Zeitschrift: Bulletin de la Société des Sciences Naturelles de Neuchâtel
Herausgeber: Société des Sciences Naturelles de Neuchâtel
Band: 16 (1886-1888)

Artikel: Sur quelques dérivés sulfurés de l'acide carbamique
Autor: Billeter, O.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-88252

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: 21.07.2025

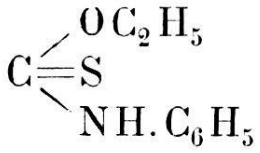
ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

SUR

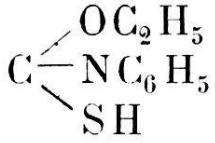
QUELQUES DÉRIVÉS SULFURÉS DE L'ACIDE CARBAMIQUE

PAR M. LE Dr O. BILLETER

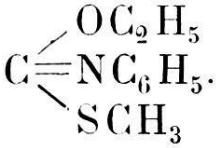
La constitution de la phénylthiuréthane de Hofmann, du produit de l'union du phénylsénévol avec l'alcool éthylique, est généralement représentée par la formule



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 phénylimidothiocarbonique. 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,

$$CS\begin{cases} OC_2H_5 \\ NC_2H_5.C_6H_5. \end{cases}$$

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

$$CS\begin{cases} Cl \\ NC_2H_5.C_6H_5 \end{cases} + NaOC_2H_5 = ClNa + CS\begin{cases} OC_2H_5 \\ NC_2H_5.C_6H_5 \end{cases}$$

Le résidu d'évaporation de la solution éthérée, 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,

$$CS\begin{cases} S\,C_2\,H_5 \\ N\,C_2\,H_5 . C_6\,H_5 \end{cases}$$

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 Friese (*Berliner Berichte* XV, 568). Il cristallise par l'évapo-

ration de sa solution éthérée 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,

$$CS\begin{cases} OC_6H_5 \\ NC_2H_5.C_6H_5 \end{cases}$$

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,

$$CS\begin{cases} SC_6H_5 \\ NC_2H_5.C_6H_5. \end{cases}$$

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.