corps rouge qui ne subit pas la transposition. Tschugaeff lui avait attribué la constitution :



en remarquant que ce corps est neutre. Jamieson constate que ce corps ne présente aucune tendance à subir une transposition moléculaire et que, chauffé avec de l'ammoniaque concentrée, il donne une petite quantité de phénylthiuréthane, $C_2H_5OCSNHC_6H_5$ le produit principal de décomposition étant de la thiobenzanilide. Il admet que ce produit de Tschugaeff — ainsi que les produits homologues préparés par cet auteur et qui présentent les mêmes propriétés — est non pas un iminoxanthide, mais un dithiodiacylanilide, c'est-à-dire présente la formule avec les deux atomes de soufre en double liaison :



[1] Tschugaeff. Ber. **35**. 2470 (1902).

PARTIE THÉORIQUE SPÉCIALE

Etant donnés ces faits, M. Rivier m'engagea à reprendre les essais de Jamieson, en variant la thioanilide et le chlorure employés, de manière à chercher à obtenir, comme pour les dithiobiurets, les chlorhydrates stables d'iminosulfures, en espérant que ceux-ci subiraient des transpositions caractéristiques. Il m'engagea en outre à examiner l'action des iminochlorures sur les thioanilides elles-mêmes et non sur leurs sels alcalins; les sels alcalins contenant en effet certainement le métal fixé sur le soufre, les réactions dans lesquelles les corps agissants se sont fixés sur le soufre ne prouvent pas forcément la constitution:

$$R-C(=NR)-SH$$

pour les thioanilides.

Je repris tout d'abord l'étude de l'action de l'iminochlorure de benzanilide sur la thiobenzanilide.

Dans cette action il se produit une coloration rouge passagère qu'il fallait chercher à expliquer et qui laissait supposer la formation d'un chlorhydrate de l'iminosulfure avec le soufre en double liaison.

Puis, pour tâcher d'avoir des iminosulfures donnant des chlorhydrates stables, il fallait augmenter le caractère basique des iminosulfures. Je cherchai à préparer les iminosulfures suivants:

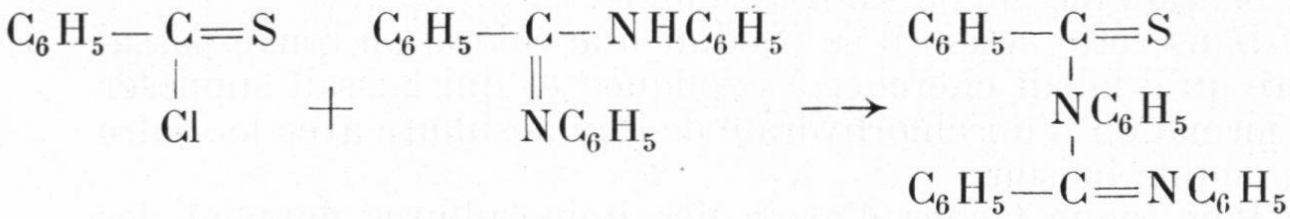
	A		B
1)	$(CH_3)_2NC_6H_4-C(S)(=NC_6H_5)-(CH_3)_2NC_6H_4-C=NC_6H_5$	ou	$(CH_3)_2NC_6H_4-C(NC_6H_5)=NC_6H_5$ / $(CH_3)_2NC_6H_4-C=S$
2)	$C_6H_5-C(S)(=NC_6H_4N(CH_3)_2)-C_6H_5-C=NC_6H_4N(CH_3)_2$	ou	$C_6H_5-C(NC_6H_4N(CH_3)_2)=S$
3)	$C_6H_5-C(S)(=NC_6H_5)-(CH_3)_2NC_6H_4-C=NC_6H_5$	ou	$C_6H_5-C(NC_6H_5)=(CH_3)_2NC_6H_4-C=NC_6H_5$

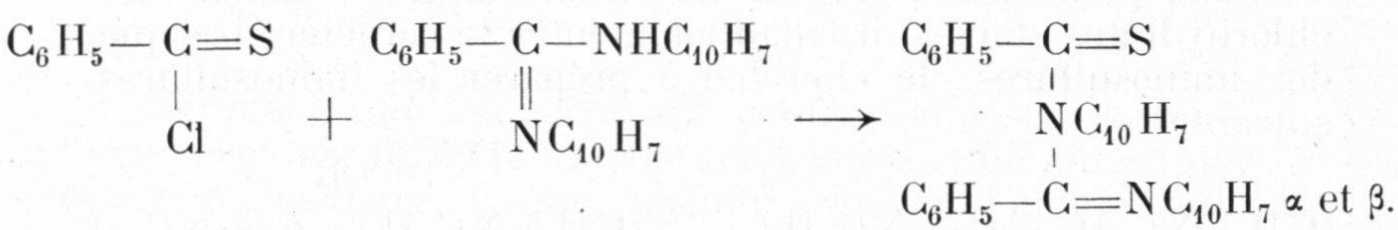
J'ai obtenu l'iminosulfure 1) de la forme A. Ce corps ne subit pas de transposition. Les autres iminosulfures ne purent être obtenus, les corps nécessaires à leur préparation — iminochlorure et sels alcalins des thioanilides — ne pouvant eux-mêmes être préparés tels quels.

Ces essais n'ayant pas donné de résultats dont l'interprétation pût être certaine, j'examinai alors l'action de l'iminochlorure de benzanilide sur les thiobenznaphtalides α et β et l'inverse, puis celle des iminochlorures de benznaphtalide α et β sur les thiobenznaphtalides α et β.

Ici avec l'un de ces corps, le sulfure de benznaphtalide α, je fus plus heureux; ce corps se transpose par la chaleur.

Je cherchai alors à obtenir par une autre méthode de préparation les isomères de quelques-uns des corps précédents, méthode de préparation qui, en tout cas, pouvait me renseigner sur la possibilité et la rapidité de la transposition des iminosulfures en question, à la température ordinaire. Cette méthode consiste à faire agir le chlorure de thiobenzoyle sur la benzényldiphénylamidine et sur les benzényldinaphtylamidines α et β:





Elle devait en effet me donner certainement des iminosulfures avec la forme amidine, contenant le soufre en double liaison. Si, par contre, les corps obtenus étaient identiques à ceux qui se forment par l'action des iminochlorures sur les sels alcalins des thioanilides, la question de la constitution restait incertaine, puisqu'il devait certainement y avoir eu transposition dans un cas ou dans l'autre.

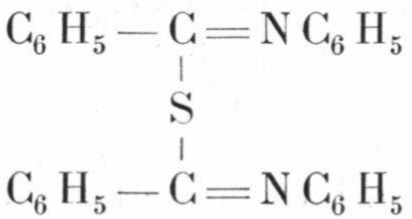
Enfin, en me basant sur les phénomènes observés avec les corps obtenus dans les opérations précédentes, j'ai préparé les benzoyle-thiobenznaphtalides α et β par l'action du chlorure de benzoyle sur les sels de potassium des α- et β-thiobenznaphtalides, espérant que les corps avec le soufre en simple liaison, qui devaient certainement se former, seraient stables et subiraient la transposition sous l'influence de la chaleur.

Voyons tout de suite les résultats auxquels je suis arrivé, en renvoyant le détail des nombreux essais que j'ai effectués à la partie expérimentale de ce travail; je pourrai ensuite revenir sur les travaux précédents de notre série d'iminosulfures.

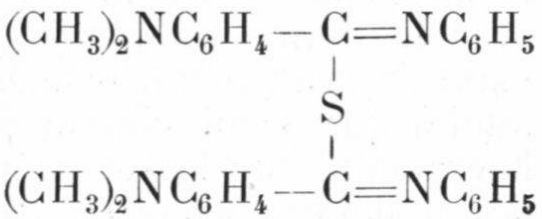
J'ai obtenu, comme Jamieson, deux séries de corps : dans l'une, des corps jaunes, dans l'autre, des corps rouges.

Corps jaunes (auxquels j'attribue les constitutions suivantes):

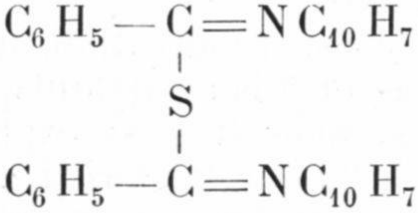
1) Sulfure de benzanilide



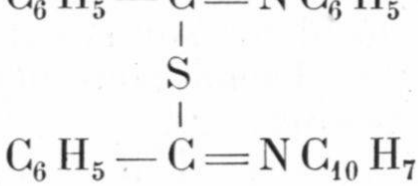
2) Sulfure de p-diméthylaminobenzanilide



3) Sulfure d'α-benznaphtalide

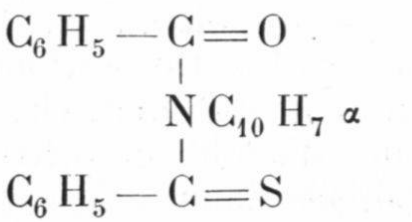


4) Sulfure de benzanilide et d'α-benznaphtalide

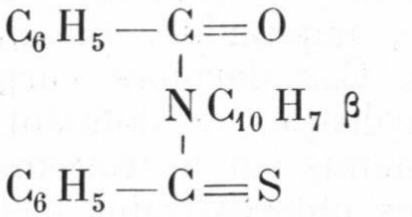


Corps rouges (auxquels j'attribue les constitutions suivantes):

5) Benzoylthio-α-benznaphtalide



6) Benzoylthio-β-benznaphtalide



Un des corps jaunes (3) de l'une des séries — le sulfure d'α-benznaphtalide — est transformé par la chaleur en un corps rouge isomère; la thiobenzoyl-benzényl-dinaphtylamidine α.

