Zeitschrift: Bulletin de la Société des Sciences Naturelles de Neuchâtel

Herausgeber: Société des Sciences Naturelles de Neuchâtel

Band: 22 (1893-1894)

Artikel: De l'action des chlorures thiocarbamiques bisubstitutues sur les Thiurées tertiaires et sur la Thiocarbanilide

Autor: Rivier, Henri

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-88352

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: 20.07.2025

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

DE L'ACTION DES

CHLORURES THIOCARBAMIQUES BISUBSTITUES

sur les Thiurées tertiaires et sur la Thiocarbanilide

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CONSTITUTION DES THIURÉES

Par HENRI RIVIER

INTRODUCTION

Sur la constitution des thiamides et spécialement des thiurées.

Les thiamides sont toutes les combinaisons qui renferment le complexe $[CSNH_2]'$ et leurs dérivés de substitution. Elles sont des amides $R'CONH_2$ où l'oxygène est remplacé par du soufre.

La constitution des amides ne paraît pas douteuse. Elles se présentent, soit par leurs formations, soit par leurs réactions, comme des combinaisons du groupe NH_2 ou de ses dérivés de substitution avec des radicaux $R-C\overset{/}{=}O$. Leur formule de structure sera donc :

$$R-C\overset{/NH_2}{=}O$$

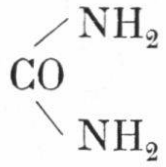
Suivant la nature de R on distingue trois classes principales :

1. *Les amides des acides monobasiques.* R est un complexe hydrocarboné (par exemple $C_n H_{2n+1}$).

Exemple : $CH_3 CO NH_2$, Acétamide.

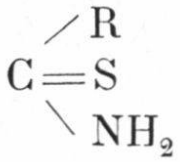
2. *Les dérivés de l'acide carbamique* (sels et éthers composés où *uréthanes*). R est OM (carbamates métalliques) ou $OC_n H_{2n+1}$ (carbamates alkyliques ou uréthanes). Exemple : $NH_2 CO OC_2H_5$, Uréthane.

3. *L'urée et ses dérivés.* R est un nouveau groupe NH_2 ou un de ses dérivés de substitution. L'urée est ainsi l'amide (ou la diamide) de l'acide carbonique.

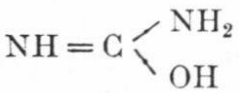


[1]

Les *thiamides* prennent naissance soit par des procédés analogues à ceux employés pour la préparation des amides en partant de composés sulfurés au lieu de composés oxygénés, soit en remplaçant dans les amides elles-mêmes l'oxygène par du soufre, au moyen du sulfure de phosphore. Ces modes de formation font envisager la constitution des thiamides comme analogue à celle des amides. Elle serait représentée par la formule dite *normale* ou *symétrique*

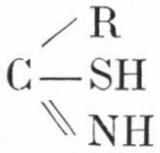


[1] Sans vouloir examiner la question de la constitution de l'urée, nous remarquerons toutefois que cette forme symétrique n'est pas universellement admise. Griess (Ber. der deutschen chem. Gesellsch., XV, 452), se prononce pour la forme asymétrique



Laar (Ber. XVIII, 653) admet pour l'urée la possibilité de deux formes tautomériques.

Par contre, les réactions des thiamides se font dans la presque totalité des cas dans un autre sens que celles des amides. Elles s'accomplissent comme si les thiamides avaient non pas la forme ci-dessus, mais la forme dite *asymétrique*



Cette anomalie dans les réactions des thiamides est connue depuis longtemps et de nombreux chimistes l'ont étudiée. Les uns adoptent pour elles la première constitution, d'autres la seconde; enfin une troisième théorie est celle de la tautomérie des thiamides. Engagé par M. le professeur Billeter à étudier aussi ce domaine, j'ai pensé qu'un exposé aussi bref et aussi complet que possible des recherches faites à ce sujet ne serait pas inutile. C'est pourquoi, avant de rendre compte de mes travaux personnels, je passerai rapidement en revue les modes de formation des thiamides, puis les réactions dans lesquelles elles agissent sous la forme asymétrique. J'exposerai ensuite les différentes théories énoncées sur cette question et les arguments mis en avant pour les appuyer. Je terminerai par l'exposé des travaux faits par M. Billeter et ses élèves et des déductions qu'on en doit tirer.

La division que nous avons établie pour les amides s'applique aussi aux thiamides.

En considérant la formule normale $R-C\begin{cases}S\\NH_2\end{cases}$ nous aurons, suivant la nature de R, les trois classes suivantes :

1. *Thiamides des acides monobasiques* (ou simplement thiamides dans le sens restreint du mot). R est un complexe hydrocarboné, p. ex. $C_n H_{2n+1}$.

Ex.: $CH_3 CS NH_2$, Thiacétamide.
$CH_3 CS NH C_6H_5$, Thiacétanilide.

2. *Dérivés des acides thiocarbamique et dithiocarbamique*[1]. R est soit OM ou OC_nH_{2n+1} (Thiocarbamates métalliques et thiocarbamates alkyliques ou *thiuréthanes*[2]), soit SM ou SC_nH_{2n+1} (dithiocarbamates métalliques et dithiocarbamates alkyliques ou *dithiuréthanes*).

Ex.: $C_6H_5 NH . CS . OC_2H_5$, Phénylthiuréthane.
$C_6H_5 NH . CS . SC_2H_5$, Phényldithiuréthane.

3. *La thiurée et ses dérivés.* R est un nouveau groupe NH_2 ou un de ses dérivés de substitution.

Ex.: $CS (NH_2)_2$, Thiurée.
$CS (NH C_6H_5)_2$, Thiocarbanilide ou Diphénylthiurée.
$CS.NH C_6H_5.NC_6H_5.CH_3$, Méthylthiocarbanilide.
$CS.N_2 (C_6H_5)_4$, Tétraphénylthiurée.

Modes de formation des Thiamides.

1. *Thiamides des acides monobasiques.* — Le *pentasulfure de phosphore* transforme les amides des acides monobasiques en thiamides. Ex.:

[1] Nous employons, comme Beilstein (Handb. 3te Aufl. I, 1537), le préfixe *thio* pour toutes les combinaisons sulfurées qui se déduisent de corps oxygénés par remplacement de l'oxygène par du soufre. Le préfixe *sulfo* est réservé aux dérivés de l'acide sulfurique.

[2] Les dérivés de l'acide carbaminthionique $NH_2CO.SR$ ne rentrent pas dans les thiamides, mais dans les amides.

$CH_3CONH_2 + P_2S_5 \longrightarrow CH_3CSNH_2$, Thiacétamide.

$CH_3CONHC_6H_5 + P_2S_5 \longrightarrow CH_3CSNHC_6H_5$, Thiacétanilide.

$CH_3CONC_6H_5.CH_3 + P_2S_5 \longrightarrow CH_3CSNC_6H_5.CH_3$, Méthylthiacétanilide.

On est tenté d'en conclure l'identité de constitution des thiamides et des amides. Or la constitution des thiamides complètement substituées est seule établie par ce fait. Comme nous le verrons plus loin, par l'action d'un halogène-alkyle sur une thiamide non substituée $RCSNH_2$ ou incomplètement substituée $RCSNHR'$, obtenue par le même procédé, il se forme non pas un homologue supérieur de constitution normale, mais un isomère de celui-ci $RC\begin{cases}SR'' \\ NH\end{cases}$ ou $RC\begin{cases}SR'' \\ NR'\end{cases}$. La thiacétanilide, par exemple, donne avec l'iodure de méthyle de la méthylisothiacétanilide $CH_3C\begin{cases}SCH_3 \\ NC_6H_5\end{cases}$, différente de son isomère, la méthylthiacétanilide obtenue par l'action du sulfure de phosphore sur la méthylacétanilide.

Il s'est donc opéré une transformation intramoléculaire. A-t-elle eu lieu lors de la formation de la thiamide ou seulement lors de celle de son dérivé alkylique? Cette question revient à celle-ci: la thiamide a-t-elle, avant sa réaction avec l'halogène-alkyle, la constitution normale ou la constitution asymétrique?

Les thiamides des acides peuvent prendre naissance par double décomposition de l'*hydrogène sulfuré* avec certains chlorures de radicaux amidés ou imidés. Exemple:

$$CH_3CCl_2.NHC_6H_5 + H_2S = 2ClH + CH_3C\begin{cases} S \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

$$CH_3C\begin{cases} Cl \\ = NC_6H_5 \end{cases} + HSH = ClH + CH_3C\begin{cases} SH \\ NC_6H_5 \end{cases}$$

Le produit de ces deux réactions est un seul et même corps, la thiacétanilide. Selon ses modes de formation, on peut donc lui appliquer soit l'une, soit l'autre de ces deux formules de constitution, qui représentent un seul et même corps. Il en est de même pour toutes les thiamides incomplètement substituées.

Il existe donc deux séries de combinaisons isomères se déduisant l'une du type $R.C\begin{cases} S \\ NH_2 \end{cases}$ (thiamides normales), l'autre du type $R.C\begin{cases} SH \\ NH \end{cases}$ (isothiamides).

Des représentants des deux séries sont connus pour les corps complètement substitués. Quant aux corps non complètement substitués, on ne connaît que des représentants de l'une des séries. Cela veut dire que seuls les termes d'une série sont stables, et que les termes de l'autre série se transforment au moment de leur formation en termes isomères de la première. Si c'est le type normal qui est stable, une combinaison de la forme asymétrique $R.C\begin{cases} SH \\ NR' \end{cases}$ se transformera d'elle-même en $R.C\begin{cases} S \\ NR'H \end{cases}$ et inversément, si c'est le type asymétrique qui est stable, une

combinaison de la forme normale $R.C\begin{cases}S\\NR'H\end{cases}$ se transformera d'elle-même en $R.C\begin{cases}SH\\NR'\end{cases}$

Ces considérations générales s'appliquent non seulement aux thiamides des acides monobasiques, mais à toutes les thiamides.

