

# Sur quelques dérivés de la thiocarbamide

Autor(en): **Billeter, O. / Stroil, Al.**

Objektyp: **Article**

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

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

PDF erstellt am: **16.05.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-88249>

## **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 DE LA THIOCARBAMIDE

PAR MM. O. BILLETER ET AL. STROHL <sup>1</sup>

Communication faite par M. Billeter, dans la séance du 9 Juin 1887.

---

Dans une précédente séance, j'ai communiqué à la Société les premiers résultats d'un travail sur l'action du thiophosgène (chlorure de thiocarbonyle  $\text{CSCl}_2$ ) sur les amines secondaires. Comme premiers produits de cette action, nous avons vu se former les chlorures thiocarbamiques disubstitués de la formule générale



Il était à prévoir que ces corps, grâce à l'atome de chlore qu'ils contiennent encore, réagiraient de nouveau sur les amines primaires et secondaires.

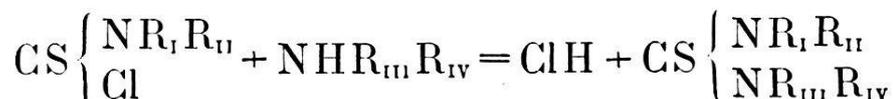
M. Al. Strohl a entrepris l'étude de ces réactions dont nous communiquons ici succinctement les résultats.

### I. Thiocarbamides tétrasubstituées.

En agissant sur une molécule d'une amine secondaire, nos chlorures thiocarbamiques donnent nais-

<sup>1</sup> Les détails se trouvent consignés dans la thèse inaugurale que M. Strohl a présentée à l'Université de Berne. Une notice a également paru dans les *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XXI, 102.

sance à des thiocarbamides tétrasubstituées, en vertu de l'équation générale que voici :



Il suffit de chauffer les ingrédients au bain-marie, en employant deux molécules de la base, dont la seconde servira à fixer l'acide chlorhydrique formé pendant la réaction; de séparer, au moyen de l'eau, le chlorhydrate ainsi engendré, enfin de purifier la thiocarbamide par recristallisation dans l'alcool.

Toutes les combinaisons obtenues de cette façon cristallisent dans l'alcool à l'état de prismes très bien développés. Elles sont solubles dans l'alcool, l'éther de pétrole, le chloroforme, l'acide acétique glacial, ainsi que dans l'acide chlorhydrique concentré. Par contre, elle sont entièrement insolubles dans les alcalis, comme il a déjà été indiqué pour la tétraphénylthiocarbamide, le premier représentant de cette catégorie obtenu par MM. Bernthsen et Frieese, en 1882, par l'action du sulfure de carbone sur la tétraphénylguanidine (*Berliner Berichte*, XV, 1530).

M. Strohl a préparé les combinaisons suivantes :

Diméthyl-diphénylthiocarbamide,  $\text{CS}(\text{NCH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ ;  
point de fusion, 72<sup>o</sup>,5.

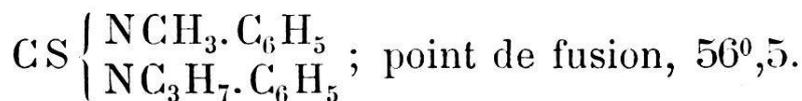
Diéthyl-diphénylthiocarbamide,  $\text{CS}(\text{NC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ ;  
point de fusion, 75<sup>o</sup>,5.

Méthyléthyl-diphénylthiocarbamide,

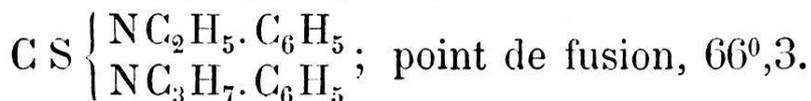
$\text{CS} \begin{cases} \text{NCH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$  ; point de fusion, 49<sup>o</sup>,5.

Dipropyldiphénylthiocarbamide,  $\text{CS}(\text{NC}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ ;  
point de fusion, 103<sup>o</sup>,5.

Méthylpropyldiphénylthiocarbamide,



Ethylpropyldiphénylthiocarbamide,



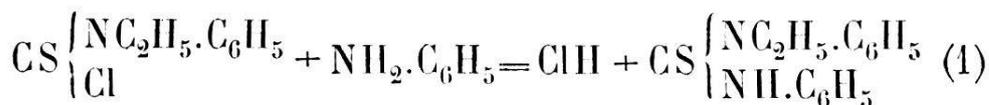
Le chlorure propylphénylthiocarbamique,



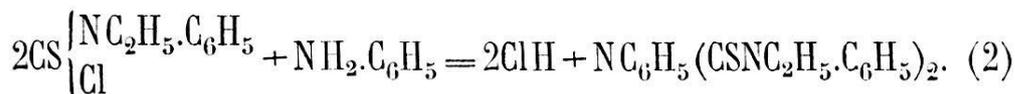
qui a servi à la préparation des trois dernières combinaisons, est à l'état de gros prismes incolores, fusibles à 36°.

