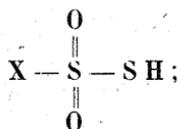


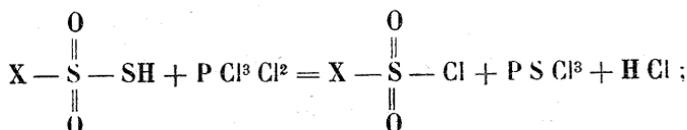
Note sur deux nouveaux chlorures d'acides organiques.

(Bulletins de l'Académie royale de Belgique, 2^e sér., t. XXXVIII, nos 9-10, 1874.)

On se rappelle que M. Blomstrand avait assigné aux acides hyposulfoneux (*), qu'il découvrit en 1870, la formule de constitution



si telle était réellement la structure de ces composés, le pentachlorure de phosphore devrait, en réagissant sur ces corps, engendrer un chlorure sulfoneux avec formation de sulfochlorure de phosphore d'après l'équation



si, au contraire, la constitution de ces corps était XSSOOH, la réaction devrait avoir lieu suivant



c'est-à-dire qu'à côté d'une molécule d'oxychlorure de phosphore, il se formerait le chlorure des acides hyposulfoneux. On possède donc

(*) En remplaçant l'un ou l'autre des atomes d'hydrogène que renferme la molécule d'acide sulfureux par un radical alcoolique quelconque X, on obtient deux composés isomères jouissant de propriétés essentiellement différentes; l'un d'eux, très stable, ne peut être saponifié qu'avec la plus grande difficulté; l'autre, au con-

dans l'action du pentachlorure de phosphore un critérium certain pour découvrir si la molécule des hyposulfonites renferme un sulfhydryle ou un oxhydryle. Je me proposais déjà depuis longtemps d'entreprendre ce travail ; si je n'ai pas mis plus tôt ce projet à exécution, c'est qu'il me semblait que la question était déjà suffisamment résolue par les phénomènes que présente la génération de ces composés ainsi que par leurs propriétés générales. Récemment H. Bunte (*), en faisant réagir une molécule de bromure d'éthyle sur une molécule d'hyposulfite de sodium, a obtenu un éther mixte de l'acide hyposulfureux, dont la constitution est représentée par $C^2H^5SSOONa$. Si l'on compare cette formule à celle des hyposulfonites, on voit que ces derniers ne diffèrent de l'éther découvert par H. Bunte que par un atome d'oxygène en moins ; les propriétés de

traire, très facilement ; en d'autres termes, le premier fonctionne comme un *acide conjugué* et le second comme un *éther*. On a appelé le premier de ces isomères *acide éthylsulfureux*, si $X = C^2H^5$, et le second *acide éther-sulfureux* ; cette dénomination ne présentait pas d'inconvénient tant que l'on ne connaissait que ces deux corps, mais il en est autrement aujourd'hui, et l'on éprouve quelque difficulté à dénommer d'une façon claire et rationnelle les corps :

acides conjugués . . .	$\left. \begin{array}{l} \dots\dots\dots \\ XS000H \\ XS00H \\ XSS00H \end{array} \right\}$	éthers	$\left. \begin{array}{l} XOS000H \\ X000SH \\ \dots\dots\dots \\ XSS000H \end{array} \right\}$
------------------------	---	------------------	--

Cette difficulté disparaîtrait si l'on employait le mot *sulfone* et ses dérivés pour désigner le groupe — $S O^3 H$ et ses dérivés qui donnent naissance aux acides sulfonconjugués, et si l'on continuait à appliquer la nomenclature ordinaire aux éthers proprements dits, comme cela se fait généralement en Allemagne, en Russie, etc. De cette façon, toute équivoque serait impossible, comme on peut s'en convaincre par l'inspection du tableau suivant :

$\left. \begin{array}{l} \dots\dots\dots \\ XS000H \text{ acide X sulfonique.} \\ XS00Cl \text{ chlorure X sulfonique.} \\ XS00H \text{ acide X sulfoneux.} \\ XS0Cl \text{ chlorure X sulfoneux.} \\ XSS00H \text{ acide X hyposulfoneux.} \\ XSS0Cl \text{ chlorure X hyposulfoneux, et} \\ \text{ainsi de suite.} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} XS000H \text{ acide X sulfurique.} \\ X000SH \text{ acide X sulfureux.} \\ \dots\dots\dots \\ XSS000H \text{ acide X hyposulfureux.} \\ XSS00Cl \text{ chlorure X hyposulfureux.} \end{array} \right\}$
--	--

Je me suis servi de cette nomenclature dans la présente note.

(*) *Zur Constitution der Unterschwevlige Saeure*, BERICHTE D. DEUTSCHEN CHEM. GESELL, t. VII, p. 646.

ces deux corps sont cependant essentiellement différentes ; ainsi l'un d'eux joue le rôle d'un éther, et l'autre le rôle d'un acide conjugué.

Il devenait donc intéressant de poursuivre l'étude comparative des propriétés de ces deux corps et de rechercher s'ils peuvent se transformer l'un dans l'autre ; guidé par cette idée, j'ai entrepris l'étude de l'action du pentachlorure de phosphore sur ces composés.