7) $$\begin{array}{c} C_6H_5-C=NC_{10}H_7 \\ | \\ S \\ | \\ C_6H_5-C=NC_{10}H_7 \\ \text{jaune} \\ \text{I} \end{array} \xrightarrow[\text{chal.}]{} \begin{array}{c} C_6H_5-C=NC_{10}H_7 \\ | \\ NC_{10}H_7 \\ | \\ C_6H_5-C=S \\ \text{rouge} \\ \text{II} \end{array}$$

Enfin l'action de chlorure de thiobenzoyle sur la diphénylbenzénylamidine, action qui aurait dû donner l'iminosulfure avec le soufre en double liaison, a donné, quoique en très mauvais rendement, le même corps jaune (sulfure de benzanilide) que celui obtenu par l'action de l'iminochlorure de benzanilide sur le sel de potassium de la thiobenzanilide. Il devait donc y avoir eu transposition, soit dans un cas, soit dans l'autre.

Le chlorure de thiobenzoyle ne réagit pas avec les amidines α- et β-benzényldinaphtyliques. Ce fait pouvait paraître curieux, mais il s'est expliqué quand j'ai constaté que (tout au moins pour le dérivé α l'acide chlorhydrique décompose le corps qui devait se former.

En faisant agir l'acide chlorhydrique à froid et en quantité équimoléculaire sur ces iminosulfures — soit une, soit deux molécules d'acide pour une d'iminosulfure — j'ai obtenu les résultats suivants :

Si aux corps 1, 3 et 4 finement pulvérisés on ajoute une solution éthérée d'acide chlorhydrique — une molécule d'acide pour une d'iminosulfure — et qu'on abandonne ce mélange à la température ordinaire pendant un certain temps, ces iminosulfures se dissolvent en donnant une solution rouge-orange. En évaporant cette solution dans le vide, il reste une masse amorphe rouge-grenat. Or, cette substance rouge contient une molécule d'acide chlorhydrique pour une d'iminosulfure ; recristallisée dans le benzène ou l'éther acétique, traitée par les alcalis ou simplement abandonnée à l'air elle a donné les anilide, naphtalide, thioanilide et thionaphtalide correspondantes. Ces derniers corps, traités séparément par l'acide chlorhydrique, ne donnant pas de produits rouges, ceux que j'ai obtenus par le traitement des iminosulfures doivent donc être les chlorhydrates des iminosulfures correspondants ; le

changement de couleur montre qu'il doit y avoir eu changement de constitution.

L'iminosulfure 2, par le même traitement, mais avec deux molécules d'acide chlorhydrique, s'est transformé en un corps jaune cristallin contenant deux molécules d'acide pour une d'iminosulfure. Ici les alcalis redonnent l'iminosulfure primitif. Ce fait et l'absence de changement de couleur indiquent qu'il ne doit pas y avoir eu changement de constitution.

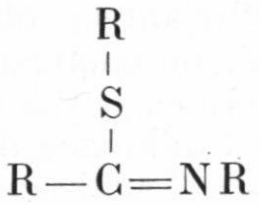
Enfin les benzoylthio-benznaphtalides α et β traitées de la même manière — une molécule d'acide chlorhydrique pour une d'iminosulfure — sont décomposées en chlorure de benzoyle et thionaphtalide α ou β.

Ces observations, ainsi que la coloration des iminosulfures eux-mêmes, peuvent facilement être interprétées.

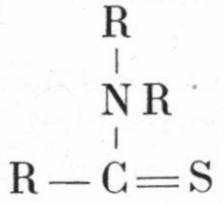
En effet, d'après ce que nous avons fait remarquer sur la coloration des iminosulfures dans la partie générale de ce travail, les iminosulfures que j'ai préparés sont précisément ceux qui devaient présenter les changements de coloration les plus marqués et les plus caractéristiques pour leur constitution.

L'atome de carbone qui porte le soufre n'est lié en outre qu'avec un atome d'azote agissant comme hypsochrome, par le phénomène de l'inversion des auxochromes de Kaufmann ; les corps en question pouvaient donc présenter l'absorption de la lumière dans le spectre visible. De plus ces corps ne contiennent qu'un atome de soufre, donnant le chromophore nécessaire pour provoquer une coloration. Il pouvait donc se produire des changements de coloration nettement visibles, caractéristiques pour leur constitution.

L'interprétation la plus logique des phénomènes observés est donc que la série des corps jaunes contient le soufre lié par une valence à deux atomes de carbone différents :



la série des corps rouge contient le soufre en double liaison sur un atome de carbone, soit le chromophore C=S :



Dans la série d'iminosulfures que nous considérons, et en particulier chez les corps que j'ai obtenus, la question de la constitution est donc résolue par la couleur de ces corps. Ce critère de la couleur me semble même plus probant que les réactions de décomposition, dans lesquelles il peut se produire des transpositions avant la décomposition.

La façon dont se comportent les corps préparés, vis-à-vis de l'acide chlorhydrique, confirme la manière de voir indiquée. Puisque ceux des corps que j'ai obtenus qui, traités par l'acide chlorhydrique, donnent des chlorhydrates rouges, sont ensuite décomposés, tandis que celui qui donne un chlorhydrate jaune est régénéré tel quel par les alcalis, les corps rouges doivent avoir une constitution différente de celle des jaunes primitifs, différence de constitution correspondant à la différence de stabilité. La seule différence de structure que l'on puisse considérer est celle que j'ai déjà indiquée en me basant sur la couleur ; les corps jaunes subissent une transposition, dans les cas indiqués, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, en donnant les chlorhydrates des corps rouges instables, ayant la constitution thionique.

Cette transposition serait l'inverse de celle qui se produit chez les dithiobiurets. Chez ces derniers, c'est le corps avec les deux atomes de soufre en double liaison qui se transpose par Cl H dans le corps avec un atome de soufre en simple liaison ; ce dernier est basique, l'autre neutre. Notre cas est identique à celui du sulfure de méthylsénévol.

Enfin, en admettant l'interprétation donnée des phénomènes observés, la différence dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le dérivé diméthylamino et sur les autres dérivés, semble donner une indication sur le mode de fixation de l'acide chlorhydrique à ces corps. Chez le dérivé diméthylamino, les deux molécules d'acide chlorhydrique se fixeraient aux groupes diméthylamino, et il n'y a pas de transposition, par conséquent pas de changement de coloration. Chez les autres dérivés, par contre, il y a transposition avec changement de couleur, sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Cette différence d'action de l'acide chlorhydrique montre que dans ce dernier cas l'acide doit s'être fixé sur l'atome de soufre, provoquant par le changement de valences ainsi produit un changement de place des groupes caractéristiques, soit la transposition.

L'interprétation que nous donnons de ces faits consiste à admettre que, pour les corps chez lesquels l'acide chlorhydrique provoque la transposition, cet acide se fixe sur le

soufre, celui-ci devenant quadrivalent ; seuls les isomères présentant un arrangement moléculaire stable avec ce changement des valences seraient susceptibles d'exister. Cette manière de voir permettrait d'interpréter le mode d'action de l'acide chlorhydrique chez les iminosulfures où il a été examiné et tout particulièrement dans le cas des guanylthiurées de M. Burmann [1] ; chez ces corps, les chlorhydrates des deux isomères ne se transposant pas l'un dans l'autre sont de plus tous deux stables. Ici, comme dans le cas de notre dérivé diméthylamino, l'acide chlorhydrique ne se fixerait donc pas sur le soufre, mais sur l'un des atomes d'azote. Chez les dithiobiurets pentasubstitués où nous avons aussi des groupes positifs (diméthylamino par exemple) il y a transposition et un seul chlorhydrate stable. L'acide chlorhydrique se fixerait donc sur l'un des atomes de soufre.

Quant à la manière dont se comportent nos corps vis-à-vis de l'acide sulfurique concentré, les phénomènes sont semblables à ceux observés avec l'acide chlorhydrique. Je n'insisterai donc pas sur leur interprétation, qui me semble devoir être la même que celle donnée pour l'action de l'acide chlorhydrique. Les sulfures de benzanilide et de p-diméthylaminobenzanilide se dissolvent tous deux dans l'acide sulfurique concentré en jaune vif ; en diluant avec de l'eau, les iminosulfures sont reprécipités sans modification. Les autres iminosulfures sont décomposés dans cette opération — les corps jaunes donnant tout d'abord des solutions rouges, prouvant un changement de constitution — comme nous l'indiquons dans la partie expérimentale de notre travail.

Il n'y pas lieu de faire intervenir la théorie de l'halochromie pour expliquer la coloration produite par SO_4H_2 ou ClH, puisque cette théorie a été imaginée pour expliquer ce phénomène que des substances incolores ou peu colorées peuvent s'unir à des acides pour donner des sels colorés, sans qu'un groupe chromophore y coopère [2]. Or, la transposition du sulfure d'α-benznaphtalide jaune en l'isomère rouge sous l'influence de la chaleur montre que, dans ces transpositions de corps jaunes en corps rouges, il faut admettre la participation des chromophores $C-S-C$ et $C=S$.

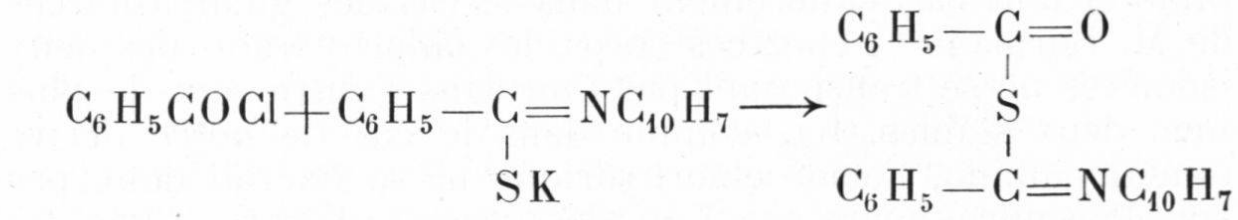
Enfin les résultats que j'ai obtenus montrent qu'on ne peut pas déduire la constitution de ces corps de leur méthode de préparation. En effet, une solution de chlorure de benzoyle

---

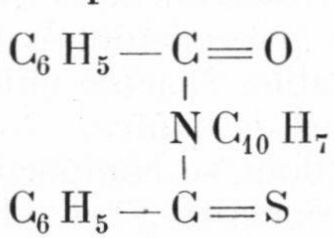
[1] Billeter et Burmann. Bull. Soc. neuch. sc. nat. **37**. 171 (1909).