## II. Action des chlorures thiocarbamiques bisubstitués sur les amines primaires.

Deux cas étaient à prévoir, suivant qu'un seul des deux atomes d'hydrogène disponibles de l'amine ou tous les deux seraient mis à contribution. Dans le premier cas, il devait se former des thiocarbamides trisubstituées, par exemple :



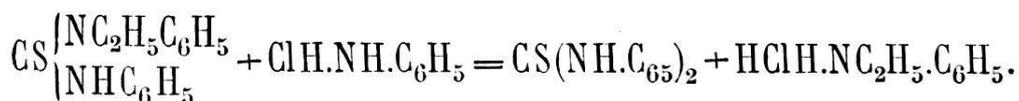
Dans le second cas, on devait s'attendre à la formation de dithiobiurets pentasubstitués :



1. En mélangeant une molécule de chlorure éthylphénylthiocarbamique avec deux molécules d'aniline (l'une de ces dernières pour fixer l'acide chlorhydrique),

il se produit, en effet, une réaction dans le sens de la première équation. Le mélange se liquéfie d'abord avec abaissement de la température, puis la température monte et, à un moment donné, toute la masse se prend. Si on arrête la réaction à ce point, en refroidissant, au moyen de la glace, on constate aisément que le produit se compose essentiellement de chlorhydrate d'aniline et d'éthyldiphénylthiocarbamide. Le premier se dissout dans l'eau, la seconde peut facilement être séparée d'une petite quantité d'un produit secondaire par recristallisation dans de l'alcool. Ce corps a déjà été obtenu par Gebhardt (*Berliner Berichte* XVII, 2090), par l'union du phénylsénévol avec l'éthylaniline.

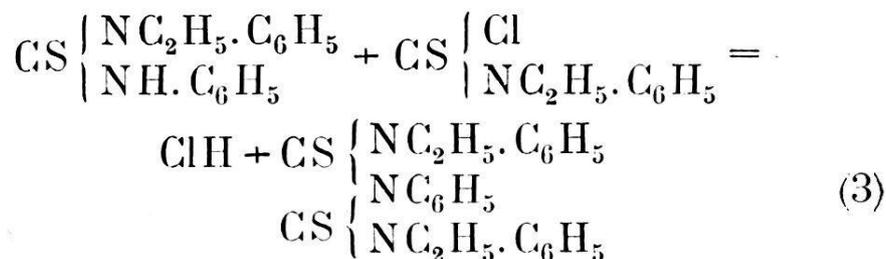
Si, au lieu d'interrompre la réaction au moment indiqué, on la laisse s'accomplir librement, il se produit une élévation de température considérable (jusqu'à 140°), la masse se liquéfie de nouveau, pour se prendre définitivement après quelques heures d'échauffement au bain-marie. Elle se compose principalement à ce moment de thiocarbanilide et de chlorhydrate d'éthylaniline. Nous avons, en effet, constaté que la thiurée tertiaire se décompose avec le chlorhydrate d'aniline au bain-marie, conformément à l'équation suivante :



Une explication entièrement satisfaisante de ce curieux phénomène reste encore à donner.

2. La réaction exprimée par l'équation (2) ci-dessus, doit être envisagée comme se faisant en deux phases, dont la première consiste dans la formation

de la thiurée tertiaire (1), tandis que la seconde s'accomplit entre celle-ci et une deuxième molécule de chlorure thiocarbamique, en conformité de l'exemple représenté dans l'équation suivante :



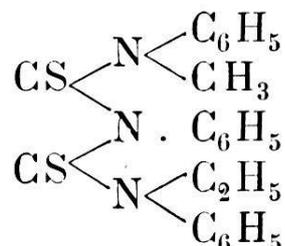
On obtient en effet des corps correspondant à la formule empirique générale  $\text{C}_2\text{S}_2\text{N}_3\text{R}_5$  lorsqu'on chauffe au bain-marie une thiurée tertiaire avec l'un de nos chlorures thiocarbamiques (en ajoutant une base tertiaire pour fixer l'acide).

Ces dithiobiurets pentasubstitués cristallisent tous à l'état de petits prismes ou d'aiguilles d'un jaune-citron plus ou moins vif, très peu solubles dans l'alcool froid, plus ou moins solubles dans l'alcool bouillant.