En fait de modes de formation des thiamides des acides monobasiques, il nous reste à citer :

L'addition de l'hydrogène sulfuré aux nitriles :

$$CH_3CN + H_2S = CH_3C\begin{cases}S\\NH_2\end{cases} \text{ ou } CH_3C\begin{cases}SH\\NH\end{cases}$$

Le remplacement dans les amidines du groupe $=NR$ par S. Il se fait dans certains cas au moyen de l'hydrogène sulfuré, ex. :

$$CH_3C\begin{cases}NC_2H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + H_2S = C_2H_5NH_2 + CH_3C\begin{cases}S\\NHC_6H_5\end{cases}$$

plus généralement au moyen du *sulfure de carbone*. Ex. :

$$CH_3C\begin{cases}NC_2H_5\\NHC_2H_5\end{cases} + CS_2 = C_2H_5NCS + CH_3C\begin{cases}S\\NHC_2H_5\end{cases}$$

2. *Thiuréthanes*. — Le thiuréthane s'obtient par l'action de l'ammoniaque sur les éthers de l'acide xanthogénique.

$$S{:}C\begin{cases}SC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases} + NH_3 = C_2H_5SH + S{:}C\begin{cases}NH_2\\OC_2H_5\end{cases}$$

Les thiuréthanes monosubstitués s'obtiennent par addition des alcools aux sénévols :

$$C_6H_5NCS + C_2H_5OH = C_6H_5NH.CSOC_2H_5$$

Les thiuréthanes complètement substitués de forme normale s'obtiennent par l'action des chlorures thiocarbamiques bisubstitués sur les alkylates alcalins :

$$C_6H_5.C_2H_5NCSCl + NaOC_2H_5 = ClNa + S{:}C\begin{cases} NC_6H_5.C_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}$$

3. *Dithiuréthanes.* — Le dithiuréthane se forme par addition d'hydrogène sulfuré à l'éther de l'acide thiocyanique :

$$C\begin{cases} \equiv N \\ SC_2H_5 \end{cases} + H_2S = C{:}S\begin{cases} NH_2 \\ SC_2H_5 \end{cases} \quad \text{ou } C\begin{cases} = NH \\ -SH \\ SC_2H_5 \end{cases}$$

Les dithiuréthanes monosubstitués s'obtiennent par addition des mercaptans aux sénévols :

$$C_6H_5NCS + CH_3SH = C_6H_5NH.CS.SCH_3$$

L'éthylisothiocarbanilide, traitée par le sulfure de carbone, donne le phényldithiuréthane.

$$C_6H_5NHC\begin{cases} = NC_6H_5 \\ SC_2H_5 \end{cases} + CS_2 = C_6H_5NCS + C_6H_5NHC\begin{cases} = S \\ SC_2H_5 \end{cases}$$

Les dithiuréthanes complètement substitués de forme normale s'obtiennent soit par l'action du sulfure de carbone sur les dérivés alkyliques des isothiurées tertiaires :

$$C_6H_5N{:}C\begin{cases} NC_6H_5.C_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{cases} + CS_2 = C_6H_5NCS + S{:}C\begin{cases} NC_6H_5.C_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{cases}$$

soit en traitant les chlorures thiocarbamiques bisubstitués par un mercaptide alcalin ou un mercaptan :

$$C_6H_5.C_2H_5NC\begin{cases} = S \\ Cl \end{cases} + NaSC_2H_5 = ClNa + C_6H_5.C_2H_5NC\begin{cases} = S \\ SC_2H_5 \end{cases}$$

4. *Thiurées.* — La thiurée s'obtient soit par la transformation intramoléculaire du thiocyanate d'ammonium sous l'influence de la chaleur :

$$CNSNH_4 \longrightarrow CS(NH_2)_2$$

soit par addition d'hydrogène sulfuré à la cyanamide :

$$CNNH_2 + SH_2 = CS(NH_2)_2$$

Les thiurées monosubstituées se forment soit par l'action d'un sénévol sur l'ammoniaque :

$$RNCS + NH_3 = CS\begin{cases} NH_2 \\ NHR \end{cases}$$

soit par l'action d'un thiocyanate sur une amine primaire (aromatique) :

$$CNSNH_4 + C_6H_5NH_2 = CS\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NH_2 \end{cases} + NH_3$$

Les thiurées bisubstituées asymétriques [1] (aromatiques) se préparent de même par l'action d'un thiocyanate sur une amine secondaire :

$$CNSK + C_6H_5NHCH_3, ClH = ClK + CS\begin{cases} NC_6H_5.CH_3 \\ NH_2 \end{cases}$$

Les thiurées bisubstituées symétriques s'obtiennent soit par l'action d'un sénévol sur une amine primaire,

$$RNCS + R'NH_2 = CS\begin{cases} NHR \\ NHR' \end{cases}$$

soit par l'action du sulfure de carbone ou du thiophosgène sur une amine primaire :

[1] On appelle généralement thiurées bisubstituées asymétriques celles où les deux radicaux sont fixés au même atome d'azote, et symétriques celles où ils sont fixés à deux atomes d'azote différents.

$$CS_2 + 2\,RNH_2 = SH_2 + CS\,(NHR)_2$$

L'action du thiophosgène se fait en deux phases. Dans la première, il se forme du sénévol:

$$CS\,Cl_2 + H_2\,NR = 2\,ClH + RNCS$$

Dans la seconde, le sénévol agit sur une seconde molécule de l'amine pour former la thiurée.

Les thiurées tertiaires se forment par la combinaison d'un sénévol avec une amine secondaire:

$$RNCS + R'R''NH = CS \begin{cases} NR'R'' \\ NRH \end{cases}$$

ou par l'action des chlorures thiocarbamiques bisubstitués sur les amines primaires. Exemple:

$$C_6H_5.C_2H_5\,NCS\,Cl + HNHC_6H_5 = ClH + CS \begin{cases} NC_6H_5.C_2H_5 \\ NH\,C_6H_5 \end{cases}$$

Cette réaction nous conduit, semble-t-il, sûrement à une thiurée de constitution symétrique, tandis que les modes de formation indiqués plus haut semblent devoir produire des corps à constitution asymétrique. L'identité de l'éthylthiocarbanilide résultant de la combinaison du phénylsénévol avec l'éthylaniline et de celle obtenue par l'action du chlorure éthylphénylthiocarbamique sur l'aniline nous montre que ce que nous avons dit plus haut des thiamides non complètement substituées s'applique aussi aux thiurées.

Enfin, les thiurées normales complètement substituées s'obtiennent par l'action du thiophosgène sur les amines secondaires. La réaction se fait en deux phases. Dans la première il se forme un chlorure thiocarbamique bisubstitué:

$$CSCl_2 + HNRR' = ClH + RR'NCSCl$$

Dans la seconde, le chlorure thiocarbamique agit sur une seconde molécule d'amine pour former une thiurée tétrasubstituée de constitution normale :

$$RR'NCSCl + HNRR' = ClH + CS(NRR')_2$$

Bernthsen et Friese ont obtenu la tétraphénylthiurée en faisant agir le sulfure de carbone sur la tétraphénylguanidine (Ber. XV, 1531) :

$$HN{:}C\begin{cases} N(C_6H_5)_2 \\ N(C_6H_5)_2 \end{cases} + CS_2 \longrightarrow S{:}C\begin{cases} N(C_6H_5)_2 \\ N(C_6H_5)_2 \end{cases}$$

La thiurée et les thiurées incomplètement substituées se comportent vis-à-vis des halogènes-alkyles comme les thiamides (voir plus haut). Les thiurées tétrasubstituées, les seules de la constitution desquelles nous soyons sûrs, ne peuvent donc pas être obtenues à partir d'autres thiurées. Le corps que Grodzski (Ber. XIV, 2757) a obtenu par l'action de l'iodure d'éthyle sur la triéthylthiurée n'est pas la tétraéthylthiurée, mais son isomère de la forme $C_2H_5N{:}C\begin{cases} SC_2H_5 \\ N(C_2H_5)_2 \end{cases}$ (Bernthsen, Ber. XV, 565; Bertram, Ber. XXV, 57).

Les thiamides incomplètement substituées pouvant passer, lors de leur formation, de la constitution asymétrique à la constitution normale ou vice-versa, leurs modes de formation ne nous donnent aucun éclaircissement sur leur constitution. Nous avons vu qu'on peut facilement préparer des thiamides complètement substituées de constitution normale ; mais leur constitution ne prouve rien pour les corps non substitués, puisqu'elles n'ont pas été obtenues à partir de ces derniers. Pour rechercher la constitution des

thiamides, il nous faudra donc étudier leurs réactions. Celles dont l'étude importe dans ce but sont surtout l'action des combinaisons halogénées et la formation de dérivés métalliques. Nous passerons ensuite rapidement en revue les oxydations et désulfurations, les décompositions, les transformations intramoléculaires des thiurées allyliques et enfin les condensations des thiamides. Dans tous ces cas, les thiamides réagissent presque toujours en formant des dérivés de leur forme asymétrique. Nous étudierons plus loin, à part, les cas où elles réagissent ou semblent réagir sous la forme normale.

Action des combinaisons halogénées sur les thiamides.

Les thiurées forment facilement des *produits d'addition* avec le chlore, le brome et l'iode (Claus, Ann. 179, 136; Ber. VII, 235). On n'a d'ailleurs pas étudié leur constitution. Rathke (Ber. XVII, 298) a montré que le produit d'addition que forme le chlore sur la thiurée est le chlorhydrate d'une base et doit donc être formulé CSN_2H_3, ClH.

Produits de substitution. — 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 asymétrique $RC\begin{cases}NH\\SH\end{cases}$ *par remplacement de SH par SR'.*

Nous passerons rapidement en revue les travaux qui ont établi ce fait intéressant, qui distingue complètement les thiamides des amides.

Le phosgène réagit sur la thiocarbanilide en formant une carbonylthiocarbanilide de la forme

$$C_6H_5N{:}C\begin{cases}NC_6H_5\\ S\end{cases}C{=}O$$

ce qui est prouvé par sa décomposition par la chaleur en carbodiphénylimide et oxysulfure de carbone (Will, Ber. XIV, 1486).

Le thiophosgène forme avec la thiocarbanilide le corps analogue $C_6H_5N{:}C\begin{cases}NC_6H_5\\ S\end{cases}CS$ (Freund et Wolff, Ber. XXV, 1456).

Nous étudierons plus loin l'action des α-chloraldéhydes et des α-chlorcétones sur les thiamides. Nous décrirons maintenant l'*action des chlorures, bromures et iodures alkyliques.*

a) Sur les thiamides des acides monobasiques. Wallach (Ber. XI, 1591) obtint par l'action du bromure d'éthyle et de l'iodure de méthyle sur la thiacétanilide des corps de la forme $CH_3C\begin{cases}SR\\ NC_6H_5\end{cases}$. Il en étudia les décompositions en collaboration avec Bleibtreu (Ber. XII, 1061). Les acides dilués transforment ces corps en aniline et éthers de l'acide thiacétique CH_3COSR; avec l'aniline il se forme un mercaptan et de l'éthényldiphénylamidine. L'alkyle s'est donc fixé sur le soufre. Wallach appelle ces corps méthyl- et éthylisothiacétanilide.

Bernthsen (Ann. 197, 341), étudiant l'action de l'iodure de méthyle et du bromure d'éthyle sur la phénylacétothiamide, obtint les iodhydrates d'éthers très instables dont les produits de décomposition étaient le

cyanure de benzyle et le mercaptan méthylique ou éthylique. Ces corps devaient être dès lors des *imidothiéthers* de la forme $C_6H_5 — CH_2 — C \begin{cases} NH \\ SR \end{cases}$. Le dérivé éthylique se forma en effet par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur un mélange de cyanure de benzyle et d'éthylmercaptan, méthode par laquelle Pinner et Klein (Ber. XI, 1825) avaient obtenu le premier imidothiéther connu. Par l'action de l'iodure de méthyle et du bromure d'éthyle sur la phénylacétothiamide, l'alkyle s'était donc aussi fixé sur le soufre.

