

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

SUR QUELQUES
PHÉNYLBENZIMINOTHIURÉES
ET
THIOACYLGUANIDINES
COMPLÈTEMENT SUBSTITUÉES

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

PHILIPPE CLOTTU

CHIMISTE DIPLOMÉ



NEUCHÂTEL
IMP. DELACHAUX & NIESTLÉ S. A.

1933

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de MM. les professeurs H. Rivier et M. de Montmollin, autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, avril 1933.

Le doyen :

L.-GUSTAVE DU PASQUIER

Ce travail a été exécuté pendant les années 1931-1933 au laboratoire de chimie organique de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de M. le Dr H. Rivier, professeur. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma profonde reconnaissance pour l'intérêt constant qu'il m'a témoigné au cours de mes recherches.

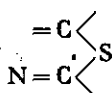
Mars 1933.

P. CLOTTU.

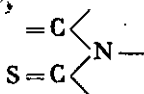
PARTIE THÉORIQUE

INTRODUCTION

Les phénylbenziminothiurées et les thioacylguanidines, que nous étudions dans ce travail, rentrent dans la classe des *iminosulfures*. Les iminosulfures sont des combinaisons présentant le groupement caractéristique :

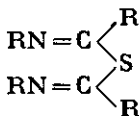


Il leur correspond des isomères dont le groupe caractéristique est :



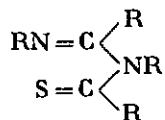
Dans certains cas, les isomères d'une forme peuvent se transposer dans ceux de l'autre.

Un grand nombre de corps contenant ces groupements ont déjà été étudiés. Une revue bibliographique des transpositions d'iminosulfures a été faite par MM. Rivier et Ch. Schneider¹. Il y a lieu de mentionner les iminosulfures décrits à la page 127 de leur travail. Les auteurs ont donné aux iminosulfures de forme :

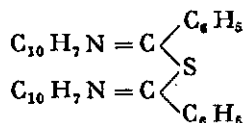


le nom de *sulfures d'anilides*, auxquels correspondent des isomères de forme :

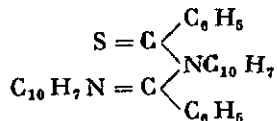
¹ Helv. 3. 115 (1920).



Ils ont constaté qu'en règle générale on ne peut obtenir les deux séries d'isomères en question, vu la facilité avec laquelle des transpositions font passer les corps de l'une des formes dans ceux de l'autre. En général c'est la forme la plus symétrique, soit celle qui porte le soufre en simple liaison entre deux atomes de carbone, qui est la plus stable. Il y a lieu toutefois de signaler une exception : le sulfure d' α -benznaphtalide



qui est jaune, se transpose, sous l'influence de la chaleur, dans son isomère la thiobenzoyl-di- α -naphthylbenzénylamidine



qui est rouge. Phénomène pour lequel il ne fut donné aucune explication.

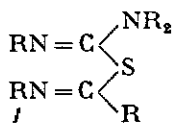
M. J. Burmann avait étudié, une douzaine d'années auparavant, des guanylthiurées hexasubstituées¹. Il avait préparé des isomères de formes



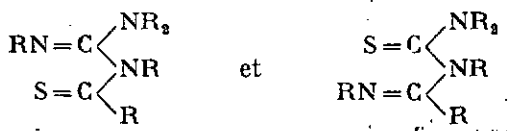
Il avait appelé guanylthiurées les corps de la première forme, et pseudo-guanylthiurées ceux de la seconde. Il serait préférable de les appeler N- et S- guanylthiurées. Les corps de ces deux séries, que M. Burmann a préparés, ont tous un caractère nettement basique et aucune transposition ne fut constatée.

¹ Bul. Soc. neuch. sc. nat. 37 (1911).

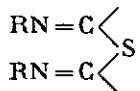
En comparant les travaux sur les iminosulfures étudiés par M. Schneider et ceux sur les guanlylthiurées étudiées par M. Burmann, nous avons pensé qu'il serait intéressant de préparer des combinaisons ayant la forme



et leurs isomères de forme



car dans les trois cas (cas Schneider, Burmann, et Clottu) les corps étudiés portent le même radical



Nous avons déjà vu que dans les combinaisons de ce radical avec deux groupes C_6H_5 il y a une telle facilité de transposition qu'une seule forme est isolable, et qu'au contraire, dans ses combinaisons avec deux groupes NR_2 la faculté de transposition est nulle. Qu'en sera-t-il dans le cas intermédiaire, c'est-à-dire si nous combinons ce radical avec un C_6H_5 et un NR_2 ? C'est la solution de cette question qui a été le but de ce travail. Disons tout de suite que les résultats auxquels nous sommes arrivés ne correspondent pas à nos prévisions. Nous avons trouvé trois séries d'isomères stables et non transposables, comme les deux séries de M. Burmann.

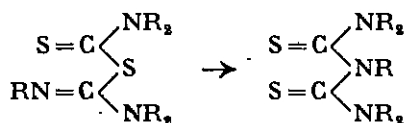
PARTIE THÉORIQUE GÉNÉRALE

DES TRANSPOSITIONS DANS LE GROUPE DES IMINOSULFURES

Pour interpréter les transpositions qui se produisent dans le groupe des iminosulfures, on peut faire appel à plusieurs hypothèses. Elles pourraient être en relation, par exemple, avec la symétrie de la molécule, ou avec le caractère plus ou moins négatif des groupes migrants.

1. Hypothèse de la symétrie de la molécule.

Elle a été émise par Braun ¹ en 1909, et reprise par Billeter; l'un et l'autre pensaient que les combinaisons de caractère symétrique sont plus stables que leurs isomères asymétriques. Les divers radicaux auraient une tendance à se disposer dans l'espace le plus symétriquement possible. Billeter avait été conduit à cette idée en constatant que les pseudodithiobiurets pentasubstitués de constitution asymétrique se transforment par la chaleur en leurs isomères symétriques :



La transposition, que nous citons plus haut (p. 6), d'un corps symétrique se transformant par la chaleur en son isomère asymétrique montre toutefois que cette hypothèse ne peut pas aujourd'hui être conservée.

¹ B. 42. 2743 (1909).

2. Hypothèses du caractère plus ou moins négatif des radicaux migrants.

L'étude des nombreux cas de transposition connus chez les amides et les thiamides permet d'expliquer les résultats obtenus dans ce travail. Voir à ce sujet les travaux de Chapman : Soc. (1926) 128. 2296 et Soc. (1925) 127. 1992.

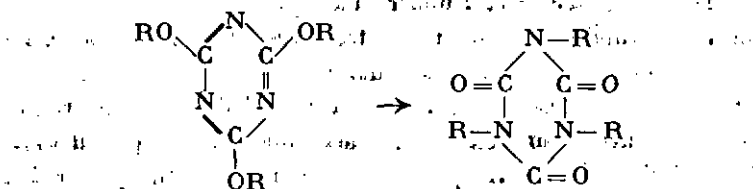
Donnons ici un aperçu de ces migrations dans le cas des amides et des thiamides.

A) AMIDES

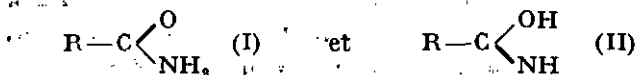
On sait que les esters de l'acide cyanique normal sont si instables qu'ils n'ont pu être isolés. Ils se transforment spontanément en esters de l'acide isocyanique, avec migration des radicaux alcoyles ou aryles, de l'oxygène sur l'azote.



On connaît par contre les deux séries d'esters de l'acide cyanurique. Les esters alcoylés sur l'oxygène se transposent par la chaleur avec migration des radicaux de l'oxygène sur l'azote.



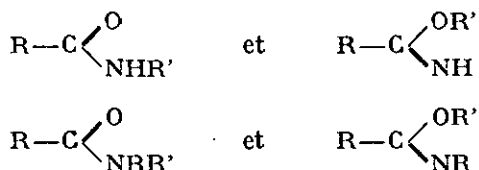
Des cas analogues ont été constatés chez les amides. Celles-ci existent sous deux formes tautomériques :



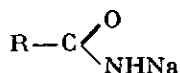
Hantzsch ¹ a montré par des études spectroscopiques que la benzanilide et la trichloracétamide ont, en solution alcoolique, la forme II. Hantzsch estime que les dérivés métalliques des amides portent toujours le métal fixé à l'oxygène.

¹ B. 64. 661 (1931).

