

Sur quelques dérivés sulfurés de l'acide carbamique

Autor(en): **Billeter, O.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **16 (1886-1888)**

PDF erstellt am: **22.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-88252>

Nutzungsbedingungen

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

Haftungsausschluss

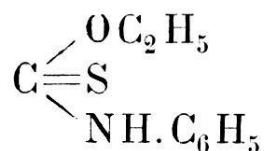
Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

SUR

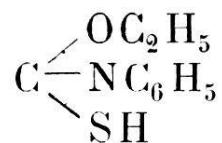
QUELQUES DÉRIVÉS SULFURÉS DE L'ACIDE CARBAMIQUE

PAR M. LE D^r O. BILLETTER

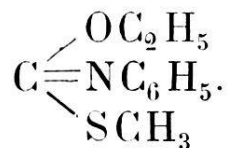
La constitution de la phénylthiuréthane de Hoffmann, du produit de l'union du phénylsénévol avec l'alcool éthylique, est généralement représentée par la formule



Cependant, Liebermann a démontré (*Liebig's Annalen* 207, 145) que, dans les dérivés de substitution éthylique et méthylique de ce corps, le radical alcoolique qui entre se fixe au soufre et non à l'azote et qu'ils se déduisent par conséquent d'une combinaison de la formule



qui est l'éther éthylique de l'acide phénylimidothio-carbonique. La constitution du dérivé méthylique, par exemple, est exprimée par

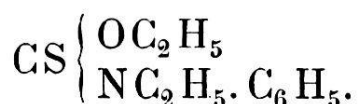


La question de savoir si telle est réellement la constitution de la soi-disant phénylthiuréthane ou s'il ne se produit pas plutôt une décomposition intramoléculaire au moment de sa réaction avec la potasse et un iodure alkylique, est encore en suspens. De toute manière il devait être intéressant, pour cette question, de connaître, si possible, les isomères de ces éthers, soit les dérivés alkyliques de la vraie phénylthiuréthane, et de corroborer les conclusions de Liebermann par la comparaison des propriétés des isomères.

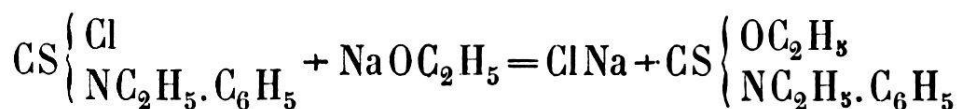
J'espérais atteindre ce but au moyen des chlorures thiocarbamiques secondaires que j'ai fait connaître récemment, en introduisant à la place du chlore un reste oxalkyle, $(C_2H_5O)'$, par exemple.

Tandis que l'alcool agit sur les chlorures thiocarbamiques secondaires dans un sens assez inattendu (voir séance du 24 février), on parvient facilement au résultat désiré en faisant intervenir un alcoolate alcalin.

Ethylphénylthiuréthane,



Ce corps prend naissance d'une manière très nette en faisant digérer pendant 20 heures au bain-marie du chlorure éthylphénylthiocarbamique en solution étherée avec un excès d'éthylate de sodium, conformément à l'équation suivante :

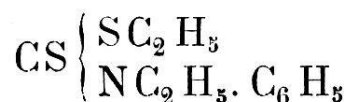


Le résidu d'évaporation de la solution étherée, distillée une fois dans le vide, représente la combinaison cherchée à l'état de pureté à peu près parfaite. Celle-ci est à l'état d'un liquide incolore et inodore, bouillant à 143°,6 sous une pression de 12^{mm} et ayant à 15° une densité de 1,066. Le liquide se prend par le refroidissement, plus facilement après avoir été traité avec de l'acide chlorhydrique concentré, en une masse cristalline dont le point de fusion est à 18°.

Le nouveau corps se distingue d'une manière frappante de son isomère de Liebermann. Tandis que celui-ci, corps solide, fusible à + 31°, se décompose instantanément lorsqu'on le chauffe avec l'acide chlorhydrique concentré, en aniline, mercaptan, alcool et acide carbonique, la combinaison nouvelle supporte une ébullition prolongée avec le même réactif sans aucune altération. Ce traitement constitue même un excellent moyen pour la purifier. Une décomposition n'a été obtenue qu'après un échauffement avec l'acide pendant 9 heures, à 150°, en tube scellé. On constata facilement, comme produits de la réaction, de l'acide carbonique, de l'hydrogène sulfuré et de l'éthylaniline.

L'acide sulfurique à 20 0/0, employé dans les mêmes conditions, est sans effet.

Ethylphényldithiuréthane,

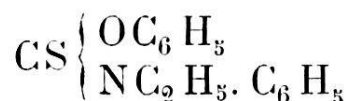


s'obtient très facilement en substituant, dans la synthèse ci-dessus, le mercaptide de sodium à l'éthylate. Ce corps a déjà été décrit par Bernthsen et Fries (Berliner Berichte XV, 568). Il cristallise par l'évapo-

ration de sa solution étherée en prismes transparents et bien développés. Point de fusion 66°,4 (68°,4 d'après B. et F.)

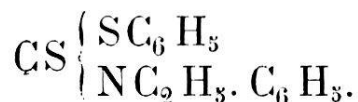
Les phénols et les thiophénols agissent directement sur les chlorures thiocarbamiques secondaires dans le sens des deux synthèses précédentes.

Ethylphénylthiocarbamate de phényle,



prend naissance en chauffant les ingrédients à 90° et finalement jusqu'à 150°, se purifie par des traitements successifs à l'éther éthylique et à l'éther de pétrole, enfin par recristallisation dans l'alcool. Aiguilles plates, incolores, très solubles dans l'alcool et l'éther, beaucoup moins dans l'éther de pétrole. Point de fusion 69°,2.

Ethylphényldithiocarbamate de phényle,



La double décomposition entre le thiophénol et le chlorure s'accomplit rapidement déjà au bain-marie. Une seule cristallisation dans l'alcool suffit pour obtenir le nouveau corps à l'état de pureté parfaite. Petits prismes inodores, jaunissant à la lumière; solubles dans 200 parties d'alcool absolu à froid, dans 9 parties d'alcool bouillant, très peu solubles dans l'éther. Point de fusion 127°,8.