Des recherches ultérieures faites sur la thioformanilide, la thiacéto-*o*-toluide et la thiacéto-*p*-toluide (Ber. XVI, 144), ont donné les mêmes résultats. Les thioxamides donnent aussi avec les iodures alkyliques des dérivés de l'isothioxamide (Ann. 262, 363). La thiacétamide fournit de même des dérivés de forme asymétrique avec le bromure d'éthylène (Ber. XXIV, 788) et avec l'éther bromacétyloacétique (Ann. 261, 34).

b) *Sur les thiuréthanes.* Liebermann[1] a montré qu'en chauffant avec un iodure alkylique soit le dérivé argentique du phénylthiuréthane, soit ce dernier en solution alcaline, il se forme un éther. Les produits de décomposition de l'éther éthylique par l'acide sulfurique dilué sont l'aniline et le thiocarbonate d'éthyle $OC \begin{cases} OC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{cases}$. En le traitant par la potasse, l'aniline ou l'ammoniaque, il se forme du mercaptan.

[1] Ueber die Constitution der Sulfhydantoine und der Sulfurethane. (Ann. 207, 121.)

Sa formule est dès lors $C_6H_5N{:}C\begin{cases}SC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$; là aussi l'iodure alkylique a agi sur le soufre.

c) Sur les thiurées. Claus (Ber. VII, 236 et VIII, 41) signala le premier le fait qu'une molécule de bromure ou d'iodure d'éthyle s'unit soit à une, soit à deux molécules de thiurée, et que l'addition a lieu sur le soufre.

Bernthsen et Klinger (Ber. XI, 493) obtinrent par l'action de l'iodure de méthyle sur la thiurée un iodhydrate dont l'oxyde d'argent isola une base, ce qui le distingue de l'iodhydrate de la méthylthiurée, qui est désulfuré dans ces conditions. Ici aussi le groupe CH_3 s'est fixé au soufre, car le même iodhydrate, traité par l'oxyde de mercure, se décompose en cyanamide (ou son polymère) et une combinaison d'iodure de mercure et de sulfure de méthyle. Dans un travail subséquent (Ber. XII, 574), les mêmes chimistes constatèrent le même fait pour le produit de la réaction du chlorure de benzyle sur la thiurée, qui se décompose en benzylmercaptan et en polymère de la cyanamide.

Le bromure d'éthylène se combine avec deux molécules de thiurée pour former le corps de constitution asymétrique

$$\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}\!\!\gg C-S-CH_2-CH_2-S-C\!\!\ll\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}$$

(Andreasch, Ber. XVI, 964). Il réagit de la même manière sur la phénylthiurée (Bertram, Ber. XXV, 58).

Les iodures alkyliques agissent de même sur les thiurées bisubstituées. Avec la thiocarbanilide (Will,

Ber. XIV, 1489; XV, 338; Rathke, Ber. XIX, 1776), l'iodure de méthyle forme l'iodhydrate d'une base de la constitution $C_6H_5N{:}C\begin{cases}NH\,C_6H_5\\S\,CH_3\end{cases}$. En effet, elle se décompose par la chaleur en méthylmercaptan et carbodiphénylimide; par l'action de la potasse, de l'ammoniaque ou de l'acide chlorhydrique concentré, il se forme du mercaptan. L'acide sulfurique forme du phénylcarbaminthiométhyle $O{:}C\begin{cases}NH\,C_6H_5\\S\,CH_3\end{cases}$, le sulfure de carbone du phényldithiocarbamate de méthyle $S{:}C\begin{cases}NH\,C_6H_5\\S\,CH_3\end{cases}$. L'action de l'iodure d'éthyle sur la thiocarbanilide est absolument semblable. Le bromure d'éthylène agit non pas sur deux molécules de thiocarbanilide, comme cela a lieu pour la thiurée et la phénylthiurée, mais sur une molécule, en formant le corps $C_6H_5N{:}C\begin{cases}NC_6H_5\\S-CH_2-CH_2\end{cases}$ (Will, Ber. XIV, 1490).

Les dicrésylthiurées (Will et Bielschowsky, Ber. XV, 1309), la dibenzylthiurée (Reimarus, Ber. XIX, 2348), les dinaphtylthiurées (Evers, Ber. XXI, 962) et la dianisylthiurée (Fœrster, Ber. XXI, 1860) réagissent avec les halogènes-alkyles absolument comme la thiocarbanilide.

Le même fait a été constaté par Werner (Chem. Soc. 1890, I, 283-304) pour l'action du chlorure de benzyle et du bromure d'allyle sur la thiurée, la monophénylthiurée et la diphénylthiurée.

Il en est de même pour les thiurées trisubstituées. Nous avons vu que Grodzski a obtenu, par l'action de

l'iodure d'éthyle sur la triéthylthiurée, la tétraéthylisothiurée $C_2H_5N:C\begin{cases}N(C_2H_5)_2\\SC_2H_5\end{cases}$ (Ber. XXV, 57). Bertram (ibid.) a obtenu, par l'action de l'iodure de méthyle sur la méthylthiocarbanilide, le corps

$$CH_3S-C\begin{cases}NC_6H_5.CH_3\\NC_6H_5\end{cases}$$

Combinaisons métalliques des thiamides.

Les thiamides incomplètement substituées ont le caractère de faibles acides et sont solubles dans les alcalis, tandis que les thiamides complètement substituées y sont insolubles.

Exemples: La thioformanilide et la thiacétanilide sont solubles dans les alcalis et précipitées de leur solution par les acides. Par contre, la méthylthiacétanilide et la méthylisothiacétanilide y sont insolubles.

Cette règle s'applique aussi aux thiuréthanes, dithiuréthanes et thiurées. Le phénylthiuréthane est soluble dans les alcalis et précipité de sa solution par les acides. L'éthyldithiuréthane a une réaction acide et est soluble même dans l'hydrate de baryum. Le tolyldithiocarbamate de méthyle est soluble, mais pas le phényldithiocarbamate d'éthylène

$$\begin{array}{l}C_6H_5NC\begin{cases}S\\S\end{cases}\\CH_2-CH_2\end{array}$$

Il en est de même pour les combinaisons naphtyliques correspondantes (Evers, Ber. XXI, 966 et 972).

Par contre, les éthers de l'acide phénylcarbaminthionique, comme $C_6H_5NH.CO.SCH_3$, sont insolu-

bles dans les alcalis (Will). Ce fait est très intéressant, car si le caractère acide des thiuréthanes était causé par un atome d'hydrogène fixé à l'azote, la même particularité devrait, nous semble-t-il, se retrouver ici.

Rathke (Ber. XIV, 1774) a le premier signalé la solubilité dans les alcalis des thiurées incomplètement substituées. Les thiurées tétrasubstituées y sont par contre insolubles.

On peut isoler le dérivé sodique de la thiacétanilide. Ce dérivé sodique, traité par un iodure alkylique, se transforme dans un éther de l'isothiacétanilide. La conclusion qui s'impose est que le sodium y est fixé sur le soufre. Nous avons vu que le phénylthiuréthane, traité en solution alcaline par un iodure alkylique, fournit un éther où l'alkyle est fixé au soufre. Nous pouvons en tirer la même conclusion. La thiocarbanilide se comporte exactement de la même manière. De ces faits découle la règle suivante :

Les thiamides incomplètement substituées forment avec les métaux alcalins des combinaisons du type $R-C\begin{cases} NH \\ SM \end{cases}$. Comme nous allons le voir, cette loi paraît s'appliquer aussi à d'autres métaux.

Les thiamides entrent facilement en combinaison avec des sels ou oxydes métalliques. Ces combinaisons sont regardées, suivant les auteurs et suivant les cas, soit comme de simples produits d'addition, soit comme de véritables sels métalliques. Citons-en quelques cas :

La thiacétamide donne un sel avec le chlorure mercurique. Le thiuréthane, traité par le sulfate de

cuivre et l'acide chlorhydrique, fournit un corps *incolore* de la forme $C_3H_7NSO, CuCl$ (Debus, Ann. 82, 262) ou des corps analogues composés d'un reste $CuCl$ pour trois ou pour quatre molécules de thiuréthane. Il forme aussi des corps correspondants contenant au lieu de $CuCl$ un des restes CuI, $CuCNS$, $PtCl_3$. Nous retrouverons les mêmes particularités pour la thiurée et les étudierons là en détail.

Le phénylthiuréthane fournit des dérivés métalliques. Nous avons vu de quelle façon le dérivé argentique réagit avec les iodures alkyliques. Traité par l'iode, ce même dérivé se transforme en un sulfure de la forme $\begin{matrix} C_6H_5N \\ C_2H_5O \end{matrix} \!\!>\!\!\!> C - S - S - C \!\!<\!\!\!< \begin{matrix} NC_6H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$, ce qui prouve que l'argent était fixé sur le soufre (Liebermann).

Reynolds (Ann. 150, 235) signala le premier les combinaisons de la thiurée avec l'azotate d'argent et le chlorure mercurique. Kurnakow (Ber. XXIV, 3956) décrit les premières. Il y en a trois, $CSN_2H_4, AgNO_3$, $-(CSN_2H_4)_2AgNO_3$, $-(CSN_2H_4)_3AgNO_3$. Des combinaisons analogues existent pour les thiurées substituées, par exemple celles de l'allylthiurée avec $2HgCl_2$, ou $PtCl_4$, ou $AgNO_3$, etc.

Rathke (Ber. XVII, 297) étudia d'une façon approfondie les sels de cuivre de la thiurée. Il constata que par l'action d'un sel cuivrique sur la thiurée il se forme une combinaison incolore de celle-ci avec le sel cuivreux correspondant, et un sel d'une base dont le produit obtenu par Claus (voir plus haut), par addition de chlore à la thiurée, est le chlorhydrate. Par l'ébullition, ce sel se décompose avec séparation de soufre.

$$Cl_2Cu + 2CSN_2H_4 = CSN_2H_4ClCu + CSN_2H_4Cl$$
$$2CSN_2H_4Cl = CSN_2H_4 + CN_2H_2 + 2HCl + S$$

En employant les sels cuivreux, les mêmes dérivés se forment sans réaction secondaire :

$$Cl_2Cu_2 + 2CSN_2H_4 = 2CSN_2H_4ClCu$$

On peut obtenir soit CSN_2H_4CuCl, soit $(CSN_2H_4)_2CuCl$, soit $(CSN_2H_4)_3CuCl$. Il se forme des sels analogues avec le sulfate, l'azotate et le carbonate cuivreux. Dans ces sels, le métal est entré dans la molécule de la thiurée; la formule du premier est CSN_2H_3Cu, HCl. L'auteur appuie cette thèse sur les faits suivants :

1. On ne connaît ni carbonate, ni azotate cuivreux, et il est difficile d'admettre que ces sels puissent exister là comme tels.

2. Ces sels ont une réaction alcaline.

3. Le cuivre se dissout avec violent dégagement d'hydrogène dans une solution de thiurée additionnée d'acide chlorhydrique, tandis qu'il ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique seul.

4. Tandis qu'une solution de chlorure cuivreux dans l'ammoniaque ou l'acide chlorhydrique absorbe l'oxyde de carbone, sa combinaison avec la thiurée ne le fait pas.