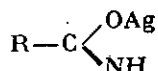
Les dérivés alcoylés et arylés des amides existent sous les deux formes isomériques :



L'alcoylation des amides donne tantôt des dérivés de la première forme, tantôt des dérivés de la seconde. En général, en présence d'un alcali, c'est le premier cas; en présence de Ag_2O le second. Les closos se passent comme si les dérivés sodiques des amides avaient la forme :



les sels d'argent, la forme :



D'après Matsui¹ et Bühner² l'alcoylation de l'acétamide et de la benzamide par $\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$ fixe l'alcoyle sur l'oxygène. Le sel de sodium de la benzamide donne avec les halogène-alcoyles le produit de substitution sur l'azote; celui d'argent, le produit de substitution sur l'oxygène. L'acétamide donne par alcoylation l'imino-éther correspondant avec une certaine proportion (35 % à 275°) de l'amide alcoylée sur l'azote.

Wislicenus et Goldschmidt³ ont fait remarquer que le dérivé sodique n'agit qu'à chaud, tandis que la réaction avec l'azotate d'argent se fait à froid. Il se pourrait donc que, dans les cas où le dérivé sodique donne l'amide normale, celle-ci résulte de la transposition d'un imino-éther.

Wheeler⁴ a montré que sous l'action de l'iode de méthyle

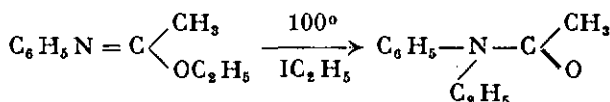
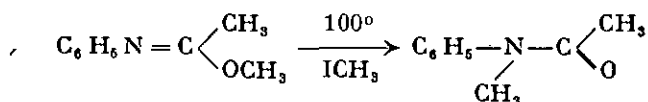
¹ C. 1911. I. 981.

² A. 333. 289 (1904).

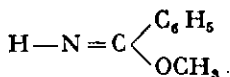
³ B. 33. 1467 (1900).

⁴ Am. 30. 24 (1913).

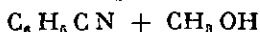
ou de l'iodure d'éthyle, les imino-éthers suivants se transforment en amides.



Wislicenus et Goldschmidt (idem) ont étudié ces transpositions *sans halogène-alcoyles*. Ils ont constaté que les imino-éthers non substitués sur l'azote sont trop instables pour se transposer par la chaleur. Ainsi :

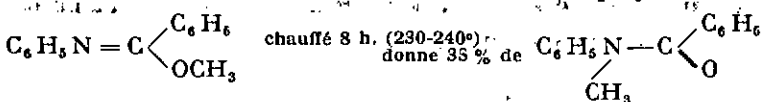
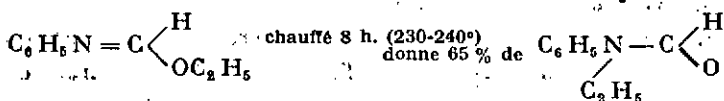
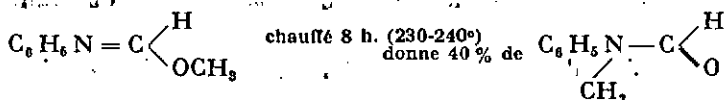


se décompose en :

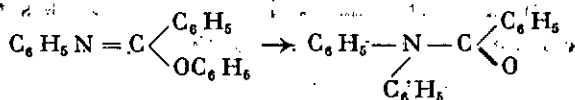


sans se transposer.

Par contre :



La transposition se fait plus facilement quand c'est un *radical aryle* qui migre. Mumm, Hesse et Volquartz¹ ont constaté la transposition du phényl-imino-benzoate de phényle en diphényl-benzamide :



¹ B. 48. 379 (1915).

Chapmann ¹ a étudié de nombreux cas analogues de migration de radicaux aromatiques. Exemples :

N phénylbenzimidino-o-chlorophényléther;
N phénylbenzimidino-p-chlorophényléther;
benzoyl-o-chlorodiphénylamine;
benzoyl-m-chlorodiphénylamine;
benzoyl-p-chlorodiphénylamine;
tolyl-benzimidino-p-tolyléther;
benzoyl-di-tolylamine.

Il a constaté que ces transpositions sont quantitatives et se font d'autant plus facilement que le radical est plus négatif.

CONCLUSION

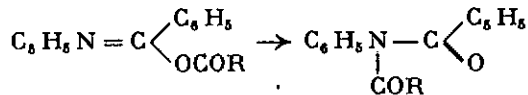
Dans les amides, les radicaux alcoyles migrent difficilement, les radicaux aryles migrent d'autant plus facilement qu'ils sont plus négatifs.

Radicaux acyles.

Bell ² a constaté des migrations de groupes acyles du soufre sur l'azote, dans les o-aminophénols.

Les amides donnent avec les chlorures et anhydrides d'acides des dérivés diacylés sur l'azote.

Mumm, Hesse et Volquartz ³ ont cherché à préparer des amides acylées sur l'oxygène par l'action de l'iminochlorure de benzanilide sur des sels d'acides organiques. Ils ont obtenu des dérivés diacylés sur l'azote.



Les corps de la première forme sont trop instables pour être isolés.

L'acylation des urées fixe toujours le groupe acyle sur l'azote. On ne connaît pas d'urées acylées sur l'oxygène.

¹ Soc. (1925). 127. 1992. Soc. (1926). 2296. 128.

² C. 1932. I. 936. Soc. (1931). 52. 2962.

³ B. 48. 379 (1915).

CONCLUSION

Dans les amidés et les urées, les groupes acyles migrent si facilement de l'oxygène sur l'azote qu'on ne peut pas isoler de corps acylés sur l'oxygène.

B) THIAMIDES

On sait que certains esters thiocyaniques se transposent par la chaleur dans les sénévols correspondants. C'est le cas surtout des thiocyanates aliphatiques.

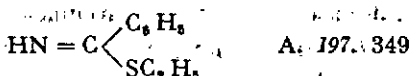


Lankelma et Knauf ¹ signalent des cas de migration de radicaux acyles du soufre sur l'azote dans les o-aminothiophénols. Dans les thiamides, on a constaté des cas de migration de radicaux soit du soufre sur l'azote, soit de l'azote sur le soufre. Hantzsch ² a conclu de l'étude des spectres d'absorption de certaines thiamides qu'elles ont en solution alcoolique la forme thionique. Celle-ci paraît au contraire exclue pour la thiurée d'après le travail de J. Borel ³. Les sels métalliques des thiamides paraissent avoir le métal toujours fixé au soufre. On le voit déjà par la différence de coloration entre les thiamides et leurs sels.

Alcoylthiamides.

Par l'alcoylation des thiamides ⁴ et des thiurées, l'alcoyle se fixe toujours sur le soufre. Par d'autres procédés on peut obtenir des isomères alcoylés sur l'azote. Ces deux séries de corps ne paraissent pas pouvoir se transposer l'une dans l'autre.

Un exemple de thiamide alcoylée sur le soufre est le corps



¹ Am. 53. 309 (1931). C. 1931. I. 1441.

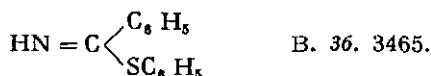
² B. 64. 661 (1931).

³ Thèse J. Borel (Université Neuchâtel). Heiv. 6. 1219 (1928).

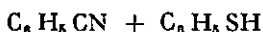
⁴ A. 197. 348-350 (1897).

Arylthiamides.

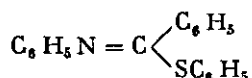
Les dérivés des thiamides arylés sur le soufre paraissent être connus seulement en petit nombre ¹. L'un d'entre eux est le corps



Il est peu stable et se décompose en :



Chapmann ² a étudié la transposition du phényl-imino-thio-benzoate de phényle :



Il se transpose beaucoup plus difficilement que le dérivé oxygéné correspondant. On obtient en le chauffant longtemps des produits de décomposition et très peu de diphénylthiobenzamide.

Il n'est pas indiqué de cas de transposition dans les alcoyl-ou aryl-isothiurées.

CONCLUSION

La migration de groupes alcoyles ou aryles du soufre sur l'azote dans les thiamides ne se fait pas ou se fait très incomplètement.

Acythiamides.

Les thiocyanates d'acyles ne sont connus en général que sous une seule forme, la forme iso (sénévols).

Exemple : le benzoïlsénévol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$

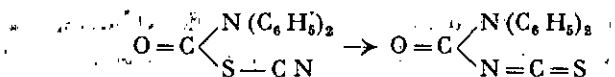
Cependant B. Johnson et Levy ³ mentionnent le *thiocyanate de diphénylcarbamide* qui, chauffé à 140°, se transpose dans le sénévol correspondant ⁴.

¹ B. 36. 4365 (1903).

² Soc. 1926. I. 2296.

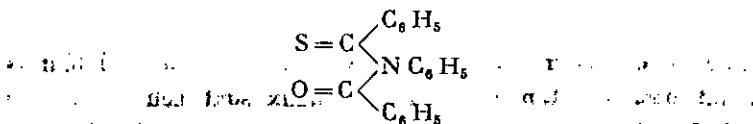
³ Am. 38. 460 (1916).

⁴ C. 1907. II. 1972.