[2] Henrich : Theorien der organischen Chemie : p. 241 (éd. 1912).

dans le chloroforme, ajoutée à une solution dans la potasse alcoolique de thio-benznaphtalide α ou β, donne immédiatement un précipité — poudre rouge — qui est la benzoylthionaphtalide avec le groupe C=S. L'iminosulfure isomère qui s'est nécessairement formé par la réaction :



s'est immédiatement transposé en :



Dans le cas du sulfure d'α-benznaphtalide, en opérant dans les mêmes conditions, cette transposition n'a pas lieu ; elle se produit lorsque le corps est chauffé à son point de fusion.

Chez le sulfure de benzanilide préparé par l'action du chlorure de thiobenzoyle sur la diphénylbenzénylamidine, c'est la transposition inverse qui a lieu, à la température ordinaire déjà.

Jamieson a aussi obtenu deux séries de corps, une de corps jaunes, l'autre de corps rouges, sans cependant que l'un des corps d'une des séries se transpose dans un des corps de l'autre série. Il admet indifféremment pour l'une comme pour l'autre que ces corps contiennent le soufre en double liaison. Il me semble que c'est une erreur. La discussion que nous avons donnée pour nos corps peut s'appliquer sans autre aux corps de Jamieson, et montre bien qu'il y a lieu d'envisager les deux constitutions pour ces substances. Parmi les produits qu'il a étudiés nous mettons de côté l'iminoxanthide de Tschugæff dont la coloration, aussi bien que les réactions de décomposition, ne sont pas suffisamment caractéristiques pour sa constitution. La coloration est en effet chez ce corps déterminée par deux atomes de soufre, tous deux pouvant être en double liaison, ou l'un des deux en simple liaison, l'autre en double liaison. Je puis faire remarquer tout au plus que le corps que j'ai obtenu par transposition du sulfure d'α-benznaphtalide est rouge et contient donc certainement un groupe C=S. Si le corps de Tschugæff contenait deux groupes C=S,

il devrait être plus coloré, vert ou même bleu. Par conséquent j'admets comme la plus probable la constitution, admise par Tschugæff lui-même, avec un atome de soufre en simple liaison.

Les réactions de décomposition violentes que Jamieson a examinées ne sont pas caractéristiques ; on peut toujours admettre dans leur interprétation une transposition intermédiaire.

Chez le *corps jaune* obtenu par Jamieson (sulfure de benzanilide et de p-benztoluide), le fait qu'il n'y a pas transposition par la chaleur montre simplement que le corps avec le soufre en simple liaison est seul stable. Les deux formules qu'il donne comme intermédiaires indiquent déjà un seul et même corps, sans qu'il soit besoin de supposer une transposition, ce que du reste il admet implicitement en faisant remarquer que l'iminochlorure a agi avec le métal fixé au soufre et non à l'azote de la thiobenztoluide. S'il s'était produit une transposition ultérieure, alors il y aurait eu possibilité de deux isomères :

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C=NC_6H_5 \\ | \\ NC_7H_7 \\ | \\ C_6H_5-C=S \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} C_6H_5-C=NC_7H_7 \\ | \\ NC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5-C=S \end{array}$$

isomérie qu'il n'a pas constatée et dont il ne parle même pas. De plus, nos décompositions des corps jaunes par l'acide chlorhydrique montrent nettement qu'il y a dans ces réactions de décomposition tout d'abord transposition. L'interprétation de ces décompositions parle bien plutôt en faveur de la constitution avec le soufre en simple liaison pour le produit primitif. Les décompositions indiquées par Jamieson sont trop violentes et ne laissent pas voir ce qui se passe intermédiairement.

Quant aux *corps rouges* (benzoylthioanilides), Matsui, pour les dérivés dibenzoyliques, admet déjà la formule avec C=S. Jamieson aussi donne cette constitution aux corps qu'il a obtenus dans cette série ; d'après ce que j'ai dit précédemment à propos des corps semblables que j'ai préparés, il n'y a pas lieu de la mettre en doute. Remarquons simplement que, chez les dérivés bromés que Jamieson a obtenus par l'inversion de l'iminochlorure et de la thioanilide, l'isomérie n'a pas lieu par rapport aux groupes C—S—C et C=S ; les corps I (page 29) étant isomères aussi bien que les corps II, cette isomérie n'apporte rien de nouveau dans la discussion de la transposition des iminosulfures.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Substances employées à la préparation des sulfures d'anilides.

Anilides et naphtalides.

Elles se laissent facilement préparer par la réaction de Schotten-Baumann ; pour la diméthyl-p-aminobenzanilide sans alcali, en présence d'aniline.

Benzanilide.

Préparée par l'action du chlorure de benzoyle, à froid, sur l'aniline maintenue en suspension dans une solution aqueuse de carbonate de soude, en broyant dans un grand mortier. Cristallisée dans l'alcool ord. Rendement 85-90 %. Lamelles blanches. f. 163°.

Diméthyl-p-aminobenzanilide. $(CH_3)_2NC_6H_4CONHC_6H_5$.

Cette anilide a été décrite pour la première fois par Staudinger [1] qui l'a obtenue — pour caractériser le chlorure de p-diméthylaminobenzoyle — par l'action de ce chlorure sur l'aniline. J'ai préparé cette anilide de la façon suivante :

J'ai fait passer dans la diméthylaniline environ $^1/_5$ de son poids de phosgène en refroidissant. Abandonné en flacon bouché à la température ordinaire jusqu'à disparition de l'odeur du phosgène. Il se forme une masse cristalline de chlorure de diméthyl-p-aminobenzoyle et de chlorhydrate de diméthylaniline dans l'excès de diméthylaniline. Ajouté à cette bouillie de l'aniline ; la masse s'échauffe et tout devient liquide. Abandonné pendant un certain temps. Ajouté une solution de CO_3Na_2 en excès. Chassé l'aniline et la diméthylaniline à la vapeur d'eau. L'anilide se sépare sous forme de masse cristalline verdâtre. Filtré. La solution filtrée acidifiée par l'acide acétique donne un peu d'acide diméthyl-p-amino-benzoïque.

Cristallisé l'anilide dans l'alcool ordinaire dans lequel elle est très peu soluble à froid, et cristallise en paillettes blanches fondant à 181-182°, comme Staudinger l'indique.

Employé 180 g. diméthylaniline. 36 g. $COCl_2$. 70 g. aniline. Obtenu 63 g. Rend. 72 %.

---

[1] H. Staudinger et R. Endle : Ber. **50**. 1046 (1917).

J'ai essayé de préparer cette anilide à partir de l'acide diméthyl-p-aminobenzoïque, par l'action de l'aniline sur l'éther éthylique de cet acide, pour éviter la manipulation avec le phosgène que j'avais de la peine à me procurer. Le rendement dans la préparation de l'éther éthylique étant déjà mauvais, j'ai renoncé à cette méthode.

Préparation de l'éther éthylique de l'acide diméthyl-p-aminobenzoïque :

Chauffé au b.-m. pendant $^1/_2$ h. à 1 h. une solution alcoolique concentrée d'acide diméthyl-p-aminobenzoïque avec 4 équivalents d'acide sulfurique conc. Laissé refroidir, traité par une solution aqueuse diluée de soude caustique. L'éther se précipite. La solution filtrée, précipitée par l'acide acétique redonne de l'acide libre. Recristallisé dans l'alcool à 96° additionné d'un peu d'eau ; paillettes blanches f. 67-68°. [1]

Analyse élémentaire :	subst.	CO_2	H_2O	% C.	% H
	0,2105	0,5279	0,1450	68,42	7,71
	0,2046	0,5116	0,1398	68,22	7,65
			Théorie :	68,35	7,82

Employé pour cette préparation : 10 g. d'ac. diméthyl-p-aminobenzoïque, 12 g. SO_4H_2 conc. Obtenu crist. 6,5 g. Rend. 55,5 %.

Benzoyl-p-aminodiméthylanilide : $C_6H_5CONHC_6H_4N(CH_3)_2$.

Préparée à partir du chlorostannate de p-amino-diméthylaniline, dissous dans l'eau, chauffé et saturé par SH_2 à chaud. Filtré, ajouté de la soude caustique en excès et secoué énergiquement avec du chlorure de benzoyle. Cristallisé dans l'alcool ord.

Employé 43 g. de chlorostannate de p-amino-diméthylaniline et 14 g. de chlorure de benzoyle. Aiguilles blanches f. 228-229°.

E. Börnstein [2] indique avoir obtenu entre autres cette anilide par réduction du produit de l'action du chlorure de benzoyle sur la nitrosodiméthylaniline. Il indique le même point de fusion.

---

[1] Nous avons opéré comme pour la préparation de l'éther éthylique de l'ac. diéthylamino-benzoïque à partir de l'ac. correspondant : Folin. Am. 19. 331. Beilstein, supp. II 789. Je n'ai pas trouvé l'éther éthylique de l'ac. diméthylaminobenzoïque décrit dans la littérature.

[2] Börnstein. Ber. **29**. 1482. (1896).

α-Benznaphtalide. $C_6H_5CONHC_{10}H_7$.

Je l'ai préparée en versant par petites portions le chlorure de benzoyle sur la bouillie formée par broyage d'un mélange d'α-naphtylamine avec une solution saturée tiède de carbonate de soude, tout en continuant de broyer dans un grand mortier. Filtré, traité par l'eau pour enlever le carbonate de soude en excès. Séché sur une assiette poreuse et cristallisé dans l'alcool ord. Aiguilles rougeâtres qui ne donnent un produit incolore qu'en faisant bouillir la solution alcoolique avec du charbon animal, ou en cristallisant dans CS_2. Rend. 85-90 % f. 160-161°.

β-Benznaphtalide. $C_6H_5CONHC_{10}H_7$.

Préparée de la même manière que l'α-benznaphtalide. Il se sépare déjà de la première cristallisation dans l'alcool ordinaire un produit blanc, aiguilles fondant à 160-161°. Rend. 85-90 %.

Iminochlorures.

Ces corps se laissent facilement préparer par l'action du pentachlorure de phosphore sur les anilides et naphtalides.

Iminochlorure de benzanilide. $C_6H_5C(=NC_6H_5)Cl$.