5. Ces combinaisons sont relativement stables vis-à-vis de l'hydrogène sulfuré.

La combinaison avec le chlorure cuivreux, traitée par l'iodure d'éthyle, donne le corps $NH_2.C\begin{cases} NH, HI \\ SC_2H_5 \end{cases}$, ce qui prouve que si le métal est entré dans la molécule, il s'est fixé sur le soufre.

Les chlorures d'or et de platine forment avec la thiurée les combinaisons $(CSN_2H_4)_2$ Au Cl et $(CSN_2H_4)_2$ Pt H Cl_3.

Dans la suite de cette étude, nous nous en tiendrons plus spécialement aux thiurées et ne citerons plus, pour les autres thiamides, que quelques cas prouvant que l'analogie que nous avons constatée dans les réactions ci-dessus entre elles et les thiurées se confirme pour les autres réactions de celles-ci.

Désulfurations et oxydations des thiurées.

Certains oxydes et sels métalliques ont la propriété d'enlever aux combinaisons sulfurées le soufre qu'elles contiennent. Si les thiurées ont une constitution analogue à celle des urées, on doit s'attendre à ce que ce soient celles-ci qui se forment dans ces conditions. Or nous allons voir que ce n'est généralement pas le cas. En traitant la thiurée par l'oxyde de mercure, on obtient de la cyanamide. L'éthylthiurée donne dans ces conditions un polymère de l'éthylcyanamide, la triéthylmélamine; l'allylthiurée, de l'allylcyanamide. La thiocarbanilide, traitée par l'oxyde de mercure en l'absence de l'eau, donne de la carbodiphénylimide. En solution alcoolique, par contre, il se forme de la carbanilide; nous sommes donc autorisés à voir ici une réaction secondaire produite par l'eau et à expliquer de la même manière la formation de l'allylurée et de la diéthylurée par l'action de l'azotate d'argent sur les thiurées correspondantes. Les thiurées bisubstituées aromatiques se comportent toutes comme la thiocarbanilide.

On a cherché à élucider par cette réaction la question de la constitution des thiurées. Liebermann pensait que les sulfhydrates ne peuvent pas être désulfurés, et que si les thiurées le sont, c'est preuve qu'elles contiennent le groupe C=S. Bernthsen remarqua plus tard que l'éthylphénylthiuréthane, qui contient sûrement le groupe CS, n'est pas d'abord désulfuré par l'oxyde de mercure (Ber. XV, 569). Il en est de même du diéthyldithiocarbamate de diéthylamine, qui n'est désulfuré ni par l'oxyde de mercure, ni par l'oxyde d'argent (Grodzski, Ber. XIV, 2576). Dixon a constaté récemment (Chem. Soc. 1893, 318 et suiv.) que les thiurées monosubstituées sont facilement désulfurées par l'oxyde de mercure. Parmi les disubstituées, quelques aliphatiques seulement le sont. Les trisubstituées ne le sont pas ou le sont très difficilement. Quant à la tétraphénylthiurée, elle ne peut pas être désulfurée par cet agent. L'auteur en tire la conclusion diamétralement opposée à celle de Liebermann, à savoir que celles qui peuvent être désulfurées contiennent le groupe SH, les autres le groupe CS. Il nous semble que cette conclusion ne se justifie nullement, car aucune autre raison n'existe de penser que dans les classes des thiurées bi- ou trisubstituées il existe des différences de constitution. Dixon a montré lui-même (Chem. Soc. 63, 325) que les thiurées monoalkyliques sont désulfurées par une solution alcaline d'hydrate de plomb, mais que ni les dialkyliques (sym.) ni les trialkyliques ne le sont. Toutes par contre sont désulfurées par une solution ammoniacale d'azotate d'argent. Une même thiurée peut donc être désulfurée par un agent et pas par un autre. Nous en concluons que la désulfuration ne peut pas

être admise comme critère de la constitution; le complexe C.SH peut aussi bien que C:S être désulfuré ou non, suivant les cas.

Il nous reste à citer quelques cas d'oxydations des thiurées, intéressants pour leur constitution.

Tandis qu'en solution neutre le permanganate de potassium transforme la thiurée en urée, le même corps employé en solution acide produit un sulfure de la forme $\begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix}\!\!>C-S-S-C<\!\!\begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix}$ (Maly, Mon. f. Ch. XI, 277).

L'eau oxygénée agit sur deux molécules de phénylthiurée en formant, avec élimination de $4H_2O + S$, le corps $C_6H_5N-C(NH)-NC_6H_5$ (Hector, Ber. XXV, [799 Ref.)

$$\begin{matrix} | \\ S-C(NH) \end{matrix}$$

L'allylthiurée donne dans les mêmes conditions un sulfure de la forme

$$C_3H_5NH.C<\!\!\begin{matrix} NH \\ S-S \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} NH \\ NHC_3H_5 \end{matrix}$$

(Voir aussi Storch, Ber. XXIV, 71 Ref.) Dans ces trois cas ces thiurées ont donc réagi sous leur forme asymétrique.

Nous pouvons citer comme analogie le produit d'oxydation du phénylthiuréthane par une solution alcaline de ferricyanure de potassium; c'est le sulfure $\begin{matrix} C_6H_5\ N \\ C_2H_5\ O \end{matrix}\!\!>C-S-S-C<\!\!\begin{matrix} NC_6H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$, que Liebermann avait obtenu par l'action de l'iode sur le dérivé argentique du phénylthiuréthane.

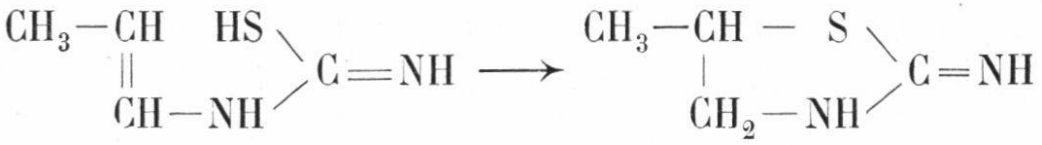
Décompositions.

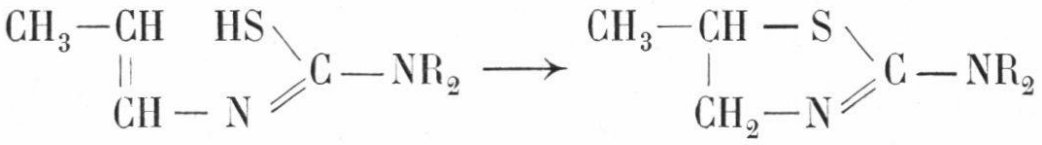
Nous avons vu de quelle utilité sont, pour fixer la constitution des thiamides, les décompositions de leurs dérivés de substitution. Celles des thiamides elles-mêmes peuvent rarement nous fournir dans ce but des renseignements. La cause en est sans doute la grande mobilité des atomes d'hydrogène libres. Liebermann fait remarquer à ce sujet que le thiuréthane le plus simple, la xanthogénamide $NH_2.CS.OC_2H_5$, peut se décomposer suivant les circonstances dans deux sens différents. En la chauffant seule, elle se décompose en mercaptan et acide cyanurique; si on la chauffe avec un alcali, il se forme un thiocyanate métallique et de l'alcool. (Debus, Ann. 72, 1; 75, 149).

La décomposition des thiohydantoïnes, par laquelle il se produit toujours de l'acide thioglycolique, a été pour Liebermann la preuve que la formule de la thiohydantoïne est non pas $S{=}C\begin{cases} NH-CH_2 \\ \quad\quad\quad | \\ NH-CO \end{cases}$, mais $NH{=}C\begin{cases} S-CH_2 \\ \quad\quad\quad | \\ NH-CO \end{cases}$. La synthèse de la thiohydantoïne, à partir de la cyanamide et de l'acide thioglycolique, confirma cette manière de voir.

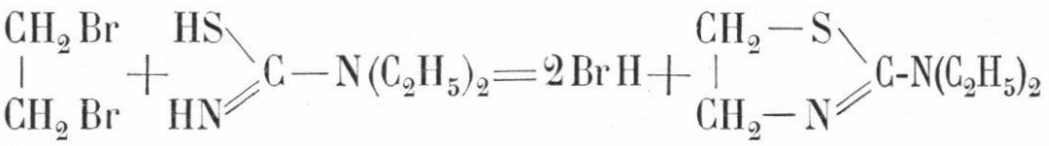
Transformation intramoléculaire des thiurées allyliques.

Les thiurées mono-, di- et trisubstituées qui contiennent un radical allyle se transforment, sous l'influence de l'acide chlorhydrique fumant, en *propylène-pseudothiurées* ou *pseudothiosinamines*, se déduisant de la forme asymétrique. Exemple:



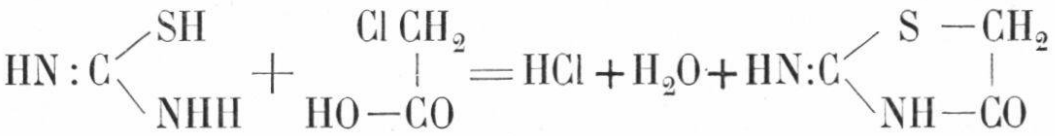


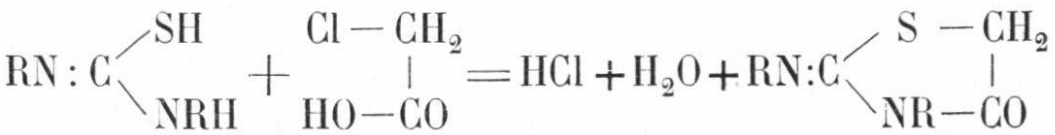
Un corps analogue se forme, d'après Noah (Ber. XXIII, 2198), par l'action du bromure d'éthylène sur la diéthylthiurée asymétrique :



Condensations.

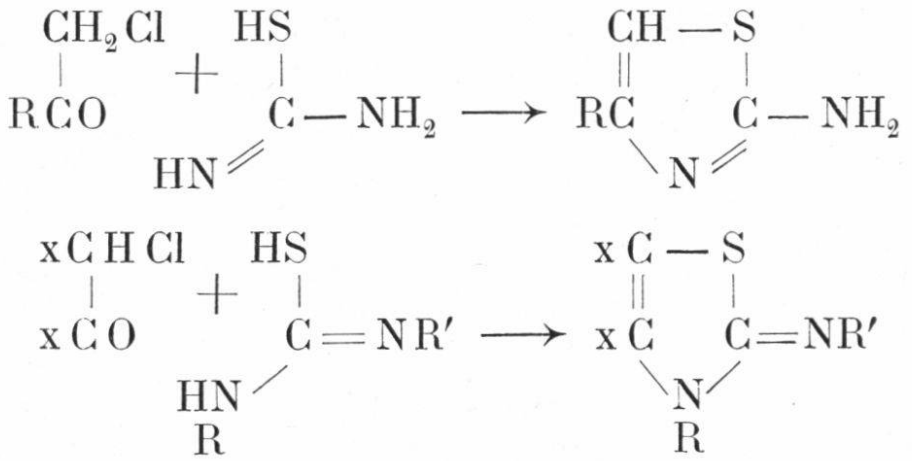
a) Action de l'acide monochloracétique sur les thiurées. L'acide chloracétique et la chloracétamide se condensent avec la thiurée pour former la thiohydantoïne. Les thiurées primaires et secondaires forment de même avec l'acide chloracétique des thiohydantoïnes mono- et bisubstituées. (Ann. 186, 383; 168, 133.) Liebermann a fourni la preuve (voir plus haut) de la constitution asymétrique des thiohydantoïnes. Il s'ensuit que les thiurées donnent des dérivés se déduisant de leur forme asymétrique.