Le groupe diphenylcarbamyle migre du soufre sur l'azote. Il en est de même pour les thiocyanates de thiocarbamyle¹.

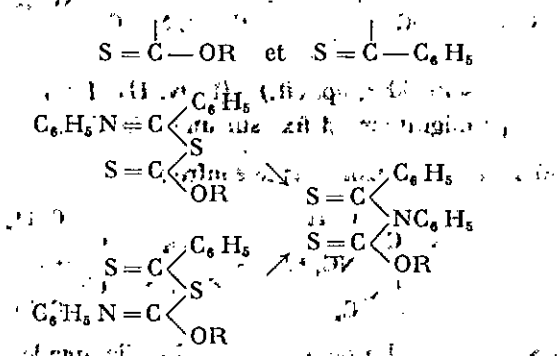
Les acylthiamides, au sens restreint du terme (acylé = R-CO), sont peu connues. On ne connaît qu'une forme acylée sur l'azote. Exemples : la benzoyl-thiobenzamide (Beilst. IX. 425);



L'isomère acylé sur le soufre n'est pas connu. Quand on attendrait sa formation, on obtient la forme ci-dessus.

D'autres acylthiamides, aussi acylées sur l'azote ont été préparées par Matsui². Ce sont la diacétylthiobenzamide (rouge), la phtalylthiobenzamide (violette) et quelques dérivés analogues de la p-thiotoluamide.

Le groupe des *iminoxanthides*³ présente la migration, du soufre sur l'azote, des groupements :



On ne peut pas isoler les corps acylés sur le soufre. Dixon⁴ a étudié de nombreuses *acylthiurées*. Il a constaté que

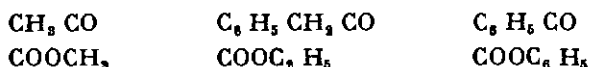
¹ C. 1930. II. 1066.

² Mem. Kyoto Univ. II. 241.

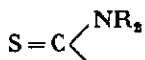
³ Helv. 8, 118 et Helv. 6, 605.

⁴ Soc. 101, 2502 (1912) et C. 1913. I. 1270.

le groupe acyle se fixe d'abord sur le soufre des thiurées, mais migre en général par la chaleur du soufre sur l'azote. C'est le cas des groupes :

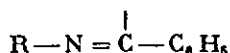


Il en est de même dans les dithiobiurets ¹. Les groupes



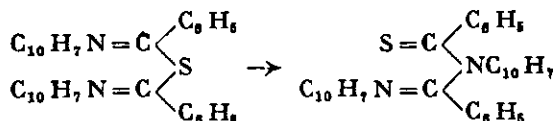
migrent du soufre sur l'azote. Mais les pseudo-dithiobiurets étant basiques, tandis que les normaux sont neutres, l'acide chlorhydrique produit, dans certains cas, la migration inverse.

Considérons maintenant les groupes de caractère moins négatif



Ici nous constatons trois cas :

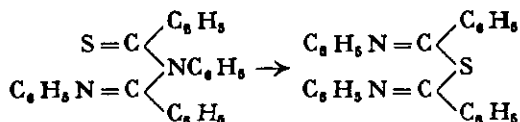
1) Migration du soufre sur l'azote :



(Schneider, op. cit.) (Helv. III. 120.)

Le groupe migrateur est fixé sur une thiamide.

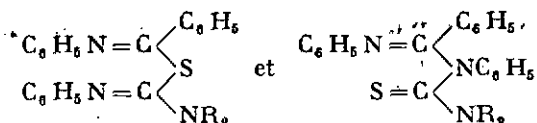
2) Migration de l'azote sur le soufre :



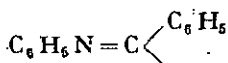
(Cas Schneider) La migration est si facile, que le premier ne peut être isolé. Le groupe migrateur est aussi fixé sur une thiamide.

3) Pas de transposition.

¹ Billeter et Strohl B. 21. 102. Thèse de M. Rivier 56.

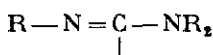


Ces corps sont étudiés dans ce travail. Ils sont stables. Le groupe



est fixé sur une thiurée.

Considérons enfin les groupes de caractère encore plus positif.



Ces groupes ne migrent pas, qu'ils soient fixés sur une thimide (cas de ce travail) ou sur une thiurée (cas des corps de Burmann).

CONCLUSION

Les groupes acyles, de caractère nettement négatif, peuvent soit se fixer de suite sur l'azote, soit se fixer d'abord sur le soufre et migrer ensuite sur l'azote. Les groupes de caractère moins négatif peuvent soit migrer du soufre sur l'azote, soit migrer de l'azote sur le soufre, soit ne pas migrer.

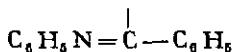
Les groupes de caractère nettement positif, ne migrent pas, qu'ils soient fixés au soufre ou à l'azote.

Le caractère symétrique ou asymétrique de la molécule ne paraît pas jouer de rôle.

APPLICATION A NOS TRAVAUX DE LA THÉORIE DES TRANSPOSITIONS

Les phénylbenziminothiurées complètement substituées que nous étudions dans ce travail présentent :

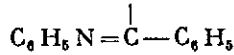
1) la S-(phénylbenzimino)-méthylthiocarbanilide et son homologue éthylo, le groupe :



fixé au soufre.

Il n'y a pas de migration.

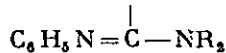
2) la N- (phénylbenzimino)-méthylthiocarbanilide et son homologue éthylé, le groupe :



fixé à l'azote.

Il n'y a pas de migration.

3) la thiobenzoylméthyltriphénylguanidine et son homologue éthylé, le groupe :



fixé à l'azote.

Il n'y a pas de migration.

Dans ces trois cas nous sommes en présence de groupes positifs. Ceux-ci, comme nous venons de le voir, n'ont qu'une très faible tendance à migrer. C'est tout particulièrement le cas pour le troisième, qui est le plus positif et qui n'a aucune aptitude à migrer.

Nous voyons que l'étude du caractère chimique de certains radicaux dans les iminosulfures nous permet d'expliquer les faits constatés dans notre travail.

Avant de le commencer, nous espérions observer des migrations dans les produits finaux que nous voulions préparer. Rappelons que cet espoir était basé sur le fait que les iminosulfures préparés par M. Schneider présentaient des migrations trop rapides, tandis que les corps étudiés par M. Burmann n'en présentent aucune. Nos produits ayant une constitution chimique intermédiaire entre les corps des deux auteurs cités, nous avons pensé que les migrations s'effectueraient à des vitesses favorables. Ces espoirs ont été déçus, puisque nous n'avons pas observé de transposition dans nos produits. Cependant, comme nous venons de le voir, l'étude systématique des divers cas de migration a permis d'expliquer ce phénomène. C'est cette étude qui donne à ce travail tout son intérêt.

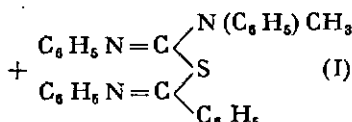
PARTIE EXPÉRIMENTALE

A. INTRODUCTION

Les corps finaux que nous avons préparés sont :

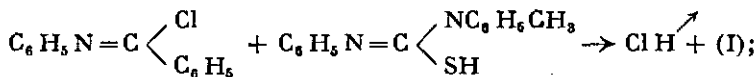
- 1) la S- (phénylbenziminio) - méthylthiocarbanilide;
- 2) la N- (phénylbenziminio) - méthylthiocarbanilide;
- 3) la thio-benzoyl-méthyl-triphényl-guanidine, ainsi que leurs homologues éthylés.

1° S- (phényl-benziminio) - méthyl-thio-carbanilide.

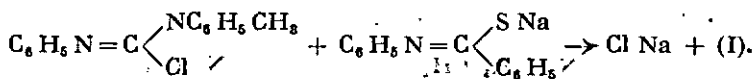


Je l'ai préparée par deux méthodes :

a) par l'action de l'iminochlorure de benzanilide sur la méthylthiocarbanilide



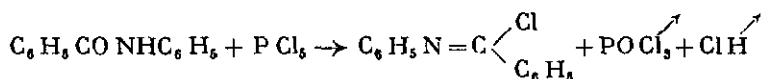
b) par l'action du sel de sodium de la thiobenzanilide sur la méthyldiphénylchloramidine.



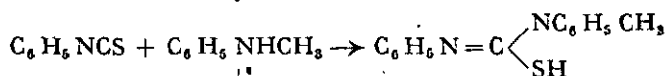
Les produits intermédiaires sont :

A) Première méthode

l'iminochlorure de benzanilide, que l'on obtient en faisant agir le pentachlorure de phosphore sur la benzanilide,



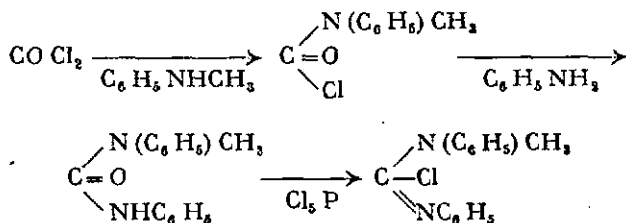
et la méthylthiocarbanilide, qui s'obtient par l'action du phénylsénévol sur la méthylaniline.



