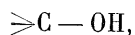


## TROISIÈME COMMUNICATION.

Le travail que nous avons l'honneur de présenter aujourd'hui à l'Académie contient la continuation de nos recherches sur la chloruration des combinaisons sulfoniques et des oxysulfures organiques.

On se rappelle que nous nous sommes proposé de vérifier, autant que possible, par l'expérience, si une combinaison organique doit être assimilée à un *organisme* ou à un simple assemblage d'atomes. D'après la théorie chimique de Kékulé, en effet, dans un corps composé les atomes de carbone seraient unis les uns aux autres comme les anneaux d'une chaîne, sans qu'on puisse entrevoir si un rôle prépondérant ou même spécial serait dévolu à l'un d'eux. D'après Kolbe, au contraire, il en serait tout autrement. Les propriétés génériques de tout corps composé devraient être attribuées à la présence, dans la molécule, d'un atome ou peut-être d'un groupe caractéristique qui étendrait son influence sur tous les autres. Ainsi tous les corps appartenant au genre des alcools seraient définis par la présence, dans leur molécule, d'un groupe particulier :

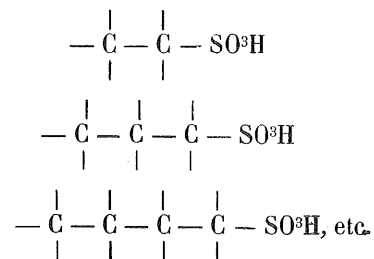


auquel Kolbe a donné le nom de *carbinol*. Les autres atomes, de carbone ou d'hydrogène, qui concourent à former une molécule d'alcool d'une espèce déterminée, se ressentiraient tous, en quelque sorte, du flux que le groupe carbinol déverse sur eux. Ces atomes auraient dépouillé, pour ainsi dire, le caractère qu'ils auraient en propre dans une combinaison d'un autre genre, pour jouer, dans la molécule nouvelle, sous l'influence du groupe carbinol, un rôle nouveau. Dans cette conception, on pourrait dire, en un mot, que tout serait alcool dans une molécule d'alcool. Si, au contraire, dans un corps composé, les atomes étaient attachés les uns aux autres comme les anneaux d'une chaîne, il serait toujours possible de décomposer, au moins par la pensée, une molécule appartenant à un corps d'un genre donné, en tronçons définis qui pourraient servir à former des corps de genre tout opposé.

Nous n'exposerons pas ici, pour le moment, avec plus de détails ces deux manières de voir sur la nature des combinaisons chimiques, car on pourra consulter ce que nous avons déjà dit antérieurement à ce sujet, mais nous rappellerons encore de quelle manière nous avons cru qu'on pouvait vérifier expérimentalement les conséquences de ces conceptions.

Dans notre premier travail, nous avons montré que si, dans l'éthane  $C^2H^6$ , on remplaçait l'un des six atomes d'hydrogène par le groupe sulfonique  $-SO^3H$ , les cinq atomes d'hydrogène restant perdraient la propriété qu'ils possédaient dans l'éthane, de se laisser remplacer par du chlore. La présence d'un groupe sulfonique resserre, en un mot, l'union du carbone et de l'hydrogène au point que le chlore ne peut plus la briser dans les conditions ordinaires. De plus, le groupe sulfonique étend son influence sur tout le groupement  $C^2H^6$  avec lequel il se trouve uni.

Cela étant, si la conception de Kékulé était conforme à la nature des choses, on devrait rencontrer dans les homologues supérieurs de l'acide éthylsulfonique des corps ayant, dans leurs molécules, des atomes de carbone éloignés de plus en plus du groupe sulfonique ; comme le montrent clairement les formules suivantes :



et, nécessairement, ces atomes de carbone devraient montrer de plus en plus les propriétés qui les caractérisent dans les hydrocarbures proprement dits. En un mot, ils devraient se laisser remplacer plus ou moins facilement par l'action directe du chlore.

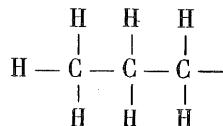
La conception de Kékulé conduit par conséquent à cette conclusion, accessible à l'expérience, que les homologues supérieurs de l'acide éthylsulfonique doivent donner des produits de substitution chlorés. Il est à remarquer, en outre, que nécessairement aussi la chloruration doit s'accomplir dans les parties de la molécule placées hors de

l'influence directe du groupe sulfonique; ou, pour nous servir des termes consacrés par l'usage, elle devra se porter sur l'extrémité de la chaîne carbonée opposée à celle qui porte le groupe sulfonique.