1. — ACTION DU PENTACHLORURE DE PHOSPHORE SUR LES HYPOSULFONITES.

J'ai fait réagir une molécule de pentachlorure de phosphore sur une molécule d'éthylhyposulfonite de sodium. Si l'on emploie les deux corps en poudre fine, l'action est très vive, la masse s'échauffe au point qu'une grande partie du chlorure organique formé se détruit entièrement en donnant lieu à un grand dépôt de charbon ; la réaction se fait, au contraire, sans décomposition du chlorure, si l'on fait réagir les deux substances en morceaux de la grosseur d'un pois. En agitant vivement le vase dans lequel la réaction se produit, la matière se liquéfie complètement au bout de peu de temps. Les produits de la réaction ont été jetés dans de l'eau froide. En agitant le liquide et en renouvelant l'eau plusieurs fois, on dissout le chlorure de sodium formé et l'oxychlorure de phosphore se décompose ; il reste au fond de l'eau un liquide épais qui est le chlorure cherché et que l'on sépare de l'eau par décantation. On peut le dessécher en y projetant quelques morceaux de chlorure de calcium.

Le produit ainsi obtenu est soluble dans l'éther et dans l'acool ; il ne se décompose que très lentement par l'eau. Son odeur est extrêmement nauséabonde ; elle rappelle à la fois l'odeur caractéristique des chlorures d'acides organiques et celle des sulfures d'éthyle ; les vapeurs de ce chlorure attaquent fortement les muqueuses qu'elles atteignent, elles provoquent le larmolement et occasionnent une vive douleur quand on les respire.

Ce chlorure est peu stable ; au bout de quelque temps, il abandonne du soufre ; cette décomposition a lieu instantanément à chaud. Il m'a été impossible, pour cette raison, de le débarrasser des matières étrangères qu'il aurait encore pu contenir, en le soumettant à la distillation, même sous forte dépression : la décomposition de ce chlorure est totale à une température inférieure à 120° ; il se forme un grand dépôt de soufre et la matière se charbonne complètement.

Pour ce motif je l'ai traitée par une lessive de soude caustique, afin de régénérer le sel qui lui avait donné naissance et de m'assurer, par l'analyse du produit ainsi obtenu, que ce corps constituait bien le chlorure éthylhyposulfoneux.

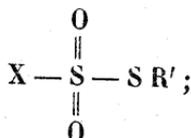
La lessive de soude caustique décompose lentement le chlorure; l'application d'une douce chaleur facilite la décomposition et la conduit à bonne fin. La lessive a été évaporée à sec après y avoir fait passer un courant d'anhydride carbonique pour éliminer l'excès de soude, puis reprise par de l'alcool absolu. Le sel organique se dissout dans l'alcool; il a été soumis à quelques cristallisations jusqu'à ce que ses propriétés physiques dénotassent un degré de pureté satisfaisant. Ce sel jouissait de *toutes les propriétés de l'éthylhyposulfonite de sodium*; un dosage du soufre et du sodium devait renseigner suffisamment sur son identité; ce dosage m'a donné les résultats suivants:

TROUVÉ.	CALCULÉ d'après $C^2H^5S^2O^2Na$.
S = 42.90 %	S = 43.23 %
Na = 15.36 %	Na = 15.54 %

Il résulte de là que le produit de l'action du pentachlorure de phosphore sur l'éthylhyposulfonite de sodium est bien le chlorure du radical de l'acide éthylhyposulfoneux, puisque les sels de cet acide sont régénérés par l'action de l'hydrate de sodium. Il est donc démontré que le pentachlorure de phosphore agit suivant l'équation



en d'autres termes, ce résultat confirme ce que nous savions déjà sur la nature des hyposulfonites; la formule exprimant leur structure doit donc réellement être XSSOOR' et non



il serait, en effet, difficile, dans ce dernier cas, sinon impossible, d'interpréter l'action du pentachlorure de phosphore.

II. — ACTION DU PENTACHLORURE DE PHOSPHORE SUR LES
ÉTHYLHYPOSULFITES.

L'action du pentachlorure de phosphore sur les éthylyposulfites a beaucoup d'analogie avec l'action du même chlorure sur les hyposulfonites.

Comme précédemment j'ai fait réagir une molécule de pentachlorure de phosphore sur une molécule d'éthylyposulfite de sodium. La réaction a lieu spontanément, la masse se liquéfie en s'échauffant. On peut débarrasser le chlorure éthylyposulfureux formé du chlorure de sodium et de l'oxychlorure de phosphore par un lavage à l'eau froide. Après décantation on sèche le produit au moyen du chlorure de calcium ; on obtient ainsi un liquide parfaitement transparent.

Ce chlorure est, comme le précédent; soluble dans l'éther et dans l'alcool ; il est beaucoup moins stable que le chlorure hyposulfoneux ; abandonné à lui-même, il se décompose en produisant du bisulfure d'éthyle. Quand on essaie de le distiller, même dans le vide le plus parfait, il se décompose.