B) Deuxième méthode

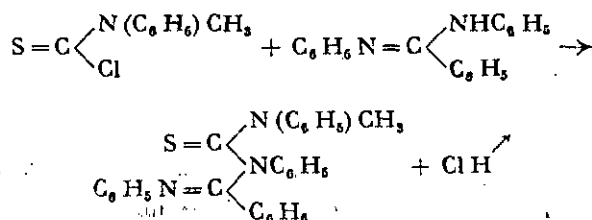
la thiobenzanilide, que l'on obtient en sulfurant la benzanilide, et la méthyldiphénylchloramidine, que l'on prépare par la série de réactions suivantes :

Le phosgène sur la méthylaniline donne le chlorure méthylphényl-carbamique, sur lequel on fait agir deux molécules d'aniline. On obtient la méthylcarbanilide. Celle-ci traitée par le pentachlorure de phosphore donne la méthyldiphénylchloramidine.

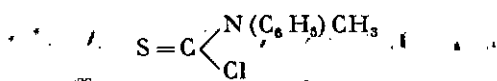
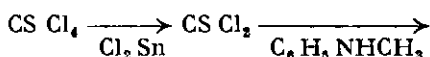


2° N- (phényl-benzimino) - méthyl-thio-carbanilide.

Je l'ai préparée par l'action du chlorure méthylphényl-thio-carbamique sur la diphenylbenzamidine.



Le chlorure méthylphénylthiocarbamique s'obtient par les réactions suivantes : réduction du perchloirméthylmercaptan par le chlorure stanneux, ce qui donne le thiophosgène, qu'on fait agir sur la méthylaniline.

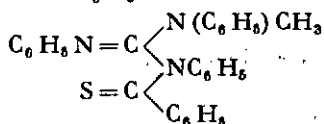
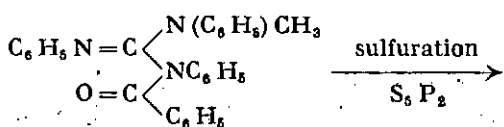
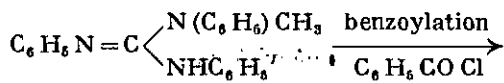
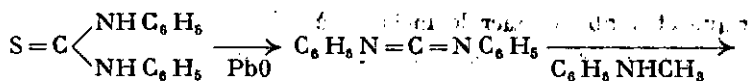


La diphenylbenzamidine a été préparée de deux manières :

- a) par l'action de l'iminochlorure de benzanilide sur l'aniline;
- b) en faisant agir le trichlorure de phosphore sur la benzanilide, en présence de chlorhydrate d'aniline.

3° Thio-benzoyl-méthyl-triphényl-guanidine.

Je l'ai préparée par sulfuration de la benzoylméthyl-triphényl-guanidine. Cette dernière s'obtient par les réactions suivantes : Désulfuration de la thiocarbanilide par l'oxyde de plomb, ce qui donne la carbodiphénylimide, qui, traitée par la méthylaniline, donne la méthyltriphénylguanidine. Cette dernière est benzoylée par la méthode de Schotten-Baumann et l'on obtient la benzoyl-méthyl-triphényl-guanidine, qu'il suffit ensuite de sulfurer pour avoir le produit final.



J'ai classé les divers produits intermédiaires dans l'ordre suivi pour la préparation des corps finaux.

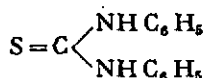
Les produits éthylés sont indiqués à la suite des corps méthylés correspondants.

B. PRODUITS INTERMÉDIAIRES UTILISÉS DANS LA PRÉPARATION DE :

1° S - (PHÉNYLBENZIMINO) - MÉTHYLTHIOCARBANILIDE

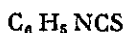
A) Première méthode

Thiocarbanilide



J'ai utilisé la méthode souvent employée dans le laboratoire de chimie de notre Université. Elle consiste à mélanger de l'aniline à un poids de sulfure de carbone double de la quantité théorique et à abandonner le mélange à lui-même pendant quatre semaines environ. Le rendement brut de l'opération est de 95 %.

Phénylsévérol

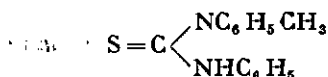


Pour le préparer, j'ai utilisé la méthode de Weith¹. On décompose la thiocarbanilide par l'acide chlorhydrique concentré à chaud. On distille à la vapeur d'eau, sépare le phénylsévérol dans un entonnoir à robinet, lave et sèche. On est obligé, pour

¹ Z für Ch. 1869. 589.

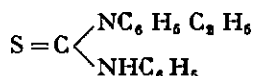
obtenir de bons rendements, de travailler avec de petites quantités. Point d'ébullition : 220°. Rendement : 58 gr. par opération en partant de 250 gr. de thiocarbanilide.

Méthylthiocarbanilide



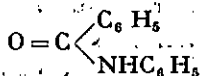
On fait agir, en suivant la méthode de Gerhardt¹, des quantités équimoléculaires de méthylaniline et de phénylsénévol. La réaction est énergique. J'ai obtenu après refroidissement une masse blanche et dure, que j'ai dissoute et recristallisée dans l'alcool. Pt fus. : 87°. Rendement : 85 %.

Éthylthiocarbanilide



Je l'ai préparée comme la méthylthiocarbanilide, en faisant agir l'une sur l'autre des quantités équimoléculaires d'éthylaniline et de phénylsénévol.

Benzanilide



J'ai utilisé deux procédés différents de préparation, qui tous deux m'ont donné d'excellents rendements.

a) Méthode Hübner²

J'introduis dans un ballon des quantités équimoléculaires d'acide benzoïque et d'aniline. Le ballon est surmonté d'une tubulure coudée suffisamment grande pour séparer l'eau, qui se

¹ B. 17. 2089 (1884).

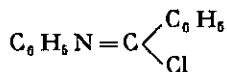
² A. 208. 291 (1880).

forme dans la réaction, de l'aniline. On chauffe jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'eau. J'ai versé ensuite le contenu dans une capsule en porcelaine, lavé à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau et à l'hydroxyde de sodium et enfin rincé à l'eau. Dissous et recristallisé dans l'alcool. Pt fus. : 163°. Rend. : 85 %.

b) *Méthode de Schotten-Baumann* ¹

Dans un flacon, pourvu d'un puissant agitateur mécanique, je verse de l'aniline et une solution aqueuse de carbonate de sodium. Je laisse couler ensuite lentement, dans ce mélange, du chlorure de benzyle. La réaction qui se produit est vive. Il se forme un précipité blanc; ce dernier est lavé et cristallisé dans l'alcool. Pt fus. : 163°. Rend. : 90 %.

Imino-chlorure de benzanilide



Pour le préparer, j'ai suivi la méthode de Gerhardt ². Dans un ballon, muni d'un tube à chlorure de calcium, on introduit de la benzanilide pulvérisée et soigneusement séchée. On ajoute petit à petit du pentachlorure de phosphore et l'on chauffe légèrement. La réaction une fois amorcée, on ôte la flamme. Pour terminer, il est nécessaire de chauffer à nouveau. On obtient un liquide jaune, qui, par refroidissement, se prend en masse compacte. On distille pour chasser l'oxychlorure de phosphore formé. Une distillation fractionnée permet d'obtenir tout de suite un corps relativement pur. Pt ébul. : 310°. On peut d'ailleurs le cristalliser dans l'éther de pétrole et on l'obtient alors en paillettes jaune pâle. Pt fus. : 41°. Rend. : 80 %.

Ayant eu au début quelques difficultés à obtenir cet imino-chlorure, j'ai essayé de le préparer par l'action du chlorure de thionyle sur la benzanilide. Ce procédé ne m'a malheureusement donné que de forts mauvais rendements (18 %).

¹ A. Ch. (3). 14. 124 et A. 60. 311 (1869).

² A. 184. 79 (1894).

B) Deuxième méthode

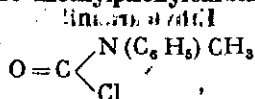
Phosgène



Pour le préparer, j'ai utilisé la méthode d'Erdmann¹. Elle consiste à faire agir l'anhydride sulfurique sur le tétrachlorure de carbone.

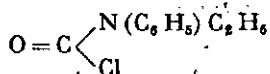
Dans un ballon contenant le tétrachlorure de carbone et surmonté d'un réfrigérant ascendant, on introduit petit à petit, par un entonnoir à robinet, de l'oleum à 80 % d'anhydride. On chauffe au bain d'huile, en maintenant une ébullition modérée. Au sommet du réfrigérant se trouve une tubulure qui conduit le phosgène formé dans des serpentins et une ampoule, refroidis énergiquement par un mélange réfrigérant glacé et sel. Le phosgène formé est ensuite distillé. Il bout à 8°.