Préparé suivant WALLACH A. **174**. 79, en chauffant un mélange de benzanilide et de PCl_5 au b.-m. Eliminé $POCl_3$ en chauffant dans le vide, puis, soit distillé en employant le vide — passe à 10 mm. à 210° — soit cristallisé dans l'éther de pétrole f. 39-40°. Lamelles blanches.

Iminochlorure de diméthyl-p-aminobenzanilide.

$$(CH_3)_2NC_6H_4C(=NC_6H_5)Cl.$$

Je n'ai pas trouvé cet iminochlorure dans la littérature. Par le fait de la présence du groupe diméthylamino je n'ai pu obtenir que le chlorhydrate de l'iminochlorure et non l'iminochlorure libre. Opéré comme pour l'iminochlorure précédent. Chauffé au b.-m. un mélange de diméthyl-p-aminobenzanilide et de PCl_5. La masse devient liquide. Pour éliminer $POCl_3$ j'ai broyé ce liquide avec de l'éther absolu. Il se sépare une masse amorphe blanche qui rougit à l'humidité de l'air. Insoluble dans l'éther de pétrole, le benzène anhydre, très soluble dans $CHCl_3$, n'a pas pu être cristallisé.

Dosé le chlore dans ce produit.

A la substance pesée, ajouté K O H alcoolique, chauffé jusqu'à dissolution. Ajouté de l'eau, filtré, lavé. Dans le filtrat précipité Cl par $NO_3H + NO_3Ag$ et pesé Cl Ag dans creuset de Gooch :

subst. pesée	Cl Ag	% Cl déduit.
0,3046	0,3004	24,38
0,5600	0,5561	24,55

Calc. pour $C_{15}H_{15}N_2Cl$: % Cl 13,71
» » » , Cl H : » » 24,04

Iminochlorure de benzoyle-p-aminodiméthylanilide.
$C_6H_5C[=NC_6H_4N(CH_3)_2]Cl$.

J'ai essayé de préparer cet iminochlorure en opérant de la même façon que pour l'iminochlorure précédent. Le mélange d'anilide et de PCl_5 ne réagit malheureusement pas. Ce mélange reste solide à la température du b.-m. ; en reprenant par le benzène, le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone anhydre j'ai obtenu l'anilide elle-même qui n'avait donc pas été transformée. A température plus élevée le mélange charbonne en se décomposant.

Iminochlorure d'α-benznaphtalide. $C_6H_5C(=NC_{10}H_7)Cl$.

Préparé suivant Just. Ber. **19**. 984. par le même procédé que les iminochlorures précédents. f. 59-60°.

Dosé Cl par titrage : A la substance pesée ajouté Na O H n/10 aq. ; chauffé à ébullition. Filtré. Titré Na O H en excès par Cl H n/10 aq.

subst. pesée	Na O H n/10	Cl H n/10	% Cl
0,4334	22,70	6,80	13,01
0,4747	22,70	5,20	13,08

Théorie pour $C_{17}H_{12}NCl$: 13,35

Iminochlorure de β-benznaphtalide.

De même suivant Just. Ber. **19**. 984. f. 68-69°.

Dosé Cl par Cl Ag : traité la substance pesée par K O H alcoolique. Filtré, au filtrat ajouté $NO_3H + NO_3Ag$. Filtré et pesé le précipité de Cl Ag dans creuset de Gooch.

subst. pesée	Cl Ag	% Cl
0,3228	0,1807	13,84
0,3142	0,1676	13,18

Théorie pour $C_{17}H_{12}NCl$: 13,35

Pour ces deux iminochlorures, n'ayant pas d'éther de pétrole pour les cristalliser au moment où j'ai fait la plupart des essais, j'en ai toujours préparé de petites quantités, au fur et à mesure des besoins. Je reprenais le produit de réaction du PCl_5 sur la naphtalide chauffé au b.-m. — dans lequel j'avais éliminé la plus grande partie de $POCl_3$ en faisant le vide — par de l'éther absolu. Je plaçais la solution ainsi obtenue dans un cristallisoir, dans un dessicateur dans lequel je faisais le vide. L'éther, par évaporation, entraîne le $POCl_3$ restant et il se sépare une masse cristalline légèrement jaunâtre.

Les résultats des dosages de chlore ont été obtenus avec les iminochlorures préparés de cette façon.

Thioanilides et thionaphtalides.

Bernthsen Ber. **11**. 503 et Jacobson Ber. **20**. 1897 en ont indiqué le mode de préparation, qui consiste à faire agir le pentasulfure de phosphore sur l'anilide ou la naphtalide en les fondant ensemble; puis, en extrayant les dérivés sulfurés par de la soude ou de la potasse caustique en solution aqueuse, précipitant ces solutions par de l'acide chlorhydrique et recristallisant dans l'alcool, on obtient ces corps à l'état pur. On obtient ainsi des rendements de 40-50 %.

J'ai obtenu des rendements meilleurs et des produits plus rapidement purs en faisant agir le P_2S_5 sur l'anilide ou la naphtalide — tout au moins pour celles qui donnent un dérivé sulfuré à point de fusion supérieur au point d'ébullition du dissolvant — en solution dans du « solvent naphta » de point d'ébullition de 125-135°.

Ces dérivés sulfurés peuvent encore être préparés par l'action des iminochlorures sur les sulfhydrates alcalins. Cette méthode, que j'ai essayée dans certains cas, ne m'a jamais donné que des rendements très faibles.

Thiobenzanilide.

J'ai employé celle du commerce.

Thiodiméthyl-p-aminobenzanilide. $(CH_3)_2NC_6H_4CSNHC_6H_5$

Cette thioanilide n'est pas encore décrite dans la littérature. En fondant l'anilide avec le P_2S_5 d'après la méthode de Jacobson, et en extrayant la thioanilide par une solution

aqueuse env. d. normale de soude caustique je n'ai obtenu que de très mauvais rendements.

5 g. d'anilide plus 2,5 g. de P_2S_5, fondus dans une capsule sur un bain d'ac. sulfurique. Extrait plusieurs fois par NaOH aq. env. 2 n. Précipité cette solution par l'ac. acétique, masse rougeâtre. Recristallisé dans l'alcool ord. obtenu 0,5 g. de cristaux brun-jaune de thioanilide fondant à 168-169°; recristallisé dans l'alcool, aiguilles plus claires f. 170-171°.

Par contre j'ai obtenu des résultats meilleurs permettant une préparation beaucoup plus rapide et qui donne un produit ne nécessitant qu'une cristallisation dans l'alcool, en opérant dans le solvent naphta. J'ai obtenu les meilleurs résultats en opérant de la façon suivante:

Employé une partie de P_2S_5 pour deux d'anilide.

Ajouté P_2S_5 par réfrigérant ascendant, par petites portions, à la diméthyl-p-aminobenzanilide en solution 10 à 15 % dans le solvent naphta bouillant, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Après adjonction laissé bouillir pendant 4 à 5 minutes. Versé le contenu du ballon dans une capsule recouverte immédiatement d'un verre de montre. Les produits phosphorés restent attachés aux parois du ballon, et dans la capsule cristallisent par refroidissement des lamelles jaunâtres qui, filtrées et recristallisées dans l'alcool ord., donnent des aiguilles jaunes fondant à 170-171°. Soluble dans une solution de soude caustique aq. env. 2 n, et dans l'acide chlorhydrique aqueux, insoluble dans l'ac. acétique dilué.

Opéré sur 5 g. d'anilide chaque fois. Rend. 50-55 %.

Analyse élémentaire:

subst. pesée	CO_2	H_2O	% C	% H
0,1964	0,5069	0,1088	70,41	6,20
0,2031	0,5228	0,1098	70,22	6,05
calculé pour $C_{15}H_{16}N_2S$:			70,27	6,29

Dosage du S d'après Carius:

subst. pesée	SO_4Ba	% S
0,1947	0,1769	12,48
0,1991	0,1790	12,34
calculé pour $C_{15}H_{16}N_2S$:		12,57

L'action du chlorhydrate de l'iminochlorure de diméthyl-p-aminobenzanilide sur le sulfhydrate et sur le sulfure de

potassium, en solution alcoolique, donna un mélange de l'iminosulfure correspondant avec très peu de thioanilide. Nous reviendrons sur cette opération à propos de l'iminosulfure lui-même.

Enfin la potasse alcoolique de conc. env. 10 % agissant sur la thioanilide (une mol. de potasse pour une de thioanilide) donna l'iminosulfure.

α - *Thiobenznaphtalide.* $C_6 H_5 C S N H C_{10} H_7$.

Ici aussi j'ai obtenu des résultats meilleurs, la préparation nécessitant beaucoup moins de temps que par la méthode de Jacobson, en opérant dans le solvent naphta.

Ajouté comme précédemment, à 10 g. de naphtalide en sol. env. 10 % dans le solvent naphta bouillant 5 g. de pentasulfure de phosphore. Maintenu à l'ébullition pendant 4-5 minutes. Versé la sol. de solvent naphta dans une capsule. Après refroidissement, filtré. Placé sur une assiette poreuse. Cristallisé dans l'alcool ord.; obtenu 5 à 6 g. de thionaphtalide fondant à 149-150°. Rend. 50 à 55 % de la théorie. Jacobson obtient 30 à 40 %. Soluble dans $Na O H$ aq., reprécipité par $Cl H$.

Dosage du S d'après Carius:

subst. pesée	$S O_4 Ba$	% S déduit
0,2103	0,1846	12,08
0,2054	0,1826	12,21
calculé pour $C_{17} H_{13} N S$:		12,18

En opérant en solution plus diluée, je n'ai pas obtenu des résultats meilleurs. En opérant en solution plus concentrée ou en chauffant plus longtemps, le produit cristallisant du solvent naphta est passablement moins pur et le rendement moins bon.

En faisant agir l'iminochlorure d'α-benznaphtalide sur du sulfhydrate de potassium — préparé en faisant passer de l'$S H_2$ dans une solution alcoolique de potasse — le rendement en thionaphtalide est mauvais.

β - *Thiobenznaphtalide.*

Même méthode de préparation et mêmes observations. Ici le rendement est encore meilleur, de 60 à 65 %. Je n'ai pas trouvé cette thionaphtalide décrite dans la littérature. Elle fond à 160-162°. Soluble dans $Na O H$ aq. dil. reprécipitée par $Cl H$. Elle cristallise en paillettes d'un jaune brillant.