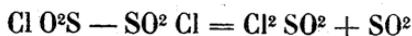
La manière dont cette décomposition se fait ne manque pas d'intérêt. A mesure que la température augmente, il se dégage de l'anhydride sulfureux, puis il distille du chlorure de sulfuryle, et enfin du bisulfure d'éthyle. Le chlorure de sulfuryle ainsi obtenu a été distillé de nouveau sous pression ordinaire et a bouilli à la température constante de 70°-74°; il a engendré de l'acide sulfurique par sa décomposition au moyen de l'eau ; il ne reste donc aucun doute sur son identité. C'est également en déterminant le point d'ébullition du bisulfure d'éthyle que je me suis assuré de l'identité de ce produit. Il a distillé à la température de 149°.

Pour interpréter ce résultat, considérons deux molécules de chlorure éthylypsulfureux :



et enlevons $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{S}^2$; on voit qu'il reste $\text{ClO}^2\text{S}—\text{SO}^2\text{Cl}$, qui est le chlorure de l'acide dithionique et qui pourrait donner par sa décom-

position sous l'influence de la chaleur les produits observés lors de la distillation du chlorure éthylyposulfureux ; ainsi :



Afin de m'assurer si cette manière de voir pouvait être justifiée, j'ai fait réagir deux molécules de pentachlorure de phosphore sur une molécule de dithionate de sodium à la température de 170° dans un tube scellé à la lampe, la réaction n'ayant pas lieu à la température ordinaire. Après cinq heures d'action, j'ai ouvert le tube ; il s'est dégagé des torrents d'anhydride sulfureux ; la masse qui se trouvait dans le tube formait une pâte très épaisse ; je l'ai épuisée à l'éther afin de dissoudre les chlorures d'acides formés. J'ai soumis le résidu de l'évaporation spontanée de l'éther à la distillation fractionnée ; une première partie a distillé entre 65° et 76°, et une seconde au delà de 100°. La première partie a été reconnue, après rectification, pour être du chlorure de sulfuryle ; la seconde était de l'oxychlorure de phosphore. Ainsi le pentachlorure de phosphore ne donne point par son action sur les dithionates un chlorure stable à 170°, mais qui se décompose en chlorure de sulfuryle et en anhydride sulfureux. Il serait intéressant de s'assurer si l'on ne pourrait former $\text{Cl}^2\text{S}^2\text{O}^4$ par synthèse directe, en faisant passer un courant d'anhydride sulfureux dans du chlorure de sulfuryle convenablement refroidi.

On voit par ces expériences que, lors de la distillation, le chlorure éthylyposulfureux se comporte comme un mélange de chlorure de l'acide dithionique et de bisulfure d'éthyle. H. Bunte avait déjà constaté que les sels de l'acide éthylyposulfureux se comportaient d'une manière tout analogue lors de leur décomposition par la chaleur.

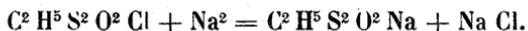
Ne pouvant donc purifier ce chlorure par distillation, je l'ai traité par la soude, et j'ai régénéré ainsi l'éthylyposulfite de sodium. Pendant cette réaction une grande quantité de matière se décompose, car la soude saponifie l'éthylyposulfite de sodium déjà régénéré et donne lieu à un mélange de sulfate et d'hyposulfite de sodium avec production de sulfures d'éthyle ; il n'y a que peu d'éthylyposulfite qui échappe à la réaction. Vu la faible quantité de substance que j'ai pu ainsi recueillir, j'ai dû me borner à déterminer le rapport du sodium au soufre afin de n'avoir pas besoin de conduire la purification

du composé fort loin. Cette détermination m'a donné le résultat suivant :

$$\text{Na} : \text{S} = 0,63 : 1,25; \text{ donc comme } 1 : 2.$$

Il ne reste donc pas de doute sur l'existence du chlorure éthylhypo-sulfureux.

J'ai essayé d'appliquer à ce chlorure la réaction qui a permis à MM. Robert Otto et H. Ostrop (*) d'obtenir les acides sulfoneux, en vue d'opérer ainsi la transformation des éthylhyposulfonites. J'ai traité pour cela le chlorure dissous dans l'éther par l'amalgame de sodium ; la réaction devait se passer comme le montre l'équation suivante :



Pendant elle a lieu d'une façon différente : le sodium agit sur le chlorure comme sur les hyposulfites inorganiques : il met un mercaptate en liberté, c'est-à-dire qu'il se glisse entre les deux atomes de soufre. Quand on reprend par l'eau les produits de la réaction, on n'obtient que du mercaptan et des produits inorganiques. Il m'a été impossible de constater la présence d'éthylhyposulfonite de sodium. On voit que ce chlorure joue le rôle d'un éther.

Le fait de l'existence de chlorures d'acides organiques, dont la molécule ne referme qu'un atome d'oxygène à côté de deux atomes de soufre, a de l'importance ; ces corps pourront être le point de départ de nombreuses classes de composés intéressants. L'étude de ces composés m'occupe pour le moment.

(*) *Zeitschrift f. Chemie*, 1866, p. 599.