Chlorure méthylphénylcarbamique²



Il s'obtient par l'action du phosgène sur la méthylaniline. On introduit le phosgène à l'état gazeux dans une solution benzénique de méthylaniline. On agite et on sature. L'absorption est forte, il y a dégagement de chaleur. On chasse l'excès de phosgène en chauffant au bain-marie. Par refroidissement, on obtient des cristaux tabulaires incolores. Lavé et séché ces derniers. Rend. : 87 %.

Chlorure éthylphénylcarbamique

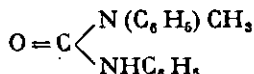


¹ Vanino 268.

² B. 12. 1165 (1879).

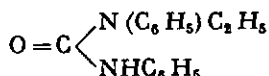
Il se prépare comme le chlorure méthylphénylcarbamique, en faisant agir le phosgène sur une solution benzénique d'éthylaniline. On obtient également par refroidissement de beaux cristaux incolores. Rend. : 90 %.

Méthylcarbanilide



Elle s'obtient en faisant agir deux molécules d'aniline sur une molécule de chlorure méthylphénylcarbamique. Sans dissolvant la réaction est très vive et il se forme de la carbanilide. La réaction se fait bien en dissolvant le chlorure dans trois fois son poids d'alcool. On chauffe doucement au bain-marie, puis, une fois la réaction en train, on diminue la flamme. Par concentration et refroidissement, on obtient la méthylcarbanilide en aiguilles blanches. Pt de fus. : 108°. Rend. : 78 %.

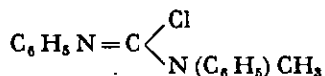
Éthylcarbanilide



Je l'ai préparée comme la méthylcarbanilide, par l'action du chlorure éthylphénylcarbamique sur l'aniline.

Aiguilles blanches. Pt fus. : 127°. Rend. : 75 %.

Méthyl-diphénylchloramidine

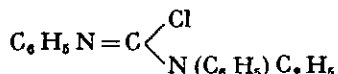


Elle s'obtient en faisant agir le pentachlorure de phosphore sur la méthylcarbanilide.

L'opération se fait d'une manière analogue à la préparation de l'iminochlorure de beozanilide. On chauffe le mélange dans

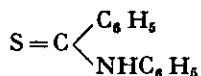
un ballon à distiller, vers 100°; la réaction, une fois amorcée, devient vive. On obtient une masse jaune, que l'on cristallise dans l'éther de pétrole. La méthylchloramidine est très sensible à l'humidité. Pt fus. : 41°.

Éthyldiphénylchloramidine



Je l'ai préparée, comme le corps précédent, par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'éthylcarbanilide. Chauffé au bain-marie dans un ballon à distiller, chassé l'oxychlorure de phosphore au bain-marie dans le vide, fait une distillation fractionnée et recristallisé dans l'éther de pétrole. J'obtiens une poudre cristalline très sensible à l'humidité.

Thiobenzanilide



Je l'ai préparée par sulfuration de la benzanilide.

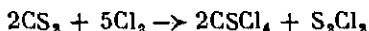
Dans un ballon à trois tubulures, contenant la benzanilide en solution dans le toluène chauffé à ébullition, j'introduis par petites quantités, tout en maintenant une vigoureuse agitation, un poids de pentasulfure de phosphore égal à la moitié de celui de la benzanilide. Après l'introduction du pentasulfure de phosphore, je chauffe et agite encore pendant quarante minutes. La solution qui était jaune est devenue rouge foncé, au cours de la sulfuration. Il s'est déposé aux parois du ballon une masse grasseuse. Décanté, lavé au toluène bouillant. Par refroidissement il se précipite la thiobenzanilide jaune. Rend. : 39 %.

2° N - (PHÉNYLBENZIMINO) -
MÉTHYLTHIOCARBANILIDE
et son homologue éthylé.

Perchlorméthylmercaptan ¹



Dans un grand poudrier, j'ai introduit un kilo de sulfure de carbone et fait passer un courant continu de chlore en agitant mécaniquement le liquide. Calculé la fin de la réaction par la différence de poids de la bombe.



La réaction a duré une vingtaine d'heures et j'ai obtenu un liquide rose rouge de forte odeur. J'ai secoué le produit avec de l'eau pour éliminer le chlorure de soufre, puis distillé à la vapeur d'eau. Rend. : 42 %.

Thiophosgène



Je l'ai préparé par réduction du perchlorméthylmercaptan par le chlorure stanneux. A cet effet, j'ai dissous de l'étain dans de l'acide chlorhydrique concentré. En agitant j'ai ajouté par petites quantités le perchlorméthylmercaptan. Distillé à pression ordinaire et obtenu le thiophosgène. Ebul. : 78 °. Rend. : 85 %.

Méthylaniline



La méthylaniline technique que j'ai utilisée a été purifiée de la manière suivante : Dans un becher contenant la méthylaniline je verse la quantité théorique d'acide chlorhydrique 1,19.

¹ Travaux de Richard et Wavre (Université de Neuchâtel).

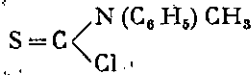
J'évapore le tiers environ, laisse refroidir dans une capsule. Je lave les cristaux de chlorhydrate et mets la base en liberté par l'hydroxyde de sodium, puis sépare dans un entonnoir à robinet, sèche et rectifie.

Éthylaniline



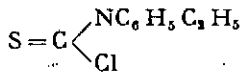
La purification a été faite de la même manière que pour la méthylaniline.

Chlorure méthylphénylthiocarbamique



J'ai utilisé la méthode de Billeter. Dans un entonnoir à robinet, j'introduis des quantités équimoléculaires de thiosphogène en solution dans le chloroforme et de chlorhydrate de méthylaniline dans l'eau. J'ajoute ensuite peu à peu deux molécules d'hydroxyde de sodium titré, tout en refroidissant par de la glace. Au bout d'un certain temps, on ne perçoit plus ni l'odeur ni la couleur du thiophosgène. La réaction est terminée. Je soustre la solution chloroformique, je la sèche avec du chlorure de calcium. J'élimine le chloroforme en distillant d'abord au bain-marie, puis dans le vide. J'obtiens un produit qui a l'aspect du miel et qui, après bien des efforts, cristallise dans l'éther de pétrole¹.

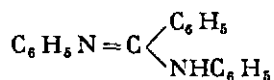
Chlorure éthylphénylthiocarbamique



Il se prépare comme le chlorure méthylphénylthiocarbamique en partant de l'éthylaniline. Ce corps a le même aspect que son homologue inférieur et cristallise un peu plus facilement.

¹ B. XX. 232. 1629 (1887).

Diphénylbenzamidine



Je l'ai préparée par deux méthodes.

a) Méthode de Gerhardt¹.

On fait agir de l'iminochlorure de benzanilide sur l'aniline. Dans un ballon on introduit l'iminochlorure, on chauffe pour l'avoir liquide et l'on ajoute par petites portions l'aniline en solution dans du benzène. La réaction est assez vive; il se forme, à côté du chlorhydrate d'aniline, le chlorhydrate de la nouvelle base. En la traitant par les alcalis, la diphénylbenzamidine se dépose en un gros précipité blanc. Ce dernier, fraîchement précipité, est facilement soluble dans l'acide chlorhydrique, tandis que cette même base séchée l'est très peu. L'alcool dissout facilement la diphénylbenzamidine, que j'ai ensuite cristallisée dans ce dissolvant. Elle se présente en aiguilles prismatiques, fondant à 144 °.

b) Méthode de Hofmann².

On fait agir le trichlorure de phosphore sur une solution de benzanilide contenant en suspension du chlorhydrate d'aniline, dans le rapport d'une molécule du premier pour trois molécules des deux autres.

Dans ce but, j'ai utilisé un ballon rond à trois tubulures. A l'une d'elles est fixé un réfrigérant ascendant, à la tubulure centrale un agitateur à fermeture à mercure. A la troisième tubulure est un entonnoir à robinet. J'ai introduit dans le ballon, en maintenant une vigoureuse agitation, des quantités équimoléculaires de chlorhydrate d'aniline et de benzanilide en suspension dans l'essence d'automobile. Au moyen de l'entonnoir à robinet, j'introduis très lentement le trichlorure de phosphore. Avant

¹ A. 108. 219 (1858). A. 184. 83 (1872).

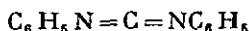
² Z. 1866. I. 165.

l'opération, le tout avait été chauffé au bain-marie. La réaction est vive, le dégagement de chaleur est suffisant, pendant la réaction, pour permettre de supprimer toute chauffe. Le chlorhydrate qui se forme est lavé, décomposé par un alcali et cristallisé dans l'alcool. On obtient le même produit que par la méthode précédente. Pt fus. : 144°.