Dans la conception de Kolbe, au contraire, les homologues supérieurs de l'acide sulfonique sont avant tout des acides sulfoniques, et ce caractère ne peut nullement être effacé par le caractère *d'hydrocarbure* que revêt une partie de leur molécule. Si les acides sulfoniques sont bien caractérisés par le fait qu'ils résistent au chlore, on n'entrevoit pas pourquoi il n'en serait pas des homologues supérieurs comme des termes inférieurs de la série.

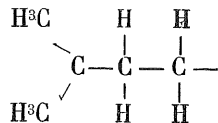
En résumé, suivant que l'expérience montrera si les homologues supérieurs de l'acide éthylsulfonique résistent ou ne résistent pas à l'action directe du chlore, il faudra se ranger du côté de Kolbe ou du côté de Kékulé. Ce raisonnement toutefois — cela va sans dire — perdrait de sa valeur si l'expérience montrait que le chlore, tout en remplaçant l'hydrogène d'une molécule d'acide sulfonique, ne se porte cependant pas sur les atomes de carbone les plus éloignés du groupe sulfonique ou qu'il agit de toute autre manière imprévue.

Dans notre deuxième communication nous avons examiné l'action du chlore sur les dérivés sulfoniques du groupe orthopropyle :



L'expérience nous a montré que l'acide orthopropylsulfonique résistait à l'action du chlore [comme l'acide éthylsulfonique et que, provisoirement, on pouvait admettre les vues de Kolbe plus en conformité avec les faits que celles de Kékulé.

Aujourd'hui nous passerons à l'étude de l'action du chlore sur les dérivés sulfoniques de l'amyle :

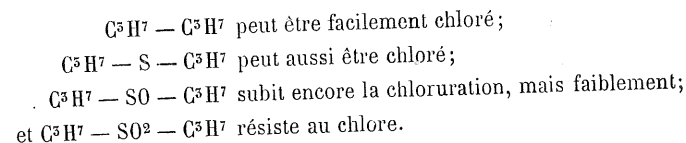


Nous procéderons comme nous l'avons fait antérieurement, c'est-à-dire que nous ne nous bornerons pas à chercher si le chlore a, ou n'a

pas, d'action *directe* sur l'acide amylsulfonique, mais nous compléterons cette étude en constatant si, dans cette substance, le chlore et le groupe sulfonique sont également incompatibles.

Enfin nous nous assurerons ici encore de l'évolution que subit l'union de l'hydrogène et du carbone depuis l'hydrocarbure proprement dit jusqu'au sulfone en passant par le terme moyen : l'oxysulfure.

Nos recherches précédentes nous avaient montré, en effet, que la raison de la grande stabilité d'une molécule sulfonique devait être trouvée, non dans la présence du soufre, mais dans le groupe  $\text{SO}^2$  lui-même, la chloruration devenant de plus en plus difficile à mesure que le groupe  $\text{SO}^2$  se complétait. Ainsi,



#### 1° Action du chlore sur l'acide amylsulfonique.

L'acide amylsulfonique a été obtenu en oxydant par l'acide nitrique fumant le sulfhydrate d'amyle suivant le procédé indiqué par A. Saytzeff (\*) et par E.-O. Beckmann (\*\*). Pour le purifier on a préparé l'amylsulfonate de plomb et l'on a décomposé sa solution dans l'eau par l'acide sulfhydrique après avoir fait cristalliser le sel deux fois. L'acide amylsulfonique a été ensuite concentré au bain-marie et séché autant que possible par une exposition dans le vide, sur l'acide sulfurique, pendant deux mois.

Il a été soumis ensuite à l'action du chlore. A la lumière diffuse, aussi bien à froid qu'à chaud, le chlore est absolument sans action visible sur cette substance.

L'acide amylsulfonique paraît donc se comporter comme ses homologues inférieurs; le groupe sulfonique ferait sentir son influence aux onze atomes d'hydrogène de la molécule.

Mais il en est autrement quand le chlore se trouve au contact de

(\*) *Annalen der Chemie*, t. CXXXIX, p. 354, 1865.