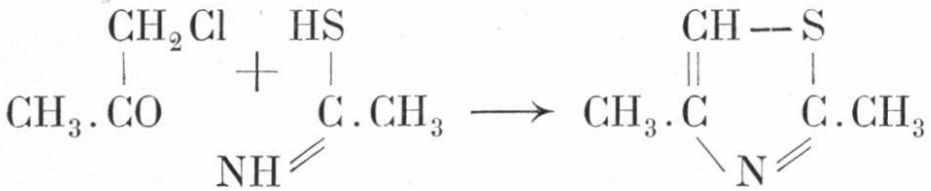
Par l'action de l'acide chloracétique sur le phényldithiuréthane, Evers (Ber. XXI, 975) a obtenu, avec formation de mercaptan, du phénylsénévolglycolide $C_6H_5N:C\begin{matrix}S-CH_2\\ |\\ O-CO\end{matrix}$. Nous verrons plus loin comment Evers explique cette réaction; quant à nous, nous y voyons un motif d'admettre pour le phényldithiuréthane la constitution asymétrique $C_6H_5N:C\begin{matrix}SH\\ SC_2H_5\end{matrix}$

b) Action des α-chloraldéhydes et des α-chlorcétones sur les thiamides. Pawlewski (Ber. XXI, 401) croyait avoir obtenu, par l'action de la monochloracétone sur la thiocarbanilide, un dérivé de constitution normale, pour lequel il n'avait d'ailleurs pas fait de recherches de constitution. Peu de temps après, Hantzsch et Trautmann ont démontré que ce fait est inexact. Ils ont établi que les α-chlorcétones et les α-chloraldéhydes réagissent sur la thiurée, les thiurées monoalkyliques et les thiurées dialkyliques symétriques, en formant des *amidothiazols*, d'après le schéma:



Les thiurées donnent encore dans ce cas des dérivés qui se déduisent de leur forme asymétrique.

Les thiamides des acides monobasiques agissent de la même façon sur les α-chloraldéhydes et les α-chlorcétones pour former des thiazols alkylés: par exemple la thiacétamide et la chloracétone donnent un diméthylthiazol (Ann. 250, 262):



La conclusion la plus simple, qui se présente immédiatement à l'esprit par la considération des faits ci-dessus, parce qu'elle les explique le plus naturellement, est que les thiamides ont la constitution asymétrique $R.C\begin{matrix}=NH\\-SH\end{matrix}$. Liebermann, après avoir prouvé que les thiohydantoïnes dérivent de cette forme, l'avait aussi admise pour les thiuréthanes, en s'appuyant sur la constitution asymétrique de leurs dérivés métalliques et alkyliques. Par contre, ignorant la solubilité des thiurées dans les alcalis, il conservait pour elles la formule symétrique et pensait même que la faculté d'addition des thiurées pour les halogènes reposait sur la présence du groupe CS. Rathke (Ber. XIV, 1774) démontra l'analogie complète des thiurées avec les thiuréthanes. Comme ceux-ci, les thiurées sont solubles dans les alcalis; comme eux, traitées en solution alcaline par un iodure alkylique, elles donnent naissance à un dérivé de constitution asymétrique. Les conclusions de Liebermann sur la constitution des thiuréthanes s'appliquent donc aussi

à celle des thiurées[1]. Les travaux ultérieurs de Rathke sur les sels cuivreux de la thiurée confirmèrent sa manière de voir. Or les thiamides des acides monobasiques présentent exactement les mêmes réactions; les sels cuivreux de la thiacétamide en particulier sont absolument analogues à ceux de la thiurée.

Les trois classes de thiamides se comportent donc dans leurs réactions d'une manière uniforme; leur constitution est évidemment la même. La conclusion la plus naturelle des travaux que nous avons examinés est qu'elles sont formées d'après le type asymétrique $R.C\begin{cases}SH\\NH\end{cases}$, et seules de sérieuses objections pourraient nous empêcher de nous prononcer pour cette constitution.

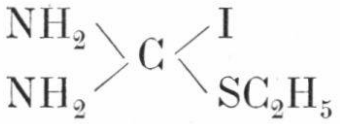
Nous exposerons dans la suite de cette étude les faits que l'on peut mettre en avant en faveur de la constitution symétrique des thiamides et discuterons leur valeur. Voyons premièrement comment ses partisans expliquent les cas que nous avons passés en revue. Faute de pouvoir opposer des faits sérieux à la formule asymétrique, ils se sont généralement contentés de chercher à prouver que son adoption est

[1] Rathke cite encore en faveur de leur constitution asymétrique l'argument suivant: En chauffant la thiocarbanilide avec une solution acide ou ammoniacale d'azotate d'argent, on obtient du sulfure d'argent, tandis que l'éthylisothiocarbanilide donne dans les mêmes conditions un précipité blanc qui ne se transforme pas en sulfure. La thiocarbanilide doit former d'abord un produit intermédiaire $C_6H_5N:C\begin{cases}SAg\\NH\,C_6H_5\end{cases}$, qui se décompose ensuite avec formation de sulfure d'argent. Pour l'éthylisothiocarbanilide, ce fait ne peut plus se produire, le soufre étant uni à un alkyle. Drechsel (Jonrn. f. pr. Ch. 11, 299) explique de la même façon l'action des oxydes d'argent et de mercure sur la thiurée et en tire les mêmes conclusions.

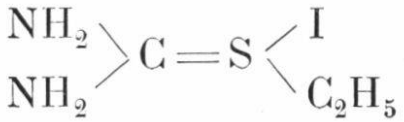
superflue et que tous ces cas peuvent aussi s'expliquer par la formule symétrique.

A la suite des premiers travaux qu'il fit sur cette question, Claus, ne mettant pas en doute la constitution normale de la thiurée, admit la possibilité de deux explications pour le produit d'addition qu'elle forme avec l'iodure d'éthyle (Ber. VIII, 44) :

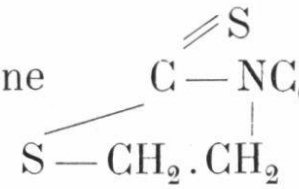
Ou bien la liaison double du soufre au carbone se transforme en une liaison simple; l'alkyle se fixe sur le soufre et l'halogène sur le carbone, et la formule du produit d'addition est



Ou bien le soufre devenu tétratomique porte les deux radicaux, et le corps en question est

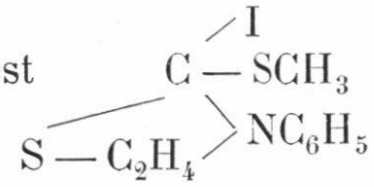


Cette manière de voir fut adoptée par Bernthsen et par Will. Celui-ci avait préparé le premier dithiuréthane complètement substitué, le phényldithiocarbamate d'éthylène



(Ber. XV, 343).

Ce corps ne peut pas contenir de groupe SH. Néanmoins, il peut s'unir à l'iodure de méthyle, et là aussi l'addition se fait sur le soufre. Will adopte pour ce cas la première des deux formules de Claus; il pense que la liaison double du soufre au carbone se transforme en une liaison simple, et que le produit d'addition est



Il en conclut par analogie qu'il n'est pas nécessaire d'admettre pour les thiurées la formule asymétrique, mais que les choses s'y passent de la même façon. Dans l'action du bromure d'éthyle sur la thiocarbanilide, par exemple, il se forme d'abord le corps $(C_6H_5NH)_2C\begin{cases}Br\\SC_2H_5\end{cases}$; puis il se détache une molécule d'acide bromhydrique, et le produit final a naturellement la forme asymétrique $\begin{matrix}C_6H_5NH\\C_6H_5\ \ N\end{matrix}\!\!>\!\!C-SC_2H_5$.

Wallach (Ber. XI, 1592) admit la possibilité d'une explication semblable pour la formation du dérivé sodique de la thiacétanilide. Celle-ci a, d'après lui, la constitution normale $CH_3.C\begin{matrix}/\!\!/S\\/SNa\end{matrix}-NHC_6H_5$; la formation du dérivé sodique $CH_3.C=NC_6H_5$ s'expliquerait par transformation de la liaison double $C=S$ en liaison simple et fixation du sodium sur le soufre. Il serait possible aussi que, dans les combinaisons métalliques des thiamides, le métal fût fixé sur l'atome d'azote; ce n'est qu'en le remplaçant par un alkyle que la transformation se produirait.

Cette transformation de liaison double en liaison simple n'est d'ailleurs pas un fait nouveau. Liebermann, qui l'admet pour les réactions des thiurées, cite comme exemple l'action du pentachlorure de phosphore sur le phénylsénévol, qui, d'après Hoffmann (Ber. XIII, 21) se passe en deux phases:

$$a)\ C_6H_5NCS+Cl_2=C_6H_5NC\begin{cases}Cl\\SCl\end{cases}$$

$$b)\ C_6H_5NC\begin{cases}Cl\\SCl\end{cases} = ClH + C_6H_4\begin{matrix}NCCl\\S\end{matrix}$$

Liebermann décrit et explique de la même façon (Ann. 207, 137) l'action de l'acide monochloracétique sur le phénylsénévol, par laquelle on obtient du phénylsénévolglycolide. Il pense qu'il se forme d'abord le produit d'addition intermédiaire

$$C_6H_5NC\begin{cases}SCH_2COOH\\Cl\end{cases}$$

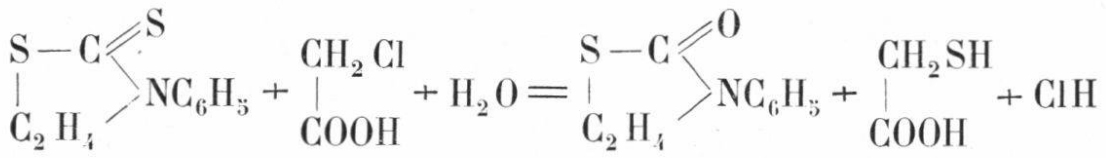
qui se condense avec dégagement d'acide chlorhydrique en $C_6H_5NC\begin{cases}S-CH_2\\O-CO\end{cases}$

Le phénylsénévolglycolide se forme aussi par l'action de l'acide chloracétique sur le phényldithiuréthane. Evers (Ber. XXI, 976) voit dans cette réaction un fait analogue et l'explique par la formation passagère d'un produit d'addition intermédiaire

$$C_6H_5NH.C\begin{cases}Cl\\SCH_2COOH\\SC_2H_5\end{cases}$$

qui se condenserait ensuite en $C_6H_5N:C\begin{cases}S-CH_2\\O-CO\end{cases}$ avec élimination d'acide chlorhydrique et de mercaptan. Nous avons dit plus haut que cette réaction est pour nous un motif de plus d'admettre la constitution asymétrique des thiamides.