Cependant leur constitution n'est pas celle qui paraîtrait devoir leur être attribuée si leur formation correspondait réellement à la conception exprimée dans les équations (2) et (3).

En effet, si on laisse s'accomplir le processus en deux phases distinctes et qu'on fasse intervenir successivement deux chlorures thiocarbamiques différents, le même produit devrait prendre naissance, quel que soit l'ordre dans lequel les deux chlorures seront entrés dans la réaction. Autrement dit, le corps qui résulte de l'action du chlorure *méthylphénylthiocarbamique* sur l'*éthylthiocarbanilide* devrait être identique avec celui qui est engendré par la réaction entre

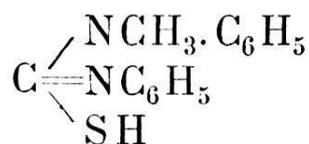
le chlorure *éthyl*phénylthiocarbamique et la thiurée *méthyl*ique. Les deux auraient la formule de constitution suivante :



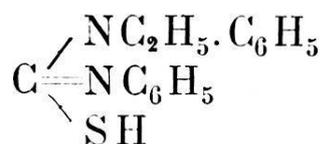
Or, en réalité, on obtient toujours dans un cas semblable *deux combinaisons différentes*. Il est vrai que la différence se borne chaque fois à un écart d'environ 1° dans le point de fusion; cependant, comme rien n'a été négligé pour s'assurer de la parfaite pureté de ces corps (ce qui d'ailleurs n'offre aucune difficulté), nous pouvons affirmer que la différence signalée est réelle. Voici du reste l'interprétation, très plausible, de ce phénomène :

On sait que les thiurées incomplètement substituées, ainsi que les thiamides en général, se comportent dans bien des réactions comme si un atome d'hydrogène était fixé au soufre. Les méthyl- et éthylthiocarbanilides auraient donc, au moins par rapport à leurs dérivés, les formules de constitution suivantes :

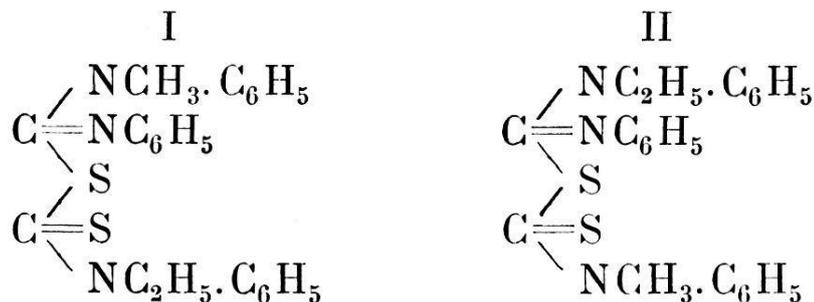
Méthylthiocarbanilide



Ethylthiocarbanilide



Il s'en déduirait, pour leurs produits de décomposition avec les chlorures éthyl- resp. méthylthiocarbamique, les groupements atomiques que voici :



On remarque sans peine que les deux formules ne sont pas identiques; mais on conçoit de même que la différence qui en résulte pour les propriétés des deux corps ne saurait être considérable. Nous espérons pouvoir apporter, par des recherches ultérieures, des preuves plus directes pour la formule de constitution générale que nous attribuons à ces corps.

Les représentants suivants ont été préparés :

Diméthyltriphényldithiobiuret,  $\text{C}_2\text{S}_2\text{N}_3(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ;  
point de fusion,  $202^{\circ},5$ .

Diéthyltriphényldithiobiuret,  $\text{C}_2\text{S}_2\text{N}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ;  
point de fusion,  $158^{\circ}$ .

Méthyléthyltriphényldithiobiuret,  
 $\text{C}_2\text{S}_2\text{N}_3\text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ;  
a) point de fusion,  $157^{\circ},5$ ; b) point de fusion,  $156^{\circ},5$ .

Dipropyltriphényldithiobiuret,  $\text{C}_2\text{S}_2\text{N}_3(\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ;  
point de fusion,  $153^{\circ},7$ .

Méthylpropyltriphényldithiobiuret,  
 $\text{C}_2\text{S}_2\text{N}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ;  
a) point de fusion,  $110^{\circ}$ ; b) point de fusion,  $111^{\circ}$ .

Ethylpropyltriphényldithiobiuret,  
 $\text{C}_2\text{S}_2\text{N}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ;  
a) point de fusion,  $165^{\circ},8$ ; b) point de fusion,  $165^{\circ}$ .