(\*\*) *Journal für praktische Chemie*, t. CXXV, p. 439, 1878.

cet acide sous un puissant éclairage. En effet, en se plaçant dans la lumière solaire du mois de juin et en la concentrant encore sur le vase en verre où se trouve l'acide, par un miroir concave de 0<sup>m</sup>25 d'ouverture, on constate une réaction chimique. Le chlore agit lentement mais progressivement sur l'acide ; la température s'élève et il se dégage de l'acide chlorhydrique de toute la masse de la substance. Nous avons mis en œuvre environ 200 grammes d'acide amylsulfonique et après 4 heures de temps l'action du chlore s'était arrêtée ; le gaz passait par l'acide sans plus donner de dégagement d'acide chlorhydrique.

L'acide amylsulfonique était devenu extrêmement épais, mais il ne se forma cependant aucun cristal, même après un repos de six mois. La couleur de l'acide s'était foncée ; elle était devenue brune avec une fluorescence verdâtre, de légèrement jaune qu'elle était dans le principe.

En versant l'acide ainsi chloré dans de l'eau pure on put voir qu'il ne se dissolvait plus complètement ; le liquide restait trouble. Au bout d'un certain temps, il se déposa quelques gouttelettes d'un liquide oléagineux qu'on reconnut être un dérivé chloré de l'amyle. La quantité de matière qu'il fut possible de recueillir a été insuffisante pour en déterminer la formule.

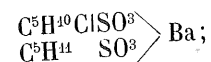
La solution aqueuse d'acide amylsulfonique a été neutralisée ensuite par une solution de baryte. Il s'est précipité une petite quantité de sulfate de baryum. Ce fait montre, conjointement avec la formation du dérivé chloré de l'amyle, que le chlore a exercé une action décomposante profonde au moins sur une portion de l'acide amylsulfonique.

Le sel de baryum formé était accompagné de chlorure de baryum. Pour l'en débarrasser complètement, on l'a agité, après lui avoir fait subir au préalable quelques cristallisations, avec de l'oxyde d'argent récemment préparé. Le chlorure d'argent formé a été filtré et la baryte produite précipitée par un courant d'anhydride carbonique. Après évaporation à sec au bain-marie et mise en solution de nouveau dans de l'eau, le produit a été versé dans de l'alcool absolu. Il s'est précipité un sel floconneux blanc, tandis que l'amylsulfonate de baryum provenant de la partie de l'acide non attaquée par le chlore restait en solution. Le sel précipité, purifié, à l'aide de l'alcool, se présenta en cristaux microscopiques formant, après dessiccation, une poudre complètement blanche. Ce sel renfermait du chlore.

L'analyse a conduit au résultat suivant :

C. . . . .	25.40
H. . . . .	4.46
S. . . . .	13.46
Cl. . . . .	7.12
Ba . . . . .	28.51
O. . . . .	21.05 (différence)
	<hr/> 100.00

On déduit de là qu'on avait affaire à un dérivé monochloré de l'acide amylsulfonique de la formule



en effet, celle-ci conduit à la composition centésimale :

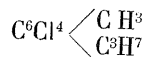
C. . . . .	25.35
H. . . . .	4.43
Cl. . . . .	7.50
S. . . . .	13.52
Ba . . . . .	28.93
O . . . . .	20.27
	<hr/> 100.00

Ainsi l'acide amylsulfonique subit une action de la part du chlore sous l'influence d'une lumière intense. Les acides éthylsulfonique et orthopropylsulfonique n'avaient rien montré de semblable dans des conditions identiques. Il paraîtrait donc que l'acide amylsulfonique se comporterait comme le veut la conception de Kékulé. Nous nous garderons bien cependant de tirer une conclusion de ce seul fait, d'autant plus que rien ne montre encore si le chlore, en pénétrant dans la molécule d'acide sulfonique en remplacement d'un atome d'hydrogène, s'est effectivement uni à un atome de carbone assez éloigné du groupe —SO<sup>5</sup>H pour n'en pouvoir subir l'influence.

Un fait intéressant à noter aussi, nous semble-t-il, c'est que le chlore a produit ici une réaction limitée. Une portion relativement faible seulement de l'acide amylsulfonique a été chlorée, l'autre portion

a résisté au chlore; en outre, une portion de l'acide déjà chloré s'est décomposée sous l'influence du chlore, pour donner naissance à un dérivé chloré de l'amyle et très probablement à de l'acide chlorosulfurique  $\text{ClSO}^2\text{H}$ ; c'est ce dernier qui, par sa réaction avec l'eau, aura formé l'acide sulfurique dont la présence a été révélée par la baryte.