3° THIOBENZOYLMÉTHYLTRIPHÉNYL- GUANIDINE

et son homologue éthylo.

Carbodiphénylimide



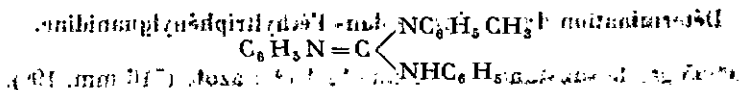
Je l'ai préparée par désulfuration de la thiocarbanilide, par l'oxyde de plomb ou de mercure.

Dans un ballon j'introduis deux litres de benzène, je chauffe à ébullition, puis, après avoir ôté la flamme, j'introduis la thiocarbanilide jusqu'à saturation. Ajouté ensuite un fort excès d'oxyde de plomb et fait bouillir pendant deux heures. Filtré au plantamour, laissé refroidir, décauté les premiers dépôts formés, concentré la solution restante. J'obtiens la carbodiphénylimide. Rend. : 80 %.

Pour la purifier, on a coutume de la distiller. Un procédé est décrit dans : B. 25. 2884 et B. 27. 2696.

Dans la suite de mon travail, je n'ai plus isolé la carbodiphénylimide, je me suis contenté de la conserver en solution, après filtration au plantamour.

Méthyltriphénylguanidino



Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et contenant une solution de carbodiphénylimide dans le benzène, j'in-

roduis la quantité équimoléculaire de méthylaniline pure et sèche. J'ai fait bouillir à reflux pendant huit heures. Fait cristalliser ensuite dans une capsule, décanté, concentré la solution et cristallisé à nouveau.

La méthyltriphénylguanidine est un corps blanc, bien cristallisable en prismes. Point de fusion : 139°. Il est peu soluble dans les solvants organiques et se dissout dans l'acide chlorhydrique moyennement concentré. En refroidissant brusquement la méthyltriphénylguanidine fondu, elle se prend en une masse amorphe. Soluble dans l'alcool, davantage à chaud qu'à froid.

En la distillant, elle se décompose en donnant de la méthylaniline et de la carbodiphénylimide. Elle est aussi décomposée par les acides ou les alcalis concentrés à chaud.

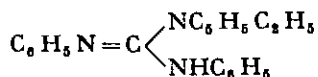
Détermination du % d'azote dans la méthyltriphénylguanidine.

0,0990 gr. de substance ont donné 12,5 c³ d'azote (716 mm. 19°).

% d'azote calculé : N = 13,9.

trouvé : 13,8.

Éthyltriphénylguanidine



Je l'ai préparée comme son homologue inférieur, en partant de l'éthylaniline.

L'éthyltriphénylguanidine a des propriétés analogues à celles de la méthyltriphénylguanidine; elle forme de beaux cristaux incolores prismatiques. Pt fus. : 145°.

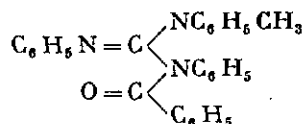
Détermination du % d'azote dans l'éthyltriphénylguanidine.

0,0995 gr. de substance ont donné 12,1 c³ d'azote (716 mm. 19°).

% d'azote calculé : N = 13,3.

trouvé : 13,4.

Benzoylméthyltriphénylguanidine



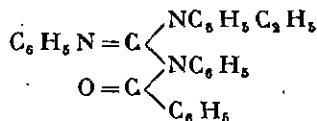
Pour la préparation de ce corps, j'ai opéré par la méthode de Schotten-Baumann, tout comme pour la préparation de la benzanilide précédemment décrite.

Dans un ballon à trois tubulures, auxquelles sont adaptés un réfrigérant ascendant, un agitateur à fermeture à mercure et un entonnoir à robinet, j'introduis la méthyltriphénylguanidine en solution dans le benzène, puis une solution de carbonate de sodium pour neutraliser l'acide chlorhydrique qui se formera dans la réaction. Chauffé au bain-marie. L'introduction du chlorure de benzoyle se fait petit à petit, en maintenant une agitation constante. Séparé la solution benzénique dans un entonnoir à robinet, lavé, séché et concentré. Il se dépose une matière cristalline blanche. Pt fus. : 153°. Rend. : 35 %.

Analyse de la benzoylméthyltriphénylguanidine.

0,2020 gr. de subst. ont donné 0,5921 gr. de CO₂ et 0,0994 d'H₂O
 0,1925 " " 18,2 c³ d'azote (20° 719 mm.).
 % de C. H. et N. : calculé : C : 80 H : 5,68 N : 10,3.
 trouvé : 79,7 5,47 10,4.

Benzoyléthyltriphénylguanidine



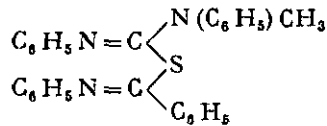
Je l'ai préparée comme la méthyltriphénylguanidine par la méthode de Schotten-Baumann.

Analyse de la benzoyléthyltriphénylguanidine.

0,1969 gr. de subst. ont donné : 0,5773 gr. de CO₂ et 0,0974 H₂O.
 0,2540 " " " 22,7 c³ d'azote (719 mm. 20°).
 % de C. H. et N : calculé : C : 80,19 H : 5,97 N : 10,0.
 trouvé : 80 5,73 10,5.

C. PRÉPARATION DES CORPS FINAUX

**1) S - (PHÉNYLBENZIMINO) -
MÉTHYLTHIOCARBANILIDE**



A) Première méthode

Action d'un iminochlorure sur une thiurée.

J'introduis dans un erlenmeyer des quantités équimoléculaires d'iminochlorure de benzanilide et de méthylthiocarbanilide, en solution dans le chloroforme rectifié et sec. Abandonné cette solution pendant trois semaines environ. Pendant ce temps, j'ai observé que la solution se colore en rouge. Cette coloration devient de plus en plus intense et foncée. Pendant ce changement de coloration il se dégage un gaz que j'ai identifié comme étant de l'acide chlorhydrique. Après cette période de vingt jours, j'ai versé la solution chloroformique dans un cristalliseur et concentré à froid au vide. J'ai obtenu une masse de plus en plus sirupeuse, qui hientôt prend l'aspect de mélasse. Broyé cette masse dans l'éther. Il se colore en rouge et le corps qui se précipite est jaune.

Traité la masse par le carbonate de sodium en solution concentrée, pour être assuré que tout le chlorohydrate qui aurait pu se former a disparu. Lavé, puis traité à l'éther. Obtenu après quelques minutes de broyage une masse compacte. Elle ne présente pas de point de fusion net. J'ai alors redissous le tout dans le chloroforme et évaporé. Il se forme à nouveau une masse compacte ayant l'aspect de la mélasse. Broyé avec l'éther et obtenu après bien des efforts un corps d'aspect cristallin. Pt fus. : 147°.

J'ai fait un nouvel essai, mais en chauffant au bain-marie. J'ai trouvé dans les deux cas le même point de fusion. Ce fait indique que le même corps s'est formé à chaud et à froid.

Détermination du poids moléculaire par cryoscopie
(ac: acétique)

Acide acétique employé : 25,1 gr. constante : 3,9.
Substance dissoute : 0,100 gr.
Abaissement observé : 0,036°.
Poids moléculaire déduit : 430.
 calculé : 421.

Analyse de la S-(phénylbenzimidino)-méthylthiocarbanilide.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Subst. pesée :	CO ₂	H ₂ O	% C	% H
0,1992	0,5585	0,0976	76,4	5,44
0,2118	0,5928	0,1015	76,3	5,6
Calculé pour :	C ₂₇ H ₂₃ N ₃ S :		76,5	5,6

Dosage du soufre d'après Carius.

Subst. pesée :	SO ₄ Ba	% S
0,1946	0,1091	7,69
0,2045	0,1137	7,64
	calculé :	7,71

B) Deuxième méthode

**Action d'une chloramidine sur le sel de sodium
de la thiobenzanilide.**

J'ai utilisé cette méthode pour donner une preuve de la constitution de la S- (phénylbenziminio) - méthylthiocarbanilide. Pour la préparer, j'ai utilisé un ballon à trois tubulures, muni d'un système d'agitation mécanique. J'ai dissous dans de la soude alcoolique une certaine quantité (environ 25 gr.) de thiobenzanilide. Chauffé à ébullition, introduit la quantité correspondante de méthyldiphénylchloramidine pulvérisée. Chauffé et agité pendant quinze minutes. Ajouté ensuite un peu d'eau, filtré, lavé et séché.

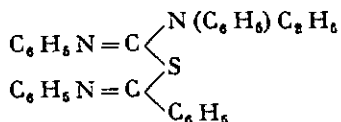
J'obtiens un corps jaune qui fond à 147°.