Evers admet aussi la formation passagère d'un produit d'addition dans la réaction suivante de l'acide chloracétique sur le phényldithiocarbamate d'éthylène :



Dans aucun de ces cas un produit d'addition n'a été isolé et étudié, de sorte que nous sommes ici sur un terrain fort hypothétique.

Pour appuyer la théorie de Claus et Will, Bernthsen et Friese (Ber. XV, 570) prouvèrent que les thiamides normales complètement substituées, qui contiennent sûrement le groupe CS, peuvent fournir des produits d'addition, comme Will l'avait d'ailleurs déjà établi. Ils préparèrent pour cela l'éthylphényldithiuréthane $S:C\begin{cases}NC_6H_5.C_2H_5\\SC_2H_5\end{cases}$; ils n'obtinrent pas de produit d'addition de ce corps avec l'iodure d'éthyle, mais bien un avec l'iodure de méthyle, en chauffant le mélange à 140-150°. Bernthsen n'hésita pas à en conclure que les thiurées, qui fournissent les mêmes produits d'addition, ont la même constitution normale.

Rathke et Gebhardt ont déjà montré que cette conclusion ne se justifie absolument pas. Des dérivés substitués peuvent, dans certains cas, former des produits d'addition; ils se forment ici non sans difficulté. Voilà tout ce que Bernthsen a établi. Il n'est nullement permis d'en conclure que les dérivés non ou incomplètement substitués, qui fournissent ces produits toujours très facilement, ont la même constitution que les premiers. La constitution des combinaisons substituées, nous l'avons vu, ne prouve rien pour les corps non substitués.

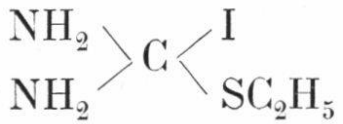
Goldschmidt (Ber. XXIII, 253) ne doute pas de la constitution symétrique des thiamides. Si leurs réactions conduisent apparemment à un autre résultat, cela prouve seulement que ces réactions ne peuvent pas être employées pour fixer leur constitution. Les thiamides subissent sous l'influence des réactifs une transformation intramoléculaire, et cette transformation est causée par les ions libres dans la solution du réactif. Une solution de soude caustique, par exemple, étant, d'après les théories nouvelles, composée d'ions libres Na et OH, l'ion Na se portera sur le soufre, pour lequel il a plus d'affinité. Il en sera de même de l'ion Ag dans l'action de l'azotate d'argent. Il faut donc, pour fixer la constitution d'un corps, n'employer ni solutions d'électrolytes, ni eau, ni alcool, ni anhydride acétique, ni rien qui puisse donner naissance à de l'acide chlorhydrique, car celui-ci peut causer une transformation intramoléculaire. Un réactif remplissant ces conditions est l'isocyanate de phényle. Il réagit sur le mercaptan en formant avec lui le corps $C_6H_5NH.CO.SC_2H_5$. Or il ne réagit pas sur la thiocarbanilide, ce qui est pour l'auteur une preuve suffisante de l'absence du groupe SH dans celle-ci. En chauffant un mélange d'isocyanate de phényle et de thiocarbanilide, celle-ci se décompose en phénylsénévol et en aniline, et cette dernière forme avec l'isocyanate de la carbanilide, de sorte que l'on obtient finalement un mélange de phénylsénévol et de carbanilide. L'auteur admet donc lui-même que la carbanilide ne s'est formée que grâce à une réaction secondaire, ce qui ne l'empêche pas de conclure que la transformation de la thiocarbanilide en carbanilide

démontre l'analogie complète de constitution de ces deux corps.

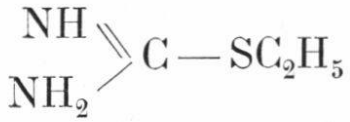
Sans vouloir entrer ici dans le raisonnement de Goldschmidt, nous remarquerons que ces considérations n'expliquent pas, dans ce cas particulier, la différence qui se manifeste entre les thiamides et les amides. L'oxygène étant plus négatif que le soufre, les ions métalliques et les alkyles devraient à plus forte raison produire aussi dans les amides cette transformation intramoléculaire. Or il n'en est rien; ils se fixent sur l'azote. Cela suffit pour montrer l'insuffisance de l'explication de Goldschmidt. Quant au fait de la non-action de l'isocyanate de phényle sur la thiocarbanilide, des recherches faites par M. A. Berthoud dans notre laboratoire, et qui seront publiées plus tard, nous permettent d'affirmer qu'il est inexact. Les deux corps ci-dessus peuvent, au contraire, former le produit d'addition voulu.

Dans un travail paru l'année dernière (Journ. f. prakt. Ch. 47, 153), Claus expose sa théorie définitive sur les réactions des thiamides avec les combinaisons halogénées. Les deux formules entre lesquelles il hésitait il y a vingt ans (voir plus haut) sont justes toutes deux; elles passent successivement l'une dans l'autre. Par l'action de l'iodure d'éthyle sur la thiurée, pour prendre le cas le plus simple, il se forme d'abord le produit d'addition $\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! C{=}S \!<\!\! \begin{matrix} I \\ C_2H_5 \end{matrix}$

A ce type se rattachent les corps qui sont transformés en bases par l'oxyde d'argent. Ce produit d'addition se transforme ensuite dans son isomère



Après cela seulement a lieu l'élimination d'acide iodhydrique et la formation du produit définitif



L'auteur trouve plus simple d'expliquer les faits ainsi que par l'hypothèse de la tautomérie. Il remarque que les condensations signalées par Hantzsch dans ses travaux sur les thiazols se font aussi avec des combinaisons halogénées et peuvent dès lors s'expliquer de la même façon.

Claus ne parle ni des combinaisons métalliques, ni des cas d'oxydation où les thiamides réagissent sous leur forme asymétrique. Nous ne doutons pas que là aussi il trouverait sans peine une explication et poserait les formules des produits d'addition. Toutes les théories peuvent se défendre, tant qu'on ne se croit pas obligé de fournir des faits pour les appuyer.

Nous ne voulons cependant pas prétendre qu'il n'y ait pas de faits à opposer à la constitution asymétrique des thiamides ou à mettre en avant pour appuyer la formule symétrique. Il y en a, au contraire, et quelques-uns ont de la valeur. Nous allons énumérer et discuter ceux dont nous avons connaissance.

L'objection principale à la formule asymétrique, bien plus, la seule qui ait été sérieusement mise en avant par ses adversaires, est *l'identité des thiurées secondaires obtenues par l'action d'un sénévol RNCS sur une amine* $R'NH_2$ *avec celles obtenues à partir de* $R'NCS + RNH_2$.

En effet, si les thiurées ont la constitution asymétrique, les formations de ces thiurées secondaires seront exprimées par les équations suivantes :

$$a)\ RN:CS + R'NH_2 = RN:C\begin{cases} NHR' \\ SH \end{cases}$$

$$b)\ R'N:CS + RNH_2 = R'N:C\begin{cases} NHR \\ SH \end{cases}$$

Les thiurées produites par ces deux réactions doivent donc être différentes; or en réalité elles sont identiques. Weith (Ber. VIII, 1524) a démontré le premier que l'éthylsénévol et l'aniline produisent la même thiurée que le phénylsénévol et l'éthylamine.

Ce fait a été constaté souvent depuis, par Fœrster (Ber. XXI, 1868) pour la phénylanisylthiurée, par Hecht (Ber. XXIII, 288), qui, décrivant une série de nouvelles thiurées, annonce en avoir préparé six en intervertissant le sénévol et l'amine et avoir toujours constaté l'identité des corps obtenus des deux façons. J'ai vérifié moi-même ce fait pour la phényl-*p*-crésylthiurée. On en a toujours tiré la conclusion que ces thiurées ont la forme symétrique $S:C\begin{cases} NHR \\ NHR' \end{cases}$. A notre avis, cette conclusion n'est pas forcée.

Fœrster (loc. cit.), étudiant l'action des halogènes-alkyles sur les thiurées secondaires mixtes, a constaté que la phénylnaphtylthiurée donne avec l'iodure de méthyle le corps $C_{10}H_7N:C\begin{cases} NHC_6H_5 \\ SCH_3 \end{cases}$, et avec le bromure d'éthylène un mélange des deux corps

$$C_6H_5N:C\begin{cases} N\,C_{10}H_7 \\ S \end{cases}\!\!>C_2H_4 \quad \text{et} \quad C_{10}H_7N:C\begin{cases} N\,C_6H_5 \\ S \end{cases}\!\!>C_2H_4$$

Adoptant l'hypothèse de la tautomérie, Fœrster en conclut que dans la solution d'une thiurée secondaire mixte il y a des équilibres de trois sortes :

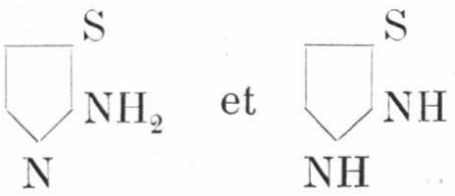
$$S:C\begin{cases}NHR\\NHR'\end{cases},\quad NR':C\begin{cases}NHR\\SH\end{cases},\quad NR:C\begin{cases}NHR'\\SH\end{cases}$$

La conclusion de Fœrster ne se déduit pas forcément des faits observés. Ceux-ci prouvent seulement que dans les solutions de ces thiurées il y a des équilibres de deux sortes :

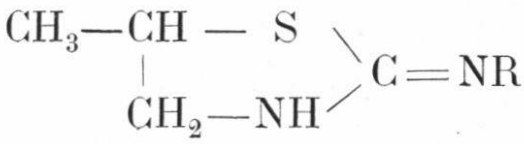
$$NR':C\begin{cases}NHR\\SH\end{cases}\quad\text{et}\quad NR:C\begin{cases}NHR'\\SH\end{cases}$$

Autrement dit, ils prouvent la *tautomérie des deux formes asymétriques* possibles pour les thiurées bisubstituées, mais *nullement la présence de la forme symétrique*. La tautomérie se justifie en effet pleinement ici par la mobilité de l'atome d'hydrogène fixé sur l'azote. Des deux formes possibles, l'une seule existera à l'état solide, et c'est cette dernière que l'on obtiendra toujours.

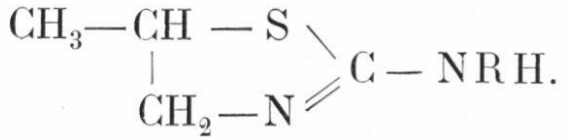
En remplaçant par un radical quelconque l'hydrogène lié au soufre dans la formule asymétrique, la tautomérie doit se conserver. Hantzsch et Trautmann (Ann. 249, 53) ont constaté la tautomérie des amidothiazols



On doit l'admettre aussi pour les propylène-ψ-thiurées



, qui peuvent aussi être formulées



Ainsi s'explique tout naturellement la différence observée par Fœrster entre l'action de l'iodure de méthyle et celle du bromure d'éthylène sur la phénylnaphtylthiurée. Dans le premier cas, il ne se forme qu'un produit, car les deux corps qui doivent prendre naissance

$$C_{10}H_7NC\begin{cases}NHC_6H_5\\SCH_3\end{cases} \quad \text{et} \quad C_6H_5NC\begin{cases}NHC_{10}H_7\\SCH_3\end{cases}$$

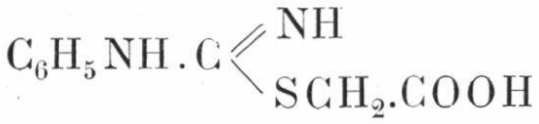
sont identiques, et la seconde de ces formules peut tout aussi bien représenter ce corps que la première, que Fœrster croit avoir établie seule. En faisant agir par contre le bromure d'éthylène sur la thiurée en question, les deux produits qui prennent naissance sont naturellement différents et correspondent aux deux formes asymétriques tautomériques de cette thiurée.

