

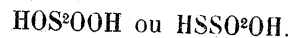
Sur les éthers composés de l'acide hyposulfureux.

En collaboration avec Ém. Legros.

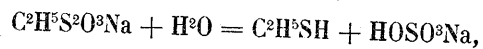
(Extrait des *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. II, n^o 12, 1881.)

COMMUNICATION PRÉLIMINAIRE.

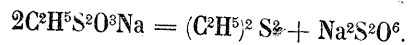
En 1874, H. Bunte (*) fit réagir le bromure d'éthyle avec l'hyposulfite de sodium. Il avait en vue de résoudre la question de la structure de l'acide hyposulfureux. A cette époque, en effet, il n'était pas encore établi, d'une manière satisfaisante, si l'acide hyposulfureux renfermait deux groupes oxhydyles, ou bien un groupe -OH et un groupe -SH; en d'autres termes, si la formule rationnelle de ce corps était



La réaction du bromure d'éthyle démontra la seconde formule, puisqu'elle conduisit à un corps ayant une composition exprimée par $\text{C}^2\text{H}^5\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}$ et dont l'ensemble des propriétés montrait, à suffisance de preuve, que le groupe éthyle s'y trouvait uni au soufre et non à l'oxygène. Ainsi, l'eau réagit avec cette substance pour donner du sulfate acide de sodium et du mercaptan éthylique :



et, chose plus caractéristique, une température de 100° transforme ce corps en bisulfure d'éthyle et en dithionate de sodium selon



(*) *Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft*, t. VII, p. 646.

A la même époque, l'un de nous (*) obtint de son côté, à la suite de ses recherches sur les acides polythioniques, le composé de Bunte, par une autre voie. Il fit réagir de l'iode avec un mélange d'éthylmercaptate de sodium et d'hyposulfite de sodium et il observa la formation du corps $\text{C}^2\text{H}^5\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}$, à côté d'une quantité relativement grande de bisulfure d'éthyle, de tétrathionate de sodium et de sulfate de sodium.

Cette dernière réaction confirmait celle de Bunte et, montrant aussi la structure de l'acide hyposulfureux, elle établissait que le corps nouvellement découvert était un *éther composé* dérivant de l'acide hyposulfureux, ou mieux, d'un hyposulfite.

Jusqu'aujourd'hui on n'a pas préparé les homologues de cet éther, et, bien que l'existence des corps de cette composition soit démontrée possible, l'*éthylhyposulfite de sodium* est demeuré le seul représentant de cette série. Nous nous sommes proposé de combler cette lacune et de vérifier, expérimentalement, si tous les radicaux carbonés, quelle que soit leur nature, pourront entrer dans la composition d'éthers semblables.

Comme ce long travail demandera du temps pour être achevé, nous prions l'Académie de vouloir bien accueillir le résultat de nos premières recherches dans cette direction comme *une prise de date*.

Méthylhyposulfite de sodium.

Si l'on chauffe, dans un appareil à reflux, des quantités moléculairement égales, d'iodure de méthyle et d'hyposulfite de sodium, la réaction s'achève en quelques heures.

On évapore *lentement*, à *sec*, le liquide et l'on reprend par de l'alcool chaud la masse cristalline. Il cristallise, par refroidissement sous un exsiccateur, un sel, en belles paillettes incolores; en les soumettant à une ou deux cristallisations de l'alcool on obtient un produit tout à fait exempt d'iodure de sodium.

Abandonnées à elles-mêmes, sous un exsiccateur, ces paillettes perdent une partie de leur eau de cristallisation et deviennent *opaques*.

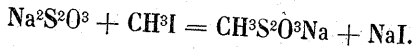
(*) *Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft*, t. VII, p. 1162.

Le produit ainsi préparé a été analysé. Voici les résultats obtenus :

	Trouvé : *			Calculé pour : 2 (CH ³ S ² O ³ Na), H ² O.
	I	II	III	
C	7.74	—	—	7.54
H	2.63	—	—	2.31
S	40.45	—	—	40.25
Na	14.36	14.46	14.79	14.46
O	—	—	—	35.21
				100.00

Nous n'avons pas expulsé complètement l'eau de cristallisation parce que cet éther ne supporte pas une température de 100° sans se décomposer.

On doit donc écrire l'équation suivante :



Voici, comme complément, les propriétés les plus évidentes de ce corps.

Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther ; il se décompose par la chaleur déjà à 50°.

L'eau réagit, surtout à chaud, avec cet éther pour donner du mercaptan méthylique et du sulfate acide de sodium.

Chauffé à 100°, il forme du bisulfure de méthyle et probablement du dithionate de sodium.

Les bases agissent énergiquement ; elles déterminent la formation de mercaptan méthylique.

Enfin, l'acide nitrique oxyde ce corps avec facilité ; il se forme de l'acide méthylsulfonique et du sulfate de sodium.

En un mot, le méthylhyposulfite de sodium est bien l'homologue inférieur de l'étylhyposulfite de sodium.

Nous avons essayé aussi de former les éthers propylique et butylique ; mais nous n'avons pas réussi jusqu'à présent : l'iodure et le chlorure de butyle ont refusé de réagir avec l'hyposulfite de sodium ; l'iodure d'isopropyle, de son côté, réagit lentement, mais le produit formé se décompose facilement et donne du bisulfure d'isopropyle.

Nous reviendrons plus tard sur ces réactions.