Fait un point de fusion d'un mélange de corps obtenus par les deux méthodes; fus. : 147°. Nous sommes donc bien en présence du même produit que celui obtenu par la première méthode.

Analyse. Dosage du soufre par la méthode de Carius.

Subst. pesée	SO ₄ Ba	% S
0,1972	0,1621	7,6
	Calculé :	7,7

**1') S - (PHÉNYLBENZIMINO) -
ÉTHYLTHIOCARBANILIDE**



Pour préparer ce corps j'ai procédé de deux façons :

A) Première méthode

Action d'un iminochlorure sur une thiurée.

J'ai opéré comme pour l'homologue méthylé, à la différence près qu'après avoir mélangé les solutions chloroformiques d'iminochlorure de benzanilide et d'éthylthiocarbanilide, j'ai séparé en deux portions, chauffé l'une d'elles au bain-marie et abandonné l'autre sans chauffage. Dans ce cas, les mêmes phénomènes se sont reproduits, coloration rouge et dégagement d'acide chlorhydrique. Traité, comme avec l'homologue méthylé, et obtenu la S- (phénylbenzimidino)- éthylthiocarbanilide; les deux sont identiques et fondent à 138°. Cristaux jaunes.

Analyse de la S-(phénylbenzimidino)-éthylthiocarbanilide.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Subst. pesée	CO ₂	H ₂ O	% C	% H
0,1980	0,5590	0,0888	77,1	5,02

Dosage du soufre d'après Carius :

Subst. pesée :	SO ₄ Ba	% S
0,2053	0,1083	7,25

Calculé pour : C₂₈H₂₅N₃S : C : 77,3 H : 5,7 S : 7,36

B) Deuxième méthode

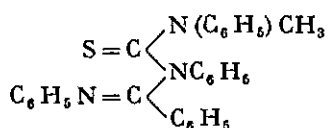
**Action du sel de sodium de la thiobenzanilide
sur l'éthyl-diphénylchloramidine.**

Pour préparer la S - (phénylbenzimidino) - éthylthiocarbanilide, j'ai opéré comme pour préparer l'homologue méthylé. Le produit obtenu est en tout semblable à celui obtenu par la première méthode.

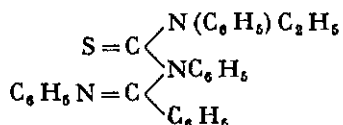
Analyse. Dosage du soufre par la méthode de Carius.

Subst. pesée :	SO ₄ Ba	% S
0,1972	0,1621	7,3
	Calculé :	7,4

2) N-(PHÉNYLBENZIMINO)-
MÉTHYLTHIOCARBANILIDE



2') N-(PHÉNYLBENZIMINO)-
ÉTHYLTHIOCARBANILIDE



Ces deux produits ont été préparés par l'action d'un chlorure thiocarbamique sur la diphenylbenzamidine.

J'ai préparé des solutions chloroformiques de chlorure méthylphénylthiocarbamique et de diphenylbenzamidine, pour la préparation du corps final méthylé d'une part, et préparé deux autres solutions également chloroformiques de chlorure éthylphénylthiocarbamique et de diphenylbenzamidine, pour la préparation du corps éthylé, d'autre part. J'ai travaillé, avec ces deux groupes de solutions, tout comme pour les corps finaux précédents, obtenus par la première méthode. Dans ces deux nouveaux cas, j'ai obtenu un seul produit final. Il n'y a de nouveau aucune transposition. Les corps finaux sont presque blancs.

Les points de fusion sont :

- a) pour le méthylé : 159°
- b) pour l'éthylé : 153°

Détermination du poids moléculaire de la N-(phénylhezimino)-méthylthiocarbanilide, par cryoscopie dans l'acide acétique.

Acide acétique employé : 28,30 gr. (constante 3,9)
 Substance dissoute : 0,120 gr.
 Abaissement observé : 0,037°
 Poids moléculaire déduit : 400
 Poids moléculaire calculé : 421

Analyse de la N-(phénylhezimino)-méthylthiocarbanilide.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Subst. pesée :	CO ₂	H ₂ O	% C	% H
0,1965	0,4359	0,0913	76,2	5,30
0,2032	0,5693	0,0999	76,5	5,51
Calculé pour :	C ₂₇ H ₂₃ N ₃ S :		76,51	5,6

Dosage du soufre d'après Carius.

Subst. pesée :	SO ₄ Ba	% S
0,2135	0,1027	7,58
0,1582	0,0868	7,70
	Calculé :	7,71

Analyse de la N-(phénylhezimino)-éthylthiocarbanilide.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Subst. pesée :	CO ₂	H ₂ O	% C	% H
0,2022	0,5747	0,0906	77,5	5,20
		Calculé :	77,25	5,75

Dosage du soufre d'après Carius.

Subst. pesée :	SO ₄ Ba	% S
0,1900	0,1028	7,43
	Calculé :	7,36

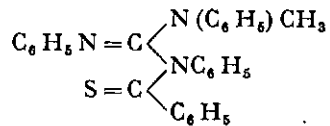
Coloration rouge des solutions chloroformiques utilisées dans la préparation des corps finaux.

Nous avons vu que les solutions chloroformiques de la S-(phénylhezimino)-méthyl (ou éthyl) thiocarbanilide, obtenues par la

première méthode et de la N-(phénylbenziminio)-méthyl (ou éthyl) thiocarbanilide, se teintent en rouge.

Il est intéressant de savoir d'où vient cette coloration. Nous pouvons supposer que cette coloration est due à la formation de chlorhydrates, plus fortement colorés que les bases. Des expériences qui seront décrites plus loin montrent qu'il ne peut s'agir de cela, car nous n'avons pu obtenir des chlorhydrates des produits finaux. Nous pouvons admettre qu'il s'agit de réactions secondaires de minime importance qui colorent les solutions en rouge.

3) THIOBENZOYLMÉTHYLTRIPHÉNYL- GUANIDINE



Je l'ai préparée par sulfuration de la benzoyl-méthyl-triphényl-guanidine.

Bernstein et Jacobson¹ indiquent un mode de sulfuration qui consiste à faire agir le pentasulfure de phosphore sur une anilide ou une naphthalide, en les fondant ensemble. On extrait ensuite les produits sulfurés par la soude en solution aqueuse et en précipitant ces solutions par l'acide chlorhydrique. On obtient des rendements de 40 % en recristallisant dans l'alcool. Depuis lors on a tenté une série d'expériences avec ou sans dissolvant. Les solvants utilisés sont : le benzène, le toluène et le xylène. Dans tous ces essais, il se forme de grandes quantités de produits accessoires, de consistance pâteuse. Arnold Reissert² préconise l'emploi du xylène comme dissolvant, M. Schneider³ utilise pour la préparation de thioanilides et des thionaphtalides le solvant-naphta, point d'ébullition : 125-135°.

¹ B. 11. 503 (1877).

² B. 20. 1897 (1886).

³ Helv. 3 (loc. cit.).

J'ai fait des essais avec les solvants suivants : benzène, toluène et xylène, et opéré comme suit :

Dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, j'introduis la guanidine dissoute dans le benzène. J'ai chauffé à ébullition, puis introduit, par petites quantités, un poids de pentasulfure de phosphore égal environ à la moitié du poids de la guanidine. Fait bouillir à forte ébullition. Le liquide passe du jaune d'or à l'orange, puis au rouge et au rouge foncé. Fait encore bouillir une fois que la couleur restait fixe, pendant quarante-cinq minutes. Pendant ce temps, il se précipite au fond du ballon et sur ses parois une masse brun foncé. J'ai filtré la solution à chaud, lavé les résidus au benzène bouillant. Par refroidissement il se précipite des résidus pâteux que j'ai redissous dans le chloroforme. Dans le ballon, où il restait une masse huileuse, brune, j'ai traité cette dernière par du carbonate de sodium. Extrait au chloroforme séché au chlorure de calcium et mélangé cette solution avec la portion précédemment décrite. J'ai traité ensuite toute la solution chloroformique comme les corps finaux préparés précédemment.

Le rendement obtenu dans cette opération n'a pas été bon. Je l'ai amélioré en diminuant le temps de chauffe, et en utilisant des dissolvants ayant des points d'ébullition plus élevés. Je suis arrivé à des rendements de 68 % en ne chauffant qu'une demi-heure en tout et en utilisant le toluène comme dissolvant. L'emploi du xylène ne m'a pas donné des rendements aussi bons que ceux obtenus avec le toluène.