En un mot, nous remarquons ici déjà que le chlore, en pénétrant dans une molécule d'un acide sulfonique, en expulse facilement le groupe sulfonique. Nous avons déjà observé ce fait dans nos recherches précédentes et nous tenons à signaler que tout récemment encore il a été vérifié aussi pour les combinaisons aromatiques. M. Werner Kelbe (\*) a montré, en effet, qu'en soumettant de l'acide méta-isocymolsulfonique à l'action du chlore, ou même du brome, on obtenait du tétrachlorure d'isocymol



c'est-à-dire que le groupe sulfonique se trouvait lui-même remplacé par du chlore. Ce fait confirme entièrement ce que nous avons déjà observé en 1881 sur l'acide éthylsulfonique.

### 2° Action du trichlorure d'iode sur l'acide amylsulfonique.

D'après l'expérience précédente le chlore se substitue directement à l'hydrogène d'une partie de l'acide amylsulfonique pour former un dérivé monochloré. On peut voir déjà là, à la vérité, une différence profonde de l'acide amylsulfonique avec ses homologues inférieurs, mais il importe d'approfondir ce caractère particulier de cet acide et de savoir comment il se comporte dans les conditions où l'acide éthylsulfonique et l'acide orthopropylsulfonique avaient eux-mêmes cédé à l'action du chlore.

Nous avons, en conséquence, fait réagir l'acide amylsulfonique avec du trichlorure d'iode, en diverses proportions.

Dans une première expérience l'acide amylsulfonique a été mêlé à la quantité de trichlorure d'iode suffisant à remplacer seulement

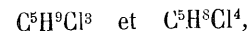
(\*) Ueber die Verdrängung der Sulfogruppe durch Chlor. (*Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft*, t. XVI, p. 617, 1883.)

un atome d'hydrogène par du chlore. La matière était renfermée dans des tubes scellés et elle aurait dû être chauffée pendant neuf heures à  $150^\circ$  pour se trouver dans les mêmes conditions que les homologues inférieurs; mais la température avait à peine atteint  $135^\circ$  que tous les tubes scellés firent explosion à la fois. On put conclure, des torrents d'acide chlorhydrique produit, que la réaction avait été très vive et peut-être même qu'elle était terminée. L'aptitude plus grande à la réaction de l'acide amylsulfonique s'est révélée ici également.

On a chargé ensuite, de la même manière, une nouvelle série de tubes et on les a chauffés à une température qui n'a jamais dépassé  $103^\circ$ . La réaction s'accomplit alors d'une manière plus calme; elle paraît terminée déjà après deux heures de temps. Les tubes laissent voir alors des cristaux d'iode baignés dans un liquide brun foncé.

Quand on les ouvre il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique. Le contenu des tubes est versé dans de l'eau; la plus grande partie de l'iode gagne le fond de l'eau tout en restant cependant souillée d'un liquide d'aspect gras, oléagineux.

On filtre; l'iode demeuré sur le filtre est remis en suspension dans l'eau et dissous à l'état de  $\text{HI}$  à l'aide d'une solution de sulfite acide de sodium. A mesure que l'iode disparaît on voit se dégager un liquide oléagineux, occupant le fond du vase. Ce liquide, lavé et séché sur du chlorure de calcium, présente une odeur rappelant à la fois l'alcool amylique et l'essence de térébenthine. Il brûle complètement avec une flamme à bords verts et il est un dérivé chloré de l'amyle. On ne peut le distiller sans décomposition; il renferme 62.4 % de chlore et, par conséquent, il est probablement un mélange de pentane trichloré et de pentane tétrachloré :



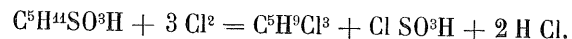
ceux-ci renfermant, en effet, respectivement

67.62 et 60.67 % de chlore.

Soit dit en passant, nous avons obtenu également, dans un travail précédent, du propane tri- et tétrachloré en traitant l'acide orthopropylsulfonique par du chlore.

Le liquide clair, séparé de l'iode par filtration, devait renfermer les acides chlorés cherchés. Pour les isoler on a neutralisé, par de l'eau de baryte, le liquide qui était fortement acide. Il s'est formé une notable quantité de sulfate de baryum et l'iode est passé à l'état d'iodure de baryum.