En traitant par l'acide sulfurique le produit de l'action de l'iodure de méthyle sur la phénylthiurée, Bertram (Ber. XXV, 53) a obtenu de l'ammoniaque et du phénylthiocarbamate de méthyle $C_6H_5NH.CO.SCH_3$. Il en conclut que la constitution de ce corps est non pas $C_6H_5N:C\begin{cases}NH_2\\SCH_3\end{cases}$, mais $NH:C\begin{cases}NHC_6H_5\\SCH_3\end{cases}$. Pour nous, cela montre simplement que le groupe NH est plus mobile que le groupe NC_6H_5, ce qui est tout naturel.

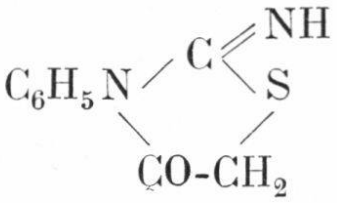
En faisant agir sur ce dérivé une nouvelle molécule d'iodure de méthyle, le groupe CH_3 se fixe à l'atome d'azote qui porte déjà C_6H_5, et l'on obtient le corps $NH:C\begin{cases}NC_6H_5.CH_3\\SCH_3\end{cases}$ (ce qui ressort de la formation de $CO\begin{cases}NC_6H_5.CH_3\\SCH_3\end{cases}$ avec l'acide sulfurique). Ici, il ne reste qu'un atome d'hydrogène libre, et la constitution de ce corps est certaine. Cela prouve que des deux formes desmotropiques $C_6H_5N:C\begin{cases}NH_2\\SCH_3\end{cases}$ et $C_6H_5NH.C\begin{cases}NH\\SCH_3\end{cases}$, c'est la seconde qui réagit dans ce cas.

J'ai commencé un travail ayant pour but de fournir la preuve expérimentale de l'identité d'un corps de forme $RNC\begin{cases}NHR'\\Sx\end{cases}$ avec son isomère $R'NC\begin{cases}NHR\\Sx\end{cases}$ Des difficultés pratiques assez considérables m'ont forcé de l'interrompre provisoirement, mais j'espère pouvoir le mener à bien dans la suite.

Un seul fait, s'il est exact, s'opposerait à l'adoption de la tautomérie pour ces dérivés. En traitant l'acide rhodanacétique par l'aniline, Jäger (Journ. f. prakt. Ch. 16, 17) a obtenu un acide phénylthiohydantoïque qu'il formule $C_6H_5N:C\begin{cases}NH_2\\SCH_2.COOH\end{cases}$. Meyer (Ber. XIV, 1660) a aussi préparé un acide phénylthiohydantoïque par l'action de l'acide chloracétique sur la phénylthiurée. La formule qu'il lui donne,



est prouvée par le fait que ce corps se condense facilement en phénylthiohydantoïne



Les conditions de solubilité indiquées pour ces deux corps sont les mêmes; le second se décompose par la chaleur sans fondre, tandis que pour le premier il est indiqué un point de fusion peu net. Les mêmes réactions n'ont d'ailleurs pas été faites avec les deux corps et leur non-identité demande à être prouvée.

Action de certains chlorures sur des thiurées primaires ou secondaires avec fixation de radicaux négatifs sur l'azote.

Nous avons vu que les combinaisons halogénées réagissent avec les thiurées en se fixant sur l'atome de soufre de celles-ci. Or il y a quelques exceptions à cette règle; certains chlorures agissent sur les thiurées en se fixant sur leur atome d'azote. Ces faits n'ont jamais été constatés pour les thiurées tertiaires; dès lors ils ne prouvent dans aucun cas l'absence du groupe SH. Ce ne sont que des chlorures de radicaux négatifs; il est fort naturel qu'un radical négatif remplace un atome d'hydrogène d'un complexe relativement positif, comme NHR ou NH_2, quand il a le choix entre celui-ci et le complexe négatif SH. Ces cas sont d'ailleurs très rares et quelques-uns dou-

teux. Nous allons énumérer ceux que nous avons trouvés dans la bibliographie.

a) *Action du chlorure d'éthoxalyle* $COCl.COOC_2H_5$ *sur la thiocarbanilide et la phénylthiurée* (Stojentin, Journ. prakt. Ch. 32, 2 et 16). En chauffant la thiocarbanilide avec le chlorure d'éthoxalyle on obtient un corps de la composition $C_{21}H_{17}N_3S_2O$, que Stojentin appelle thiocarbanilidothiooxanilide, et qu'il formule $\begin{array}{l} CO - NC_6H_5 - CS . NHC_6H_5 \\ | \\ CS - NHC_6H_5 \end{array}$. Il prouve cette constitution par les réactions suivantes :

En chauffant ce corps en solution alcoolique avec de l'azotate d'argent, il se forme de l'acide diphénylparabanique $\begin{array}{l} NC_6H_5 - CO \\ CO \qquad\qquad | \\ NC_6H_5 - CO \end{array}$. En solution dans l'aniline, il donne par l'azotate d'argent de l'oxalyltriphénylguanidine $\begin{array}{l} CO - NC_6H_5 \\ | \qquad\qquad NC_6H_5. \\ CO - NC_6H_5 \end{array}$

Sans vouloir discuter cette constitution, qui ne me paraît nullement prouvée, et sans rechercher s'il ne peut pas s'être passé ici une transformation intramoléculaire, je remarquerai simplement que ces décompositions s'expliquent tout aussi bien en admettant la constitution $\begin{array}{l} CO - NC_6H_5 - C(SH)NC_6H_5 \\ | \\ C(SH)NC_6H_5 \end{array}$

Par l'action du chlorure d'éthoxalyle sur la phénylthiurée à chaud, Stojentin a obtenu l'oxalyldiphényldithiobiuret, qu'il formule $\begin{array}{l} CO - NC_6H_5 - CS \\ | \qquad\qquad NH \\ CO - NC_6H_5 - CS \end{array}$

et qui serait le seul dithiobiuret normal tétrasubstitué connu. L'auteur n'a fait pour ce corps aucune recherche de constitution, et d'ailleurs, la réaction s'étant faite à chaud, une transformation intramoléculaire analogue à celle des biurets qui font l'objet de ce travail est toujours possible.

b) Action du chlorure carbonylsulfamylique sur la phénylthiurée et la thiocarbanilide. (Schöne, Journ. prakt. Ch. 32, 256 et 258). Le chlorure carbonylsulfamylique $C_5H_{11}S.COCl$ agit sur la phénylthiurée en donnant naissance à un corps que l'auteur formule $C_6H_5NH.CS.NH.CO.C_5H_{11}$, mais pour lequel il ne cite aucune recherche de constitution.

Le même chlorure se combine facilement à la thiocarbanilide. Le produit obtenu est assez instable et se décompose facilement avec dégagement d'amylmercaptan. Le chlorure d'acétyle et le chlorure de benzoyle n'agissent pas sur lui. Dissous dans l'ammoniaque alcoolique et traité par l'oxyde de mercure, il se transforme en diphénylguanidine; nous ne pouvons voir dans ce fait une preuve de sa constitution normale.

c) Action de l'éther chlorocarbonique sur la thiocarbanilide et la phénylthiurée (Seidel, Journ. prakt. Ch. 32, 261). En chauffant au bain-marie un mélange de thiocarbanilide et d'éther chlorocarbonique, on obtient un corps que l'auteur formule

$$S:C\begin{cases} NC_6H_5.COOC_2H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$$

Les alcalis le transforment en thiocarbanilide. Avec l'ammoniaque à 100° il se forme non un monothiobiuret, comme on pourrait s'y attendre, mais de la

phénylthiurée et du phényluréthane. Avec l'aniline on obtient de la thiocarbanilide. L'acide chlorhydrique le décompose en acide carbonique, chlorure d'éthyle et thiocarbanilide. L'auteur voit dans ces réactions la preuve concluante que ce dérivé n'a pas la forme $C_6H_5N:C\begin{cases}NH\,C_6H_5\\S\,CO\,OC_2H_5\end{cases}$. Par l'oxyde de mercure, le soufre y est remplacé par de l'oxygène, et en traitant ce corps oxygéné par l'hydrogène sulfuré on obtient de nouveau la combinaison sulfurée primitive. Ce fait nous donne à penser qu'en effet le soufre n'y est pas lié au radical $CO\,OC_2H_5$. Par contre, rien n'empêche la possibilité de la formule $C_6H_5N:C\begin{cases}SH\\NC_6H_5.COO\,C_2H_5\end{cases}$

La phénylthiurée donne dans les mêmes conditions naissance à un corps auquel Seidel attribue la formule $S:C\begin{cases}NH\,C_6H_5\\NH\,CO\,OC_2H_5\end{cases}$. Le chlorure d'acétyle le transforme en acétylphénylthiurée. Celle-ci, traitée de nouveau par l'éther chlorocarbonique, forme un isomère du premier produit, que l'auteur formule $S:C\begin{cases}NC_6H_5.CO\,OC_2H_5\\NH_2\end{cases}$. Le fait que, traité par l'ammoniaque, ce dernier corps forme de la phénylthiurée, est pour lui la preuve de sa constitution normale. Nous ne voyons pas en quoi cette réaction prouve sa manière de voir.

Il nous reste à citer comme arguments pour la constitution symétrique des thiamides certaines réactions de l'hydroxylamine, de l'acide azoteux et du cyanogène.

Action de l'hydroxylamine sur les thiamides.

On sait que les aldéhydes et les cétones donnent avec l'hydroxylamine naissance à des oximes :

$$\begin{matrix} x \\ y \end{matrix}\!\!>\!C:O + H_2NOH = H_2O + \begin{matrix} x \\ y \end{matrix}\!\!>\!C:NOH$$

Or j'ai trouvé dans la bibliographie trois cas où l'on a fait réagir de l'hydroxylamine avec des thiamides, et où il s'est formé un oxime et de l'hydrogène sulfuré. Ce fait s'est produit pour la thiacétanilide, la dithioxamide et la diphényldithioxamide.

$$CH_3CSNHC_6H_5 + H_2NOH = CH_3C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup NOH \\ \diagdown NHC_6H_5 \end{matrix} + H_2S$$

(Müller, Ber. XXII, 2408.)

$$\begin{matrix} NH_2.C{=}S \\ | \\ NH_2.C{=}S \end{matrix} + \begin{matrix} H_2NOH \\ \\ H_2NOH \end{matrix} = \begin{matrix} NH_2.C{=}NOH \\ | \\ NH_2.C{=}NOH \end{matrix} + 2H_2S$$

$$\begin{matrix} C_6H_5NH.C{=}S \\ | \\ C_6H_5NH.C{=}S \end{matrix} + \begin{matrix} H_2NOH \\ \\ H_2NOH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5NH.C{=}NOH \\ | \\ C_6H_5NH.C{=}NOH \end{matrix} + 2H_2S$$

(Ephraïm, Ber. XXII, 2306.)