Analyse élémentaire :

subst. pesée	CO_2	H_2O	% C	% H
0,1965	0,5582	0,0853	77,49	4,86
0,2123	0,6041	0,0971	77,63	5.12
	calculé pour $C_{17}H_{13}NS$:		77,52	4,98

Dosage du S d'après Carius :

subst. pesée	SO_4Ba	% S
0,2045	0,1780	11,96
0,2137	0,1892	12,16
	calculé pour $C_{17}H_{13}NS$:	12,18

Chlorure de thiobenzoyle : C_6H_5CSCl.

Ce chlorure a été préparé dernièrement par Siegwart [1], à partir de l'acide dithiobenzoïque.

J'ai fait quelques essais de préparation de ce corps, par l'action du chlorure de thionyle, du trichlorure et du pentachlorure de phosphore sur l'éther éthylique de l'acide thionebenzoïque, $C_6H_5-C(=S)OC_2H_5$, essais qui ne m'ont pas mené au but.

Cet éther a été préparé par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'éther benzimidoéthylique, $C_6H_5-C(=NH)OC_2H_5$, obtenu par la méthode de Pinner [2]. Opéré de la façon suivante :

Mis en liberté l'imide de son chlorhydrate par une sol. aq. de CO_3Na_2. Extrait avec de l'éther. Séché la sol. éthérée avec Cl_2Ca. Fait passer un courant d'SH_2 à froid dans cette solution. Puis chassé l'éther ord. et fractionné dans le vide. L'éther thionebenzoïque passe à 10 mm. de pression à 117-118°. Identifié en le chauffant avec l'aniline, donne de la thiobenzanilide.

Cet éther fut additionné de $SOCl_2$; le mélange fut chauffé à l'ébullition dans un récipient muni d'un réfrigérant ascendant et dans un courant de CO_2. Peu à peu le liquide se trouble, il se sépare une huile brunâtre qui se prend par refroidissement et se trouve être du soufre. En ajoutant de l'eau il se forme un trouble jaune de soufre, avec odeur de S_2Cl_2 et de $C_6H_5COOC_2H_5$. Il y a donc désulfuration et non formation du chlorure cherché. Le pentachlorure de phosphore dans les mêmes conditions, agit de même. Avec le trichlorure de phosphore, par

---

[1] STAUDINGER et SIEGWART. Thèse. Zurich. 1917.

[2] PINNER. Ber. **16**. 1654.

contre, le liquide devient rougeâtre ; mais distillé dans le vide il se montre être le mélange initial de trichlorure de phosphore et d'éther thionebenzoïque non transformé. Le faible résidu de distillation contenait essentiellement du soufre. Le trichlorure de phosphore n'agit donc pas sur l'iminoéther sinon en le décomposant.

Par contre en opérant selon les indications de Siegwart j'ai obtenu identiquement les mêmes résultats que cet auteur.

Préparation de l'acide dithiobenzoïque d'après Houben [1] par l'action du bromure de phénylmagnésium sur le sulfure de carbone.

Employé 40 g. de bromobenzène, 6,2 g. de magnésium puis 20 g. de sulfure de carbone. Obtenu 18,5 g. d'acide dithiobenzoïque, soit rend. 45 %. Siegwart obtient aussi un rendement de 45 %, à partir de 120 g. de bromobenzène, 53 g. d'acide dithiobenzoïque.

Puis cet acide fut chloré dans les conditions dans lesquelles opère Siegwart. Aux 18,5 g. d'acide obtenus dissous dans 20 cm³ d'éther, placés dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, furent ajoutés par le réfrigérant 27 g. de chlorure de thionyle. Vive réaction. Abandonné un instant puis chauffé au b.-m. pendant 2 h. et pendant 5 h. sans réfrigérant ascendant. Pendant toute la réaction on fait passer un courant de CO_2. Fractionné dans le vide de la trompe à eau (8-10 mm. de pression) avec capillaire relié à appareil à CO_2, et en employant un appareil de Brühl, de façon à pouvoir changer facilement, pendant la distillation, le récipient collecteur. Obtenu ainsi, après avoir opéré une deuxième distillation, un liquide rouge foncé, qui est le chlorure de thiobenzoyle contenant encore un peu de S_2Cl_2, comme l'indique Siegwart. Je l'ai fait agir tel quel sur les amidines.

Avec l'aniline ce liquide donne de la thiobenzanilide.

Amidines.

Je les ai préparées par l'action des iminochlorures correspondants sur les amines, anilines ou naphtylamines. Les chlorhydrates sont peu solubles dans l'eau froide, ce qui permet de séparer ces corps des amines en excès, dont les chlorhydrates y sont beaucoup plus solubles. Les amidines elles-mêmes ne sont pas mises en liberté simplement par une

---

[1] Houben : Ber. **39**. 3224 (1906).

solution aqueuse d'un alcali ; je les ai obtenues en secouant les chlorhydrates avec une solution aqueuse d'un alcali et en extrayant par l'éther. L'amidine passe dans l'éther.

Diphénylbenzénylamidine : $C_6H_5C(=NC_6H_5)NHC_6H_5$.

GERHARDT. A. **108**. 219, l'obtient aussi par l'action de de l'iminochlorure de benzanilide sur l'aniline. J'ai opéré de la façon suivante :

A 12 g. d'iminochlorure de benzanilide placés dans un ballon muni d'un tube à chlorure de calcium, ajouté 18 g. d'aniline (3 fois la quantité théorique); ce mélange s'échauffe. Tout passe en solution. Versé dans un mortier et laissé refroidir. Broyé avec Cl H moy. conc. et dilué avec beaucoup d'eau. Filtré. Régénéré l'aniline du filtrat en alcalinisant. Traité le résidu solide dans un entonnoir à robinet par Na O H aq. 2. n. et de l'éther. Séché la solution éthérée avec Cl_2Ca. Distillé l'éther, recristallisé le produit obtenu dans l'alcool. Aiguilles blanches f. 144°, point de fusion indiqué dans la littérature.

Di-α-naphtylbenzénylamidine : $C_6H_5C(=NC_{10}H_7)NHC_{10}H_7$.

Pas trouvée dans la littérature. Préparée comme la précédente. Ajouté à 11 g. d'α-naphtylamine finement pulvérisée 10 g. d'iminochlorure d'α-benznaphtalide en solution chloroformique. Chauffé au b.-m. puis distillé $CHCl_3$. Traité par Cl H dilué. Filtré. Solution alcalinisée avec CO_3Na_2, il se précipite de la naphtylamine. Solide traité par Na O H aq. env. 2. n. et éther ordinaire dans un entonnoir à robinet. Séché la solution éthérée sur Cl_2Ca. Distillé l'éther et recristallisé le produit dans l'alcool. Cristaux blanc verdâtre, cette coloration ne disparaissant pas en faisant bouillir la solution alcoolique avec du charbon animal. F. 160-161°.

Analyse élémentaire :

subst. pesée	CO_2	H_2O	% C	% H
0,1980	0,6303	0,0978	87,04	5,53
0,2021	0,6454	0,0966	87,12	5,35
	calculé pour $C_{27}H_{20}N_2$:		87,05	5,42

Dosage d'azote :

subst. pesée	Vol. d'N.	t.	b.	% N.
0,2034	12,20	19°	722,8	7,49
	calculé pour $C_{27}H_{20}N_2$:			7,53

Di-β-naphtylbenzénylamidine.

La seule indication que j'ai trouvée dans la littérature est celle donnée par L. Maschkl. Ctr. Bl. 1886, 824 qui ayant préparé l'éthényl-β-dinaphtylamidine $CH_3C(NC_{10}H_7)NHC_{10}H_7$ par l'action de 6 mol. de β-naphtylamine, 3 mol. de chlorure d'acétyle et une mol. de $POCl_3$, chauffés en tube scellé, dit: la benzényle-β-dinaphtylamidine se forme d'une manière analogue au corps précédent et fond vers 154°.

J'ai préparé cette amidine en opérant dans les mêmes conditions que pour l'amidine précédente, soit en faisant agir sur 11 g. de β-naphtylamine finement pulvérisée 10 g. d'iminochlorure de β-benznaphtalide en solution chloroformique. Chauffé au b.-m. Distillé $CHCl_3$. Traité par ClH dil. Filtré. En alcalinisant la solution il se sépare de la naphtylamine. La base est mise en liberté du chlorhydrate ainsi obtenu de la même manière que pour le dérivé α. Cristallisé dans l'alcool, aiguilles blanches f. 154-155°.

Analyse élémentaire :

subst. pesée	CO_2	HO_2	% C	% H
0,2185	0,6951	0,1080	86,80	5,53
0,1854	0,5903	0,0894	86,85	5,40
	Calculé pour $C_{27}H_{20}N_2$:		87,05	5,42

Azote d'après Dumas :

subst. pesée	cm³ d' N.	t.	b.	% N.
0,1963	13,89	21°	722,9	7,61
	calculé pour $C_{27}H_{20}N_2$:			7,53

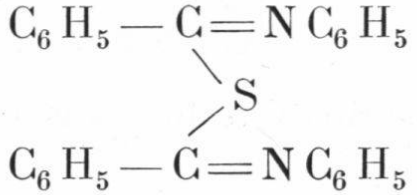
Iminosulfures.

Sulfures d'anilides et de naphtalides.

Je pensais pouvoir obtenir les sulfures d'anilides et de naphtalides par l'action des chlorures sur les thioamides correspondantes comme c'est le cas pour les dithiobiurets ou les guanylthiurées. J'ai donc fait des essais dans ce sens; n'obtenant pas les résultats voulus, j'ai alors fait agir les iminochlorures sur les sels alcalins des thiamides. J'ai ainsi obtenu les iminosulfures cherchés et j'ai pu constater que l'acide chlorhydrique, même à froid et en quantité équimoléculaire, les décompose plus ou moins rapidement. Il n'est pas étonnant

dès lors que, par l'action des iminochlorures sur les thiamides, action dans laquelle il se forme de l'acide chlorhydrique, nous n'ayons pas obtenu les corps cherchés.

