

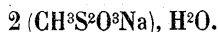
Sur les éthers composés de l'acide hyposulfureux et sur quelques bisulfures organiques.

En collaboration avec Ém. Legros.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^{me} série, t. IV, n^o 7, 1882.)

Nous avons fait connaître, l'année dernière, par une communication préliminaire (*), notre dessein de déterminer expérimentalement le nombre d'éthers composés de l'acide hyposulfureux, auxquels la réaction de Bunte (**) peut donner naissance.

En faisant réagir, dans un appareil à reflux, des quantités moléculairement égales d'iodure de méthyle et d'hyposulfite de sodium en solution dans l'eau, nous avons obtenu déjà l'éther composé répondant à la formule



Bunte avait obtenu auparavant l'homologue supérieur de ce corps :



Notre travail est terminé aujourd'hui ; nous avons pu augmenter le nombre des représentants de la série dont il est question et nous prions l'Académie de bien vouloir accueillir la présente note comme le complément de notre communication préliminaire.

1^o En faisant bouillir pendant plusieurs heures, dans un appareil à reflux, de l'iodure de propyle normal : $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{I}$ avec une solution concentrée d'hyposulfite de sodium, on obtient une solution d'iodure de sodium et d'orthopropylhyposulfite de sodium. On sépare

(*) *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. II, n^o 12.

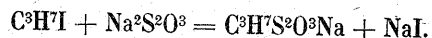
(**) *Berichte der deutsch. Chem. Gesellschaft*, t. VII, p. 646.

les deux corps par cristallisations répétées de l'alcool additionné d'un peu d'eau. L'éther composé cristallise en paillettes incolores, et se décompose facilement, par la chaleur, en sulfate de sodium, anhydride sulfureux et bisulfure d'orthopropyle.

L'analyse du produit a donné le résultat suivant :

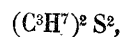
	Trouvé.	Calculé pour : 3(C ³ H ⁷ S ² O ³ Na), 5 H ² O.
C	17.53	17.30
H	5.06	4.97
S	30.70	30.76
Na	11.12	11.06
O	—	35.91
		<hr/> 100.00

On peut donc écrire l'équation chimique :



Les propriétés les plus évidentes de cet éther composé sont celles de ses deux homologues inférieurs; il est inutile, par conséquent, d'y revenir. Nous nous bornerons seulement à faire connaître un de ses produits de décomposition, parce que celui-ci n'a pas encore été obtenu jusqu'à ce jour.

Si l'on fait bouillir, pendant quelques heures, une solution d'orthopropylhyposulfite de sodium acidulée par de l'acide sulfurique, on observe la formation d'une huile légèrement jaunâtre, insoluble dans l'eau, plus dense que celle-ci, bouillant, après rectification à 192°5 sous la pression de 0^m760. C'est du bisulfure d'orthopropyle



comme le démontre d'ailleurs l'analyse suivante :

	Trouvé.	Calculé.
C	48.05	48.00
H	9.40	9.44
S	42.87	42.56
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00

Ce bisulfure d'orthopropyle présente, à s'y méprendre, l'odeur du poireau; il reste à savoir si le bisulfure dont il est question ne serait peut-être pas l'essence de poireau.

2° Si l'on fait bouillir de l'iodure d'isopropyle (CH³.CHI.CH³) avec une solution d'hyposulfite de sodium, on observe la formation d'un liquide oléagineux, insoluble dans l'eau, à odeur désagréable, sans la moindre trace d'isopropylhyposulfite de sodium.

Le liquide jaunâtre, analysé, a donné le résultat suivant :

	Trouvé.	Calculé pour : (C ³ H ⁷) ² S ² .
C	47.81	48.00
H	9.34	9.44
S	42.84 (diff.)	42.56
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00

C'est donc du bisulfure d'isopropyle; ce corps, non préparé encore, bout à 174°5.

Le fait mentionné dans ce deuxième paragraphe montre que l'isopropylhyposulfite de sodium est beaucoup moins stable que son isomère. Il se forme cependant pendant l'ébullition de l'iodure d'isopropyle avec l'hyposulfite de sodium, sinon, il serait difficile de comprendre la production du bisulfure d'isopropyle, mais il se décompose à mesure de sa formation.

3° L'iodure d'isobutyle primaire : (CH³)².CH.CH²I donne facilement de l'isobutylhyposulfite de sodium. Nous avons obtenu cet éther composé en magnifiques feuilles cristallines de plusieurs centimètres de long. Il est moins soluble dans l'eau que ses homologues inférieurs et se sépare, par conséquent, avec facilité de l'iodure de sodium, en compagnie duquel il se forme.

L'analyse du corps séché à l'air libre a donné :

	Trouvé.	Calculé pour : C ⁴ H ⁹ S ² O ³ Na, H ² O.
C	22.68	22.85
H	5.20	5.23
S	30.79	30.47
Na	11.08	10.95
O	—	30.50

Quand on fait bouillir cet éther composé avec de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique, il donne du bisulfure d'isobutyle que nous avons analysé puisqu'il était inconnu jusqu'aujourd'hui.

	Trouvé.	Calculé pour : (C ⁴ H ¹⁰) ₂ S ₂ .
C	53.97	53.92
H	10.10	10.12
S	35.93 (diff.)	35.96
		100.00

Ce bisulfure bout à 220°; il a une odeur très désagréable.

4° L'iodure d'amyle, (CH₃)₂.CH.CH₂.CH₂I, donne facilement aussi de l'amylhyposulfite de sodium. Ce corps cristallise mieux encore que le précédent; nous avons obtenu des lames cristallines dans toute la largeur d'un cristalliseur de 0^m12 de diamètre. Il est moins soluble aussi que le précédent et présente, comme le camphre, des mouvements giratoires sur l'eau.

