

Laboratoire de recherches micro-analytiques, Paris, 5^e
11, rue Pierre Curie

Emploi des thiocarbohydrazones en analyse organique fonctionnelle

Par

Clément Duval et Nguyen Dat Xuong

(Reçu le 16 Juillet 1955)

Le thiocarbohydrazide que nous représentons par la formule provisoire



bien que son spectre infrarouge n'accuse pas de double liaison entre le carbone et le soufre paraît être un réactif intéressant à cause de la présence du soufre, du groupement NH et du groupement NH₂. Il se prépare avec un rendement de 80% par la réaction de *Stollé et Bowles*¹ améliorée, en condensant une molécule de sulfure de carbone avec deux molécules d'hydroxyde d'hydrazinium. C'est un solide incolore, de caractère amphotère tout comme l'hydroxy-8 quinoléine, qui se décompose avant fusion à 94° quant on le chauffe linéairement sur la thermobalance à raison de 150°/heure.

Ce produit présente déjà un grand intérêt en chimie minérale: séparation du ruthénium et de l'osmium, du molybdène et du rhénium et surtout du molybdène et du tungstène par simple extraction du précipité marron formé seulement avec le molybdène en se servant du mélange acétone-*n*-butanol.

D'autre part, nous avons voulu étendre l'action du réactif à la chimie organique et nous avons effectivement trouvé que le thiocarbohydrazide est un réactif d'identification et de dosage des aldéhydes et quelquefois des cétones.

Le mode d'obtention des thiocarbohydrazones se résume ainsi: on abandonne sur plaque chauffante vers 50° pendant 30 minutes environ le mélange d'une molécule-gramme de thiocarbohydrazide dissous dans une liqueur hydro-alcoolique à 50% et de deux molécules-grammes d'al-

déhyde ou de cétone dissous dans l'éthanol à 96%. Un précipité jaune ou rouge se forme immédiatement; on l'essore, le lave plusieurs fois avec l'eau puis avec une liqueur hydro-alcoolique à 50%.

La micro-analyse (C, H, N) confirme la configuration structurale des précipités qui répondent au schéma:



En vue de l'emploi du thiocarbohydrazide en analyse gravimétrique, nous avons voulu préciser, comme nous l'avons déjà fait avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine² ou avec la diméthyl-5,5 cyclohexanedione-1,3 (dimédon)³, le comportement de ces thiocarbohydrazones quand on les chauffe à vitesse connue sur la thermobalance. Cette opération nous permet de savoir si le corps conserve un poids constant lorsqu'on le chauffe, ensuite, quelle est la température à ne pas dépasser au cours du séchage pour obtenir un poids correct.

Tous les chauffages ont été effectués linéairement avec la thermobalance à plume déjà décrite⁴, à raison de 150° par heure, les poids utilisés varient de 100 à 200 mg; les points de fusion ont été évalués préalablement sur le bloc Maquenne. Nous avons chauffé jusqu'au voisinage du point de fusion. Les enregistrements sont tous des droites horizontales

Aldéhyde (ou cétone) utilisé	Point de fusion ° C	Point de début de décomposition ° C
Formaldéhyde	196	96
Acétaldéhyde	133	100
Octanal	~155	80
Nonanal	~158	141
Décanal	~152	77
Dodécanal	~148	166
Furfuraldéhyde	106	110
α -Thénaldéhyde	158	134
Benzaldéhyde	218	123
Aldéhyde cuminique	145	101
<i>p</i> -Chlorobenzaldéhyde	216	166
<i>o</i> -Chlorobenzaldéhyde	147	164
Aldéhyde cinnamique	147	77
<i>p</i> -Diméthylaminobenzaldéhyde	265	253
Anisaldéhyde	171	161
<i>p</i> -Hydroxybenzaldéhyde	292	178
Salicyaldéhyde	227	195
Vératraldéhyde	210	95
Pipéronal (Méthylènedioxo-3,4 benzal- déhyde)	193	100
β -Résorcylaldéhyde	> 320	104
Acétophénone	248	160
Diisopropylcétone	230	149

que nous n'avons pas reproduites. Nous donnerons simplement dans le tableau ci-dessous les températures de décomposition commençante, c'est-à-dire, celles où l'enregistrement quitte l'horizontale. L'acétone ordinaire ne nous a pas fourni de dérivé cristallisé.

Tels sont nos premiers résultats obtenus avec des dérivés usuels et un réactif qui se prépare facilement par kilogramme à la fois.

Résumé

Le thiocarbohydrazide est un réactif d'accès facile précipitant quantitativement les aldéhydes et quelques cétones. Les points de fusion sont nets. Les précipités formés se prêtent à la gravimétrie. Nous avons étudié avec la thermobalance leur domaine de stabilité et fourni la température à ne pas dépasser pour le séchage à poids constant.

Zusammenfassung

Thiocarbohydrazid ist ein leicht zugängliches Reagens zur quantitativen Fällung der Aldehyde und mancher Ketone. Die Schmelzpunkte der Niederschläge sind scharf. Diese eignen sich zur gravimetrischen Auswertung. Ihre Stabilität wurde mit Hilfe der Thermowaage untersucht und die Höchsttemperaturen für ihre Trocknung bis zur Gewichtskonstanz bestimmt.

Summary

Thiocarbohydrazide is a readily available reagent which quantitatively precipitates aldehydes and some ketones. The melting points are sharp. The resulting precipitates are suitable for gravimetry. Their regions of stability have been investigated with the thermobalance and the temperatures which should not be exceeded in drying to a constant weight have been found.

Bibliographie

- ¹ *R. Stollé et P. E. Bowles*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1099 (1908).
- ² *C. Duval et Nguyen Dat Xuong*, Analyt. Chim. Acta. **10**, 520 (1954).
- ³ *C. Duval et Nguyen Dat Xuong*, Analyt. Chim. Acta. **12**, 47 (1955).
- ⁴ *C. Duval*, Thermogravimetric Inorganic Analysis. Amsterdam: Elsevier 1954, p. 28.