Dissolvant	Temps de chauffe			Rendement
	introd.	posté	total	
Benzène	25'	60'	85'	25 %
Toluène	25'	40'	65'	37 %
Toluène	15'	20'	35'	63 %
Toluène	20'	10'	30'	68 %
Xylène	20'	10'	30'	55 %

Nous constatons que l'emploi du benzène donne de mauvais rendements; l'opération est trop lente, vu le bas point d'ébullition du benzène. La température d'ébullition du xylène étant voisine du point de fusion de la guanidine, il se peut qu'il y ait décomposition partielle de cette dernière pendant la sulfuration, ce qui expliquerait la diminution de rendement. En résumé, le meilleur rendement a été obtenu par l'emploi de toluène, et en ne chauffant que 30 minutes en tout. Le corps final (thiobenzoylméthyltriphénylguanidine) se présente en poudre cristalline de couleur jaune. Il est insoluble dans la plupart des solvants organiques, assez soluble cependant dans le chloroforme. Pt fus. : 149°.

Détermination du poids moléculaire du corps final par cryoscopie dans l'acide acétique.

Acide acétique employé : 19,20 gr. (constantc 3,9)
Substance dissoute : 0,100 gr.
Abaissement observé : 0,038°
Poids moléculaire : 410. Calculé : 421.

Analyse de la thiobenzoylméthyltriphénylguanidine.

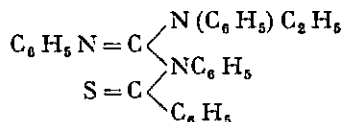
Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Subst. pesée :	CO ₂	H ₂ O	% C	% H
0,2123	0,5922	0,1015	76,1	5,29
0,1989	0,5593	0,1064	76,6	5,54
		Calculé :	76,5	5,64

Dosage du soufre d'après Carius.

Subst. pesée :	SO ₄ Ba	% S
0,2010	0,1143	7,81
0,1957	0,1091	7,66
	Calculé :	7,64

3') THIOBENZOYLÉTHYLTRIPHÉNYL- GUANIDINE



Pour la préparer, j'ai opéré comme pour son homologue méthylé, soit en sulfurant, par le pentasulfure de phosphore, la benzoyléthyltriphénylguanidine dissoute dans le toluène. Le temps de chauffe a été le même et les rendements obtenus analogues à ceux de la thiobenzoylméthyltriphénylguanidine.

Le produit obtenu est jaune, un peu plus clair que l'homologue méthylé. Pt fus. : 142°.

Analyse de la thiobenzoyléthyltriphénylguanidine.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Subst. pesée :	CO ₂	H ₂ O	% C	% H
0,1854	0,5502	0,0844	77,31	5,10
		Calculé :	77,25	5,75

Dosage du soufre d'après Carius.

Subst. pesée :	SO ₄ Ba	% S
0,1956	0,1061	7,45
	Calculé :	7,36

D. ÉTUDE DES CORPS FINAUX

Essais de transposition

Après avoir introduit une certaine quantité des corps finaux dans des tubes à essais, je les ai chauffé pendant huit heures au bain d'huile, à des températures légèrement supérieures (1-2°) à leurs points de fusion respectifs. Laisse refroidir, déterminé les points de fusion. Ils n'ont pas changé, ainsi que l'aspect extérieur

des produits. J'ai fait un nouvel essai dans les mêmes conditions, en les chauffant pendant quatre heures à une température un peu plus élevée, supérieure de 5° à leurs points de fusion. De nouveau, je n'ai observé aucune transposition. Un troisième essai à température notablement plus élevée (30°) que les points de fusion, a provoqué le charbonnement des produits.

CONCLUSION

Les trois isomères :

S- (phénylbenziminio)-méthylthiocarbanilide,

N- (phénylbenziminio)-méthylthiocarbanilide,

thiobenzoylméthyltriphénylguanidine,

ainsi que leurs homologues éthylés, ne se transposent pas par la chaleur les uns dans les autres.

Action de l'acide chlorhydrique.

Nous avons déjà vu (p. 20) que l'acide chlorhydrique peut produire des transpositions. M. Schneider¹ cite des cas de migration, par l'acide chlorhydrique, d'un radical fixé par un atome de soufre sur celui d'azote. Dans les dithiobiurets c'est la migration inverse qui a lieu. Qu'en sera-t-il pour nos produits ?

Il était en outre de grand intérêt pour nous, de savoir si nos produits finaux sont, ou tous basiques, ou tous neutres, ou encore si certains d'entre eux sont basiques, tandis que d'autres sont neutres.

Pour résoudre ces problèmes, j'ai fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans les trois séries d'isomères en solution dans le chloroforme sec. Concentré ensuite les solutions, cristallisé, déterminé les points de fusion. Ils correspondent exactement aux points de fusion trouvés primitivement. Traité une partie des cristaux obtenus par le carbonate de sodium en solution concentrée. Filtré, acidifié à l'acide azotique, puis ajouté de l'azotate d'argent. Il ne se forme aucun précipité blanc.

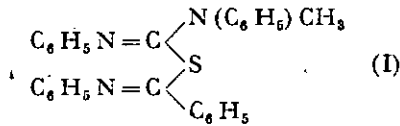
¹ Helv. 3. 121 (1920).

CONCLUSION

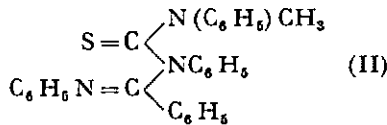
- Il ne s'est pas formé de chlorhydrates.
- Les trois paires d'isomères sont neutres.
- L'acide chlorhydrique ne produit pas de transpositions.

Coloration des corps finaux.

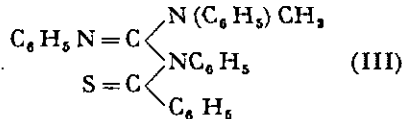
Nous avons vu que :



est jaune;
que :



est presque incolore;
et enfin que :



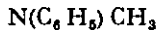
est jaune.

Nous savons que le groupe :



est un chromophore actif, surtout en liaison directe avec C_6H_5 .
C'est ce qui explique la coloration de (III).

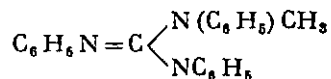
D'autre part, le groupe amino :



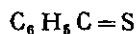
lorsqu'il est lié directement à un groupe chromophore, est un hypsochrome, qui agit d'une façon très marquée, et a une influence beaucoup plus puissante que le chromophore $\text{C}=\text{S}$.
Ces faits expliquent pourquoi (II) est incolore.

La thiobenzoyléthyltriphénylguanidine (III) est plus claire que (I). On peut en donner l'explication suivante :

Le soufre en simple liaison est aussi un chromophore (sulfures d'anilides jaunes). Nous nous serions attendu toutefois, à ce que (III) soit plus colorée que (I). L'influence hypsochrome du groupe :



lié directement au groupe :



s'est trouvée plus forte que nous ne l'avions pensé.

TABLE DES MATIÈRES

Partie théorique.

<i>Introduction</i>	5
-----------------------------	---

Partie théorique générale.

Des transpositions dans le groupe des iminosulfures	8
1) Hypothèse de la symétrie de la molécule	8
2) Hypothèse du caractère plus ou moins négatif des radicaux migrants	9
a) Amides	9
b. Thiamides	13
Application à nos travaux de la théorie des transpositions	17

Partie expérimentale.

A. <i>Introduction</i>	19
B. <i>Produits intermédiaires utilisés dans la préparation de:</i>	
1° S- (phénylbenziminno) - méthylthiocarbanilide	22
o) Première méthode	22
Thiocarbanilide	22
Phénylsénévol	22
Méthylthiocarbanilide	23
Éthylthiocarbanilide	23
Benzanilide	23
Iminochlorure de benzanilide	24
b) Deuxième méthode	25
Phosgène	25
Chlorure méthylphénylcarbamique	25
Chlorure éthylphénylcarbamique	25
Méthylcarbanilide	26
Éthylcarbanilide	26
Méthyl-diphénylchloramidine	26
Éthyl-diphénylchloramidine	27
Thiobenzanilide	27

2° N-(phénylbenzimidino) - méthylthiocarbanilide	28
Perchlorméthylmercaptan	28
Thiophosgène	28
Méthylaniline	28
Ethylaniline	29
Chlorure méthylphénylthiocarbamique	29
Chlorure éthylphénylthiocarbamique	29
Diphénylbenzamidine	30
3° Thiobenzoylméthyltriphénylguanidine	31
Carbodiphénylimide	31
Méthyltriphénylguanidine	31
Éthyltriphénylguanidine	32
Benzoylméthyltriphénylguanidine	33
Benzoyléthyltriphénylguanidine	33
C. Préparation des corps finaux	34
1) S-(phénylbenzimidino) - méthylthiocarbanilide	34
1') S-(phénylbenzimidino) - éthylthiocarbanilide	36
2) N-(phénylbenzimidino) - méthylthiocarbanilide	38
2') N-(phénylbenzimidino) - éthylthiocarbanilide	38
3) Thiobenzoylméthyltriphénylguanidine	40
3') Thiobenzoyléthyltriphénylguanidine	43
D. Etude des corps finaux	43
Essais de transposition	43
Action de l'acide chlorhydrique	44
Coloration des corps finaux	45