Sulfure de benzanilide.



I. Iminochlorure de benzanilide sur la thiobenzanilide, en quantité équimoléculaire :

1) En solution dans l'éther absolu saturé, abandonné à la température ord. pendant 4 jours. Donne une solution orange. Laissé évaporer à l'air, il reste une masse rouge-grenat qui devient peu à peu jaune. Recristallisé dans l'alcool, se trouve être un mélange d'anilide et de thioanilide.

2) En solution chloroformique[1] saturée (ces corps sont plus solubles dans $CHCl_3$ que dans l'éther). Plusieurs essais : abandonné pendant 4 et 8 jours, chauffé au b.-m. avec réfrigérant ascendant, laissé évaporer à l'air, évaporé dans dessicateur à vide. Donne une masse rouge devenant peu à peu jaune. Recristallisée dans l'alcool ord., elle se trouve être un mélange d'anilide et de thioanilide. Une seule fois cependant j'ai obtenu un peu de l'iminosulfure en traitant tout de suite après évaporation le corps rouge par l'alcool à chaud. Une partie ne s'est pas dissoute ; recristallisée dans C_6H_6, elle présenta le point de fusion de l'iminosulfure correspondant 211-212°.

II. Iminochlorure de benzanilide sur le sel de potassium de thiobenzanilide :

Ajouté l'iminochlorure de benzanilide en solution chloroformique, goutte à goutte, à une solution de thiobenzanilide dans la potasse alcoolique 1,7. n. Evaporé l'alcool et le chloroforme dans un dessicateur à vide. Broyé avec de l'eau pour éliminer Cl K, traité par l'alcool, une bonne partie reste insoluble. Cette partie se dissout par contre dans le benzène à chaud en laissant cristalliser à froid des prismes jaune intense f. 211-212°. En partant de 10 g. d iminochlorure, obtenu 9 g. d'iminosulfure.

---

[1] Pour ces essais, le chloroforme du commerce avait été secoué avec de l'eau, séché sur du chlorure de calcium et distillé.

Dosage de S d'après Carius:

subst. pesée	SO_4Ba	% S
0,1959	0,1120	7,85
0,2010	0,1143	7,81
calculé pour $C_{26}H_{20}N_2S$:		8,17

Détermination du poids moléculaire dans le benzène:

$$M = 100 . K \frac{g}{\Delta G}$$

Substance employée g:	0,4531	0,4862
Benzène employé G:	16,563	16,563
Abaissement observé Δ:	0,352	0,381
Poids moléculaire déduit avec K = 50: . .	389	385
Poids moléculaire théorique pour $C_{26}H_{20}N_2S$:	392,3	

Jamieson, ainsi que Raffo et Rossi (*loc. cit.*) indiquent pour le corps obtenu par eux un point de fusion de 202-204°. Cette différence doit provenir de ce que nous avons un corps plus pur; en effet la benzoylthiobenzanilide que nous avons aussi préparée présente le même point de fusion que celui indiqué par Jamieson, la différence des points de fusion ne provient donc pas d'une différence d'indication des thermomètres.

Réactions du sulfure de benzanilide:

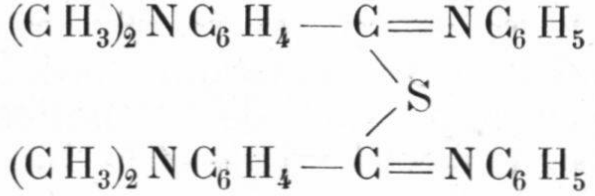
Cet iminosulfure est soluble dans SO_4H_2 conc. avec coloration jaune-orange et reprécipité par l'eau sans modification. En chauffant cette solution elle devient plus foncée, puis se décolore, puis charbonne.

Un courant d'acide chlorhydrique sec dans une solution de ce corps dans l'éther absolu donne une solution orange; en continuant à faire passer l'acide chlorhydrique il y a décomposition. En reprenant par NaOH on obtient un mélange d'anilide et de thioanilide.

En ajoutant à 1,5 g. d'iminosulfure finement pulvérisé 2 cm³ d'une solution 2. n. d'acide chlorhydrique dans l'éther absolu, l'iminosulfure passe en solution avec coloration orange. Par évaporation de cette solution dans le vide, il reste une masse amorphe rouge. De ce corps pesé 0,4468 g. Traité par la potasse alcoolique titrée et neutralisé l'excès de potasse par ClH n/10. Employé 2,45 cm³ KOH n/1 et 14,45 cm³ ClH n/10. 10,05 cm³ de KOH ont été neutralisés par ClH lié à l'iminosulfure, soit 8,20 % ClH. Or, % ClH calculé pour $C_{26}H_{20}N_2S$, ClH: 8,53.

Le corps rouge contient donc une molécule d'acide chlorhydrique pour une d'iminosulfure.

Sulfure de p-diméthylaminobenzanilide.



L'action du pentachlorure de phosphore sur la p-diméthylaminobenzanilide donne le chlorhydrate de l'iminochlorure. J'ai obtenu l'iminosulfure par l'action de ce chlorhydrate sur le sulfure de potassium préparé par un courant d'SH_2 dans la quantité voulue d'une solution de potasse alcoolique 2,5. n. Versé goutte à goutte la solution chloroformique du chlorhydrate de l'iminochlorure dans la solution alcoolique du sulfure de potassium. Evaporé $CHCl_3$ et l'alcool dans le vide. Cristallisé dans le benzène. Une partie est plus soluble que l'autre. La partie la moins soluble se trouve être l'anilide, la plus soluble l'iminosulfure. Recristallisé cette dernière dans l'éther acétique ou le benzène. De l'éther acétique cristallisent de gros prismes jaunes fondant à 155-156°, du benzène des aiguilles jaune clair f. 155-156°.

Analyse élémentaire:

subst. pesée	CO_2	H_2O	% C	% H
0,1864	0,5135	0,1066	75,15	6,40
0,2013	0,5557	0,1128	75,31	6,27
	calculé pour $C_{30}H_{30}N_4S$:		75,27	6,32

Dosage du S d'après Carius:

subst. pesée	SO_4Ba	% S
0,1582	0,0758	6,58
0,1103	0,0521	6,49
calculé pour $C_{30}H_{30}N_4S$:		6,69

Par l'action de la potasse alcoolique (sol. 2,5. n) en quantité équimoléculaire sur la thiodiméthyl-p-aminobenzanilide, il y a aussi formation de cet iminosulfure. Sur 2 molécules de thioanilide une molécule d'SH_2 est enlevée par la potasse, élimination d'hydrogène sulfuré analogue à celle observée par

Raffo et Rossi (*loc. cit.*) dans leur préparation de la thiodiacyldibenzanilide en chauffant la thiobenzanilide pendant plusieurs jours dans la pyridine.

Enfin j'ai abandonné pendant plusieurs jours une solution chloroformique de chlorhydrate de l'iminochlorure et de thioanilide à la température ord. En examinant le produit laissé par évaporation de la solution j'ai retrouvé après traitement par l'alcool l'anilide et la thioanilide.

Action de l'acide chlorhydrique sur cet iminosulfure :

A 1 g. de sulfure de p-diméthylaminobenzanilide finement pulvérisée, ajouté 4 cm³ d'une solution 2. n. de Cl H dans l'éther absolu et agité de temps en temps. Peu à peu la poudre devient légèrement plus claire. Au bout de 12 ou 24 h. filtré et lavé à l'éther. Cette poudre jaune clair est le chlorhydrate de l'iminosulfure avec 2 molécules de Cl H pour une d'iminosulfure.

A 0,5274 g. de cette substance ajouté 2,45 cm³ K O H alc. n. puis de l'eau, filtré et lavé. Le précipité a le point de fusion de l'iminosulfure 155-156°, il n'y a pas eu décomposition. Titré l'excès de K O H par Cl H n/10, employé 6,00 cm³. 18,50 cm³ ont donc été neutralisés par Cl H lié à l'iminosulfure, soit % Cl H déduit : 12,80.

Or $C_{30} H_{30} N_4 S$, Cl H contient 7,08 % Cl H.
$C_{30} H_{30} N_4 S$, 2 Cl H contient 13,23 % Cl H.

Par conséquent la substance jaune obtenue est le chlorhydrate de l'iminosulfure, contenant 2 molécules de Cl H pour une d'iminosulfure.

En faisant agir à froid ou à chaud un excès de Cl H en solution éthérée sur l'iminosulfure, je n'ai obtenu que le même chlorhydrate.

Ce chlorhydrate est partiellement dissocié par l'eau ; il se dissout par contre dans l'eau additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique. Il fond à env. 175-176° avec décomposition en donnant une substance rouge dont j'ai retiré un peu de thioanilide en la traitant par Na O H aq.

Dans l'ac. sulfurique concentré cet iminosulfure se dissout en donnant une solution jaune pâle. Il n'est pas précipité en ajoutant de l'eau, par contre en neutralisant la solution diluée avec Na O H, l'iminosulfure se précipite.

Sulfure d'α-benznaphtalide

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C=NC_{10}H_7\alpha \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad \diagdown S \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad \diagup \\ C_6H_5-C=NC_{10}H_7\alpha \end{array}$$

et *thiobenzoyl-benzényl-α-dinaphtylamidine.*

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C=NC_{10}H_7\alpha \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad \diagup NC_{10}H_7\alpha \\ C_6H_5-C=S \end{array}$$

I. Iminochlorure d'α-benznaphtalide sur l'α-thiobenznaphtalide.

1) En solution dans $CHCl_3$, en quantités équimoléculaires. (La thionaphtalide est très peu soluble dans l'éther.) Donne immédiatement une solution rouge. Evaporé tout de suite le dissolvant dans le vide ou abandonné pendant un ou deux jours, ou même chauffé au b.-m. avec réfrigérant ascendant 5 ou 6 h., puis évaporé le dissolvant dans le vide ou au b.-m. ; il reste une masse jaune qui, recristallisée dans l'alcool ordinaire ou l'éther acétique, donne de la naphtalide et de la thionaphtalide.