Voici les résultats de l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour : C ⁵ H ¹¹ S ² O ³ Na, 2H ² O.
C	24.50	24.78
H	6.23	6.20
S	—	26.44
Na	9.48	9.50
O	—	33.08
		100.00

Enfin le bisulfure d'amyle que donne cet éther pendant sa décomposition, est un liquide jaunâtre présentant, chose étrange, une odeur d'un autre caractère que ses homologues inférieurs; elle est plus piquante et surtout beaucoup moins désagréable.

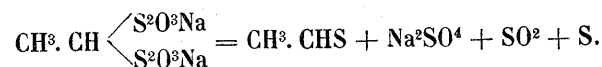
L'analyse du produit a donné :

	Trouvé.	Calculé pour : (C ⁵ H ¹¹) ₂ S ₂ .
C	58.30	58.25
H	10.72	10.68
S	30.98 (diff.)	31.07
		100.00

Il bout à 250°.

5° L'iodure d'allyle, C³H⁵I, réagit également avec l'hyposulfite de sodium; mais le produit est au moins aussi instable que l'isopropylhyposulfite de sodium. On ne peut l'isoler avant qu'il se décompose. Il se forme dans ce cas, comme dans les précédents, un bisulfure. Nous avons essayé aussi d'isoler le bisulfure d'allyle formé parce qu'il est encore inconnu, mais nous n'y sommes pas parvenus. Quand on soumet à la distillation le produit brut, obtenu par la décomposition spontanée de l'allylhyposulfite de sodium, il se décompose brusquement, avant d'entrer en ébullition, dès qu'il est chauffé près de 200° et le thermomètre monte alors subitement jusque 300°. Il passe par le réfrigérant une masse noire, donnant des vapeurs épaisses, verdâtres, et se solidifiant presque par le refroidissement. L'allure générale du phénomène montre que le bisulfure d'allyle, formé très probablement, se polymérise comme beaucoup de corps non saturés, à partir d'une certaine température.

6° Le chlorure d'éthylidène, CH₃.CHCl₂, réagit avec l'hyposulfite de sodium à 150°, en tubes scellés, mais l'éther, qui se forme peut-être, se décompose en thialdéhyde suivant :



La thialdéhyde se décompose à son tour et donne les produits de polymérisation que l'on connaît.

7° Voici maintenant l'indication sommaire des dérivés halogénés des hydrocarbures qui ne réagissent pas avec l'hyposulfite de sodium.

Nous avons déclaré le résultat négatif lorsque, après cinq ou six jours d'ébullition dans un appareil à reflux avec une solution d'hyposulfite de sodium, on ne constatait aucune diminution du dérivé halogéné, et qu'en outre il ne réagissait pas en tubes scellés à 150°-170° ou ne donnait que des produits de décomposition profonde.

1. Le chloroforme;
2. L'iodoforme;
3. Le tétrachlorure de carbone;
4. Le bromure d'orthopropyle;
5. Le bromure d'isopropyle;
6. Le bromure d'isobutyle;
7. L'iodure d'hexyle.

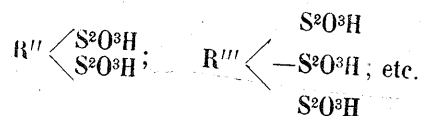
8° La conclusion générale à tirer de ces expériences nous paraît être la suivante :

L'existence d'éthers composés dérivant d'une seule molécule d'acide hyposulfureux et répondant à la formule générale



où R est un groupe hydrocarboné et M un atome d'un métal, est possible à condition que R soit un groupe primaire saturé. Les résultats donnés par l'iodure d'isopropyle, l'iodure d'hexyle (qui est secondaire) et l'iodure d'allyle suffisent à montrer que les groupes hydrocarbonés secondaires ou non saturés ne donnent rien ou engendrent des éthers si instables qu'ils se décomposent à mesure de leur formation. La formation de ces éthers se fait d'autant plus aisément que le groupe R est plus petit. Ainsi, si R renferme seulement un ou deux atomes de carbone, la réaction s'accomplit même avec les bromures de R, témoin : la formation $C^2H^5S^2O^3Na$ au moyen de C^2H^5Br (Bunto); si R renferme plus de deux atomes de carbone, les bromures ne donnent plus de réaction, il faut avoir recours aux iodures.

D'autre part l'existence d'éthers composés dérivant de plusieurs molécules d'acide hyposulfureux répondant respectivement aux formules générales



ne paraît pas être possible. Du moins on doit conclure de la sorte par suite des résultats négatifs obtenus avec le chlorure d'éthylidène, le chloroforme, etc. Il est bien entendu, cependant, que cette conclusion ne s'étend pas au delà des circonstances et des conditions dans lesquelles nous avons institué les recherches présentes.

Enfin les éthers composés de l'acide hyposulfureux constituent un point de départ parfait pour l'obtention des bisulfures organiques. Le rendement est quantitatif et le produit pur, exempt d'autres sulfures organiques ou de sulfhydrates.

Remarquons encore que les points d'ébullition des bisulfures

organiques s'élèvent assez régulièrement d'un terme à l'autre de la série, surtout à partir du troisième; en effet :

		Différences.
$(CH^3)^2S^2$ bout à	118	—
$(C^2H^5)^2S^2$ bout à	150	32
$(C^3H^7)^2S^2$ bout à	192.5	42.5
normal.		27.5
$(C^4H^9)^2S^2$ bout à	220	30
$(C^5H^{11})^2S^2$ bout à	250	