Ces auteurs n'en ont d'ailleurs pas tiré de conclusion pour la constitution des thiamides.

Nous n'avons trouvé aucune mention de l'action de l'hydroxylamine sur des thiamides normales complètement substituées. Dès lors rien ne nous assure que la réaction de l'hydroxylamine soit un signe de la présence du complexe CS, comme c'est le cas pour le complexe CO. L'action de l'hydroxylamine sur les thiamides, et particulièrement sur les thiamides complètement substituées, a besoin d'être étudiée plus à fond ; peut-être aura-t-elle une grande importance

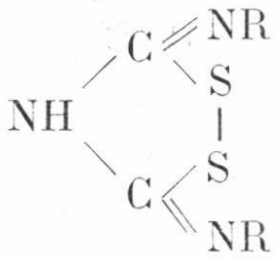
pour la question qui nous occupe. En attendant, on peut toujours admettre que cette réaction peut s'être produite suivant le schéma

$$xC\begin{cases}NR\\SH\end{cases} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\rangle NOH = H_2S + xC\begin{cases}NHR\\NOH\end{cases}$$

Action de l'acide azoteux sur la méthyl- et l'allylthiurée.

(Hector, Journ. f. prakt. Ch. 44, 506.) L'acide azoteux agit sur la méthylthiurée comme oxydant. On obtient par son action un corps nommé par Hector diméthyldithiotétrahydrotriazol et auquel il donne la formule $NH\begin{cases}CS-NCH_3\\CS-NCH_3\end{cases}$. L'allylthiurée se comporte de la même façon.

Etant donné tous les cas d'oxydations des thiurées et des autres thiamides où elles réagissent sous leur forme asymétrique en formant des disulfures, nous nous demandons si les corps en question ne doivent pas peut-être être formulés comme suit:



l'auteur ne donnant aucune preuve à l'appui de la formule qu'il a établie.

Action du cyanogène sur les thiurées mono- et bisubstituées.

(Maly, Zeitschr. f. Ch. 1869, 261; Andreasch, Monatsch. 2, 277; Ber. XIV, 1447; Hector, Privatmittheilung in Beilsteins Handbuch, 3te Aufl. II, 449.)

Le cyanogène agit sur les thiurées mono- et bisubstituées en formant avec elles des produits d'addition qui, traités à chaud par les acides dilués, se transforment dans les acides thioparabaniques correspondants :

$$S:C\begin{cases}NRH\\NRH\end{cases} + \begin{matrix}CN\\|\\CN\end{matrix} = S:C\begin{cases}NR-C:NH\\ \qquad\quad |\\NR-C:NH\end{cases} \longrightarrow S:C\begin{cases}NR-CO\\ \qquad\quad |\\NR-CO\end{cases}$$

Cette réaction est employée à la préparation des acides thioparabaniques ; dans quelques cas seulement on a isolé le produit d'addition intermédiaire. Hector, dans une communication particulière faite à Beilstein, spécifie que le cyanogène réagit sur la phénylthiurée à froid et qu'il faut ensuite le faire bouillir en solution alcoolique pour avoir le corps

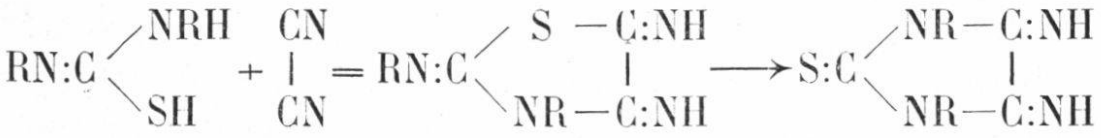
$$S=C\begin{cases}NC_6H_5-C=NH\\ \qquad\qquad\quad |\\NH\quad -C=NH\end{cases}$$

La constitution normale des acides thioparabaniques est prouvée par les faits suivants :

L'azotate d'argent les transforme nettement dans les acides parabaniques correspondants. En traitant un acide thioparabanique par un alcali, on obtient de l'acide oxalique et la thiurée correspondante. En faisant bouillir l'acide diméthylthioparabanique avec de l'eau et du carbonate de baryum, il se forme, avec dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène sulfuré, de la diméthyloxamide.

Nous ne pouvons donc pas douter de la constitution normale des acides thioparabaniques. Par conséquent les produits d'addition que forme le cyanogène avec les thiurées se déduisent aussi de la forme

symétrique de celles-ci. A première vue, il paraît impossible d'expliquer leur formation à partir de la forme asymétrique des thiurées. Cependant, en présence des remarquables transformations intramoléculaires que nous avons constatées dans nos pseudo-dithiobiurets et dont il sera question plus loin, il est permis de se demander si la formation du produit d'addition, qui s'accomplit *à chaud*, n'est pas causée, ici aussi, par transformation intramoléculaire d'un corps de constitution asymétrique primitivement formé, selon l'équation suivante :



Hypothèse de la tautomérie des thiamides.

L'hypothèse la plus généralement admise actuellement sur la constitution des thiamides est celle de la tautomérie de ces combinaisons. L'hypothèse de la tautomérie a été émise, comme on le sait, pour expliquer le fait, souvent constaté, que deux formules de structure différentes se justifient suivant les cas pour exprimer une seule et même combinaison. Ces deux formules diffèrent toujours entre elles par la place qu'y occupe un atome d'hydrogène. Laar (Ber. XVIII, 648 et XIX, 730) a donné le premier une forme scientifique à cette hypothèse, en admettant que cet atome d'hydrogène, très mobile, oscille continuellement entre deux positions limites, qui sont celles où il est indiqué comme fixé dans les deux formules dites tautomériques. Bæyer explique la tautomérie, qu'il appelle aussi desmotropie, un peu différemment; Hantzsch,

entre autres, adopte sa manière de voir. D'après eux, les corps en question existent à l'état solide sous une seule forme définie; en solution, par contre, un certain nombre de molécules se transforment en molécules de l'autre forme. Des deux formes dites desmotropiques, l'une seulement est donc stable à l'état solide, tandis que l'autre, instable, ne peut exister qu'en solution et n'est connue que dans ses dérivés alkyliques. Les deux formes pouvant passer l'une dans l'autre en solution, il s'y produira un état d'équilibre où les transformations dans les deux sens se compenseront réciproquement. Un réactif qui interviendra s'attaquera à celle des deux formes qui convient à sa nature et l'éliminera au fur et à mesure de sa formation; celle-ci continuera jusqu'à ce que tout y ait passé, de sorte que l'effet final sera le même que si cette forme seule avait été présente.

Fœrster (Ber. XXI, 1857) a surtout défendu cette théorie pour la thiurée. Hantzsch l'admet pour les thiurées et les thiamides. Il fait remarquer à ce propos (Ann. 250,262) qu'on connaît deux modifications de la thiurée, avec deux points de fusion différents, 172° et 149° — ce dernier est celui de la thiurée une fois fondue, puis resolidifiée — (Prätorius, Journ. prakt. Ch. 21,141), et que de même Jacobsen (Ber. XXI, 2627) trouva deux modifications différentes pour la β-thiacétonaphtalide.

Les thiamides à l'état solide auraient donc la forme normale, mais en solution un certain nombre de molécules prendraient la forme asymétrique, et celles-là seules réagissant, le produit final serait le même que si les thiamides avaient déjà, à l'état solide, la constitution asymétrique.

Nous ne nions nullement la possibilité de transformations intramoléculaires dans les solutions des thiamides. Nous avons, au contraire, exposé, au commencement de cette étude, que des transformations pareilles doivent nécessairement être admises lors de leurs formations, puisque les mêmes thiamides incomplètement substituées se produisent soit par les modes de formation qui devraient conduire à un corps de forme symétrique, soit par ceux qui devraient conduire à un corps de forme asymétrique. Nous sommes persuadé qu'un corps à l'état solide doit avoir une constitution chimique définie. Mais pourquoi celle-ci serait-elle la constitution normale et non la constitution asymétrique?

L'adoption de l'hypothèse de la tautomérie entre la forme normale et la forme asymétrique entraîne nécessairement, selon nous, l'adoption de la tautomérie pour les différentes formes asymétriques possibles pour un même corps. Par contre, la constatation de la tautomérie entre les deux formes asymétriques

$$RNC\begin{cases}NHR'\\SH\end{cases} \quad \text{et} \quad R'NC\begin{cases}NHR\\SH\end{cases}$$

par exemple, ne prouve nullement la présence de molécules symétriques $S:C\begin{cases}NHR\\NHR'\end{cases}$. La constitution de ces corps à l'état solide peut tout aussi bien être celle exprimée par une des deux formules asymétriques ci-dessus que celle exprimée par la formule symétrique.

Pourquoi envisage-t-on la forme symétrique comme stable et la forme asymétrique comme instable? Une

raison en est l'analogie apparente entre les thiamides et les amides. Or cette analogie n'existe pas; toutes leurs réactions sont là pour le prouver. Les cas où les thiamides se transforment directement en amides — nous en avons cité plusieurs — sont toujours dus à des réactions secondaires; ils ne prouvent jamais une analogie de constitution entre ces deux classes de corps. En outre, la double liaison du soufre au carbone nous paraît moins stable que celle de l'azote au carbone et n'a pas de ressemblance avec celle de l'oxygène au carbone; qu'on pense seulement à la grande différence de stabilité qui distingue les thioaldéhydes et les thiocétones, à peine connues, des combinaisons oxygénées correspondantes. Si donc il y a tautomérie entre la formule symétrique et la formule asymétrique des thiamides, nous serions disposé à croire que cette dernière sera la forme stable, et que la forme normale sera instable.

Mais cette tautomérie est loin d'être prouvée. L'existence en solution de molécules de thiamides à constitution symétrique n'est pas, à notre avis, constatée actuellement avec assez de certitude pour qu'on soit en droit d'en tirer cette conclusion.

Nous avons énuméré plus haut les cas où les thiamides paraissent réagir sous leur forme symétrique; nous serons obligé de suspendre une conclusion définitive tant que ces cas n'auront pas été examinés de près et avec soin. Mais nous croyons qu'une étude attentive montrera que là, comme dans toutes leurs autres réactions, les thiamides se comportent comme des combinaisons de constitution asymétrique et qu'elles ne réagissent jamais que sous cette forme. La conséquence en serait que l'hypothèse de la tau-

tomérie entre la forme symétrique et la forme asymétrique des thiamides ne s'appuie sur aucun fait et doit par conséquent être abandonnée.

Notre opinion est que les thiamides incomplètement substituées sont des corps de la forme générale dite asymétrique $R.C\begin{cases} NH \\ SH \end{cases}$

Les recherches qui vont être exposées dans ce travail nous fourniront encore de nouveaux arguments en faveur de cette manière de voir.