2) Fondu ensemble en quantités équimoléculaires, en évitant l'humidité, dans un bain d'ac. sulfurique (f. 120-125°). Donne une masse rouge. Recristallisée immédiatement on obtient de la naphtalide et de la thionaphtalide ; maintenu à cette température pendant 5 min., $^1/_4$ d'h., 1 h. ou à température plus élevée, repris par l'alcool ou le benzène. Donne dans tous ces cas un mélange de naphtalide et de thionaphtalide. N'agit donc pas dans ces conditions.

L'iminochlorure lui-même agit sur la pyridine et sur la quinoléine anhydres — en diluant avec de l'eau on n'obtient pas de naphtalide — de sorte qu'il est impossible d'examiner l'action de l'iminochlorure de benznaphtalide sur la thionaphtalide en présence de ces bases tertiaires qui auraient l'avantage d'éliminer l'ac. chlorhydrique au fur et à mesure de sa formation.

II. Iminochlorure d'α-benznaphtalide sur le sel de potassium de l'α-thiobenznaphtalide.

Laissé couler goutte à goutte une solution chloroformique de l'iminochlorure d'α-benznaphtalide dans une solution d'α-thiobenznaphtalide dans la potasse alcoolique double normale en agitant dans l'eau froide — il faut éviter toute élévation de température. — Filtré, dilué la solution filtrée avec un

volume égal d'alcool. Il se sépare un corps jaune en poudre cristalline, quelquefois seulement au bout d'un certain temps. Filtré.

a) Solution. En diluant encore une petite portion par de l'alcool il ne se sépare rien. Distillé le dissolvant au b.-m. ou dans le vide. Il reste un mélange de naphtalide et de thionaphtalide.

b) Précipité jaune cristallin, très peu soluble dans l'alcool chaud. Recristallisé dans l'éther acétique. En opérant rapidement, et en solution pas trop concentrée, il se sépare des cristaux jaunes ; en chauffant la solution du corps jaune quelque temps et en concentrant, elle devient rouge-orange et il se sépare par refroidissement des cristaux rouge-grenat.

A partir de 10 g. d'iminochlorure et de 10 g. de thionaphtalide j'ai obtenu 3-4 g. de cette poudre jaune, le rendement est donc faible.

Le corps jaune fond à 130-131° en donnant un liquide rouge qui ne se reprend pas soit en laissant refroidir, soit en chauffant à une température plus élevée.

Le corps rouge fond à 156-157° sans décomposition.

a) Corps jaune : Analyse élémentaire :

subst. pesée	CO_2	H_2O	% C	% H
0,1574	0,4774	0,0695	82,74	4,94

Dosage du S d'après Carius :

	SO_4Ba	% S
0,1509	0,0713	6,49

N d'après Dumas :

	Vol. d'N	Temp.	b-e.	% N
0,1824	9,56 cm³	18,5°	709,9	5,73

b) Corps rouge : Analyse élémentaire :

subst. pesée	CO_2	H_2O	% C	% H
0,1321	0,4000	0,0608	82,61	5,15

Dosage du S d'après Carius :

	SO_4Ba	% S
0,1708	0,0804	6,46

N d'après Dumas :

	Vol. d'N	Temp.	b-e.	% N
0,2143	11,18	21°	706,4	5,63

Calculé pour $C_{34}H_{24}N_2S$:

% C : 82,89 . % H : 4,91 . % N : 5,69 . % S : 6,51 .

La modification jaune se transformant dans la rouge par la chaleur, ces deux substances doivent donc être des isomères. Nous en avons déterminé le poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène, poids moléculaire qui est simple pour les deux.

a) Corps jaune :

Subst. employée, g :	0,3546	0,2447
Benzène employé, G :	16,991	16,991
Abaissement observé :	0,215	0,150
Poids moléculaire déduit pour K = 50 : .	485	480
» » théorique pour $C_{34}H_{24}N_2S$:	492,4	

b) Corps rouge :

Subst. employée, g :	0,3268	0,3106
Benzène employé, G :	15,435	15,435
Abaissement observé :	0,218	0,209
Poids moléculaire déduit pour K = 50 : .	486	481
» » théorique pour $C_{34}H_{24}N_2S$:	492,4	

Le corps rouge est donc bien l'isomère du corps jaune. J'ai dit dans la partie théorique spéciale de ce travail comment il fallait envisager cette isomérie.

Action des acides chlorhydrique et sulfurique sur ces corps.

La poudre du *corps jaune* traitée par une solution d'acide chlorhydrique dans l'éther absolu, de la même manière que pour le sulfure de benzanilide, donne aussi une solution rouge-orange qui évaporée donne un corps rouge. Ce corps contient une molécule d'ac. chlorhydrique pour une d'imino-sulfure. Ce corps rouge se décompose à l'air en naphtalide et thionaphtalide.

SO_4H_2 conc. donne avec ce corps une solution rouge. En ajoutant de l'eau il se précipite un corps jaunâtre qui se trouve être un mélange de naphtalide et de thionaphtalide.

A 0,5 g. de la poudre du *corps rouge*, ajouté une quantité équimoléculaire d'une solution double normale d'acide chlorhydrique dans l'éther absolu. Abandonné ce mélange en agi-

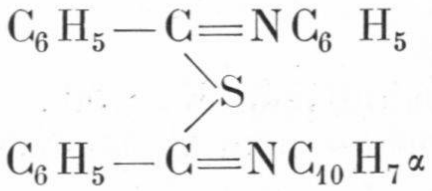
tant de temps en temps ; au bout de 10 min. déjà, la poudre rouge est remplacée par une poudre jaune ; cette poudre jaune reprise par l'alcool donne un mélange de naphtalide et de thionaphtalide.

Ce corps rouge se dissout dans SO_4H_2 conc. avec coloration rouge ; en ajoutant de l'eau il se précipite un mélange de naphtalide et de thionaphtalide.

Enfin en recristallisant le corps rouge dans un mélange d'éther acétique et d'alcool, si nous maintenons la solution pendant un certain temps à ébullition, il se sépare par refroidissement de la thionaphtalide, l'iminosulfure étant décomposé.

Nous avons donc pu transformer le corps jaune dans son isomère rouge, mais la transposition inverse ne se produit pas.

Sulfure de benzanilide et d'α-benznaptalide :



L'action de l'iminochlorure de benzanilide sur la thio-α-naphtalide elle-même, de même que celle de l'iminochlorure d'α-benznaphtalide sur la thiobenzanilide elle-même, n'ont rien donné.

Par contre en ajoutant dans les mêmes conditions que précédemment une solution chloroformique de l'iminochlorure de benzanilide à une solution de thiobenznaphtalide dans la potasse alcoolique ou une solution chloroformique de l'iminochlorure de benznaphtalide à une solution de thiobenzanilide dans la potasse alcoolique, j'ai obtenu, en opérant comme précédemment, un corps jaune, le même dans les deux cas, fondant à 176-177°.

Analyse élémentaire :

subst. pesée	CO_2	H_2O	% C	% H
0,1260	0,3753	0,0558	81,26	4,96
0,1543	0,4609	0,0666	81,49	4,83
calculé pour $C_{30}H_{22}N_2S$:			81,40	5,01

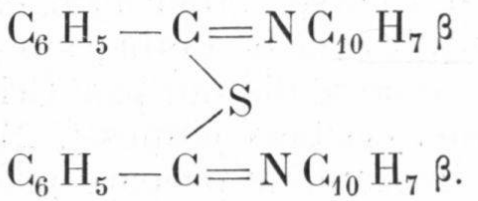
Dosage du S d'après Carius :

subst. pesée	SO_4Ba	% S
0,1957	0,1061	7,45
0,1972	0,1040	7,24
calculé pour $C_{30}H_{22}N_2S$:		7,25

L'acide chlorhydrique en solution éthérée double normale donne une solution rouge. Evaporée, elle laisse un corps rouge amorphe, qui est le chlorhydrate de l'iminosulfure avec une molécule d'acide chlorhydrique pour une d'iminosulfure. Cristallisé dans l'alcool, donne un mélange de thiobenzanilide et d'α-naphtalide; par l'action de l'acide chlorhydrique c'est donc le groupe ($=NC_6H_5$) et non ($=NC_{10}H_7$) qui change de place avec le soufre.

Avec SO_4H_2 conc. cet iminosulfure donne une solution rouge foncé. En ajoutant de l'eau, précipité jaune dont j'ai retiré essentiellement de la thiobenzanilide.

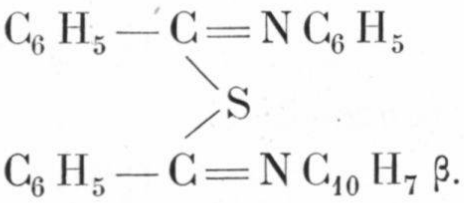
Sulfure de β-benznaphtalide.



J'ai fait un grand nombre d'essais pour chercher à préparer ce corps, en opérant comme pour les essais de préparation de l'isomère α, en variant encore davantage les conditions d'opération. Je ne suis pas arrivé à préparer ce corps, ni par l'action de l'iminochlorure de β-benznaphtalide en solution dans $CHCl_3$ ou dans CCl_4, ni en fondant ensemble l'iminochlorure et la thionaphtalide, ni même par l'action de l'iminochlorure en solution dans le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone sur le sel de potassium de la thio-β-benznaphtalide, soit en opérant en solution dans la potasse alcoolique normale, double normale, ou quatre fois normale, ou même sur le sel de potassium solide préparé par évaporation d'une solution de β-thiobenznaphtalide dans la potasse alcoolique.

Je ne sais à quoi attribuer cette différence d'action entre les dérivés α et les dérivés β. Peut-être faut-il y voir un empêchement stérique, ou simplement une plus grande instabilité de l'iminosulfure devant se former.

Sulfure de benzanilide et de β-benznaphtalide.



Je ne suis pas arrivé non plus à préparer ce corps, soit par l'action de l'iminochlorure naphtalique sur la thioanilide, ou sur son sel de potassium, soit par l'action de l'iminochlorure

de benzanilide sur la thiobenznaphtalide ou sur son sel de potassium, en variant les conditions d'action comme pour les iminosulfures précédents.

Action du chlorure de thiobenzoyle sur les amidines.

I. Chlorure de thiobenzoyle sur la diphénylbenzénylamidine.

a) Opéré en chauffant. Ajouté 1 g. de chlorure de thiobenzoyle à une solution dans $CHCl_3$ de 2 g. de diphénylbenzénylamidine. Chauffé à l'ébullition, puis abandonné pendant 24 h. Chassé l'éther au b.-m. Il reste un produit blanc jaunâtre. Extrait avec de l'éther sur de la soude caustique aq. Une partie jaune ne se dissout pas. Cristallisé cette partie dans l'éther acétique, cristaux jaunes f. 211-212°. Le mélange avec le sulfure de benzanilide préparé précédemment f. 211-212°.

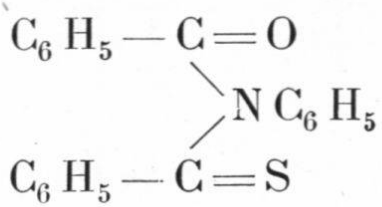
b) Opéré à froid. Ajouté 1 g. de chlorure de thiobenzoyle à 2 g. de diphénylbenzénylamidine en solution dans le tétrachlorure de carbone. Abandonné pendant 2 h. Evaporé CCl_4 dans le vide, masse grisâtre. Traité avec de la soude caustique aq. et extrait avec de l'éther. Reste un produit jaune. Cristallisé dans l'éther acétique, cristaux jaunes f. 211-212°. Mélange avec corps précédent f. 211-212°.

Dans ces deux opérations nous avons donc obtenu le même corps. C'est le sulfure de benzanilide identique à celui obtenu par l'action de l'iminochlorure de benzanilide sur le sel de potassium de la thiobenzanilide; il est jaune et doit donc avoir la constitution avec le soufre lié à deux atomes de carbone différents; il doit y avoir eu transposition comme nous l'indiquons dans la partie théorique de ce travail.

II. Action du chlorure de thiobenzoyle sur les amidines α- et β-dibenzénylnaphtyliques.

J'ai fait les mêmes essais avec ces deux amidines. Des produits de réaction je n'ai pu retirer que les amidines et des chlorures de soufre. Je n'ai pas obtenu d'iminosulfure.

Benzoylthiobenzanilide.



J'ai préparé ce corps comme Jamieson Am. soc. **26** 177 (1906) par l'action du chlorure de benzoyle sur le sel de potassium de la thiobenzanilide.

Versé goutte à goutte une solution de 2,8 g. de chlorure de benzoyle dans 80 cm³ de chloroforme dans une solution de thiobenzanilide dans la potasse alcoolique 1,7 normale, en agitant dans l'eau à la température ordinaire. Donne une solution rouge. Filtré.

Il reste sur le filtre un précipité blanc de chlorure de potassium.

Solution. Ajouté de l'alcool: précipité rouge. Cristallisé dans l'éther acétique; prismes rouges. F. 108-109°.

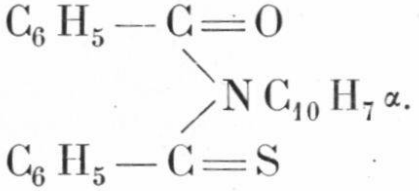
Dosage du S d'après Carius:

subst. pesée	SO_4Ba	% S
0,2067	0,1479	9,83
0,2113	0,1542	10,02
calculé pour $C_{20}H_{15}ONS$:		10,10

L'acide chlorhydrique à froid décompose ce corps en thioanilide et anilide.

Dans l'acide sulfurique conc. ce corps se dissout en une solution jaune pâle qui, diluée avec de l'eau, donne un mélange d'anilide et de thioanilide.

Benzoyl-α-thiobenznaphtalide.



I. Chlorure de benzoyle sur l'α-thiobenznaphtalide.

a) En chauffant. Ajouté à 2,5 g. d'α-thiobenznaphtalide, finement pulvérisée, 1,4 g. de chlorure de benzoyle. Abandonné pendant 24 h. La masse est restée jaune. Chauffée au bain d'acide sulfurique à 110°, la masse devient rougeâtre. Filtré, lavé à l'éther. Broyé la poudre avec NaOH aq. diluée, reste rougeâtre. Cristallisé dans l'éther acétique, cristaux jaunes d'α-thiobenznaphtalide. Le chlorure de benzoyle n'a pas agi dans ces conditions.

b) A froid. Opéré avec les mêmes quantités. Abandonné pendant 6 jours. Ajouté de l'éther absolu. Filtré. La poudre qui était restée jaune présente le même point de fusion que l'α-thiobenznaphtalide, de même que son mélange avec l'α-thiobenznaphtalide. N'a donc pas non plus réagi dans ces conditions.

II. Chlorure de benzoyle sur le sel de potassium de l'α-thiobenznaphtalide.

Versé une solution de 2,8 g. de chlorure de benzoyle dans 30 cm³ $CHCl_3$, dans une solution de 5,2 g. d'α-thiobenznaphtalide dans la potasse alcoolique en agitant dans l'eau à la température ordinaire. Il se précipite un corps rouge-orange, la solution est rouge. Filtré. Solution: Ajouté de l'alcool. Formation de cristaux rouges f. 145-146°.

Précipité: Cristallisé dans l'éther acétique. Donne cristaux rouges f. 145-146°.

Analyse élémentaire:

subst. pesée	CO_2	H_2O	% C	% H
0,2069	0,5943	0,0852	78,33	4,61
0,1986	0,5714	0,0809	78,49	4,56
calculé pour $C_{24}H_{17}ONS$:			78,44	4,66

Dosage du S d'après Carius:

subst. pesée	SO_4Ba	% S
0,2124	0,1337	8,65
0,2005	0,1292	8,87
calculé pour $C_{24}H_{17}ONS$:		8,73

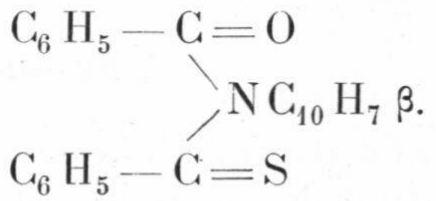
Action de l'acide chlorhydrique:

A 1 g. de cette benzoyl-thiobenznaphtalide ajouté 1,5 cm³ d'une solution double normale de ClH dans l'éther absolu. Au bout d'un certain temps la poudre rouge devient jaune. Filtré, lavé à l'éther. f. 149-150°. Mélange avec l'α-thionaphtalide f. 149-150°. La solution a une forte odeur de chlorure de benzoyle. Le corps rouge a donc donné de la thionaphtalide et du chlorure de benzoyle sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

La benzoyl-α-thiobenznaphtalide est aussi décomposée à froid par une solution de potasse alcoolique env. 2. n. en donnant de la thionaphtalide.

Avec SO_4H_2 conc. donne une solution rouge qui diluée avec de l'eau donne essentiellement de la thionaphtalide.

Benzoyl-β-thiobenznaphtalide.



Le chlorure de benzoyle n'agit pas non plus sur la β-thiobenznaphtalide, ni à chaud ni à froid.

Par contre en faisant agir le chlorure de benzoyle sur le sel de potassium de la β-thionaphtalide, de même que pour le dérivé α, j'ai obtenu un corps rouge-grenat fondant à 129-130° en un liquide rouge foncé.

Analyse élémentaire :

subst. pesée	CO_2	H_2O	% C	% H
0,2102	0,6032	0,0853	78,29	4,54
0,1969	0,5638	0,0792	78,14	4,66
calculé pour $C_{24}H_{17}ONS$:			78,44	4,66

Dosage du S d'après Carius :

subst. pesée	SO_4Ba	% S
0,1967	0,1249	8,72
0,2134	0,1321	8,50
calculé pour $C_{24}H_{17}ONS$:		8,73

L'acide chlorhydrique à froid dans les mêmes conditions que pour le dérivé α, ainsi que la potasse alcoolique, décomposent ce corps en donnant essentiellement de la β-thiobenznaphtalide comme pour le dérivé α. L'acide sulfurique conc. dissout ce corps en une solution rouge qui diluée donne essentiellement de la β-thiobenznaphtalide.

Nous avons indiqué dans la partie théorique spéciale de notre travail comment nous envisageons la constitution de ces corps.

Résumé et conclusions.

Les quelques iminomonosulfures complètement substitués dérivant des thiamides des acides monobasiques que j'ai obtenus et étudiés, m'ont permis d'éclaircir la constitution des autres dérivés déjà connus de ce groupe d'iminomonosulfures.

Par l'étude de ces substances, j'ai été amené à examiner les nombreux produits déjà étudiés de cette classe de corps. Ces corps, caractérisés par le phénomène de transposition ou d'isomérie que permet le changement de place de l'atome de soufre, je les ai groupés sous le nom d'*iminomonosulfures*, en montrant qu'ils peuvent être classés en les faisant dériver des cinq classes principales de thiamides.

J'ai indiqué les lois déjà établies concernant la transposition de ces corps. Chez certains de ces dérivés, j'ai constaté que la transposition a lieu déjà à froid et très rapidement, un seul des isomères étant stable ; dans un cas seulement les deux isomères sont stables à la température ordinaire.

Par l'étude de l'action de l'acide chlorhydrique sur les iminomonosulfures, et par la comparaison de ce qui se passe dans les autres groupes de cette classe de corps, j'ai été amené à l'hypothèse que, lorsqu'il y a transposition sous l'influence de cet acide, celui-ci se fixe sur l'atome de soufre de l'iminosulfure. Il se forme ainsi des produits à caractère basique, caractère basique provoqué par la quadrivalence du soufre — composés sulfonium. — Le changement des valences ainsi produit provoquerait le changement de place des groupes dans la molécule.

Il resterait à interpréter le cas du monothiourazol, chez lequel la transposition de l'un des isomères dans l'autre a lieu sous l'influence d'un alcali ; il faudrait savoir en outre si la chaleur seule ne produit pas la transposition.

Enfin j'ai montré que les différences de coloration observées, aussi bien chez les iminosulfures étudiés que chez leurs sels, sont dûs à une différence de constitution. La relation entre la constitution et l'absorption de la lumière pourrait, me semble-t-il, être vérifiée chez les autres iminosulfures par l'étude des spectres d'absorption.