La présence de l'acide sulfurique dans l'eau qui avait dissous le produit des tubes scellés, montre clairement déjà que le groupe — SO<sup>3</sup>H d'une partie de l'acide amylosulfonique avait été expulsé de la molécule par le chlore, tandis qu'il se formait le dérivé chloré cité plus haut. On doit donc écrire l'équation chimique suivante pour rendre compte de la première partie de la réaction accomplie dans les tubes scellés :

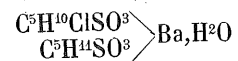


En un mot, on observe ici encore l'incompatibilité de la présence du groupe sulfone et d'une certaine quantité de chlore dans une même molécule. Si l'on force le chlore à pénétrer dans une molécule sulfonique, celle-ci abandonne le groupe qui la caractérise et passe au genre des *dérivés chlorés*.

Revenons au produit de la neutralisation par la baryte. Après avoir séparé le sulfate de baryum on a concentré le liquide clair au bain-marie. Par le refroidissement il s'est produit une abondante cristallisation d'un sel en tout petits cristaux groupés autour d'une infinité de centres et affectant ainsi la forme de *verruques* plus ou moins développées.

Il a été impossible de purifier complètement ce sel par des cristallisations successives; il retenait surtout du chlorure de baryum. Pour éliminer ce corps on a agité la solution du sel de baryum avec de l'hydroxyde d'argent jusqu'à cessation de précipité de chlorure d'argent, puis l'hydroxyde de baryum formé par cette réaction a été éliminé par un courant d'anhydride carbonique. Le sel a été cristallisé ensuite plusieurs fois, d'une solution *alcoolisée*, par évaporation spontanée sous un exsiccateur. On a pu isoler de cette manière deux sels différents par leur aspect : le premier formant des cristaux en lamelles assez épaisses et de 2 à 3 millimètres de long, et le second des cristaux beaucoup plus petits reconnaissables seulement au microscope,

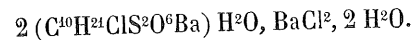
L'analyse a montré que le premier de ces sels était une combinaison à molécule égale d'amylosulfonate de baryum *monochloré* et d'amylosulfonate non chloré cristallisé avec une molécule d'eau; en effet, pour



	Trouvé.	Calculé.
C . . . . .	24.61	24.41
H . . . . .	4.72	4.68
Cl . . . . .	7.05	7.23
S . . . . .	13.13	13.03
Ba . . . . .	28.14	27.87
O . . . . .	22.35 (diff.)	22.78
	100.00	100.00

Ce sel ne diffère de celui qui a été indiqué dans le paragraphe précédent que par une molécule d'eau en plus. Le sel précédent avait été obtenu par précipitation à l'aide d'alcool absolu, ce qui l'a déshydraté, tandis que celui-ci a cristallisé d'une solution dans l'eau alcoolisée.

Le second sel est une combinaison moléculaire du premier avec du *chlorure de baryum*, comme l'analyse l'a montré pour



	Trouvé.	Calculé.
C . . . . .	19.91	19.85
H . . . . .	4.00	3.97
Cl . . . . .	11.65	11.75
S . . . . .	10.28	10.58
Ba . . . . .	34.20	34.00
O . . . . .	19.96	19.85
	100.00	100.00

Le chlorure de baryum a d'ailleurs été déterminé à part en dosant le chlore immédiatement précipitable par le nitrate d'argent, dans une solution chaude.

On trouve ainsi que 0<sup>gr</sup>,7326 de matière renferment 0<sup>gr</sup>,0419 de chlore ou, tout calcul fait, 0<sup>gr</sup>,1452 de chlorure de baryum hydraté. Ce résultat s'accorde avec la formule précédente, car d'après celle-ci

0<sup>gr</sup>,7526 de matière renfermeraient 0<sup>gr</sup>,1457 de chlorure de baryum hydraté.

Si l'on se rappelle que la solution de ce sel avait été agitée avec de l'oxyde d'argent jusqu'à ce qu'il ne se produisit plus de chlorure d'argent, il paraîtra étrange de retrouver cependant une notable proportion de chlorure de baryum dans ce corps. Il se passe très probablement ici une réaction *limitée* qu'il sera intéressant d'étudier de plus près.

Les eaux mères des deux sels précédents ont été examinées à leur tour.

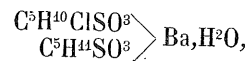
Par évaporation elles donnèrent une masse ne cristallisant pas, d'aspect un peu vitreux. Elle fut redissoute dans l'eau, traitée par l'oxyde d'argent pour éliminer autant que possible le chlorure de baryum, puis la solution fut versée dans de l'alcool. Il se forma un précipité floconneux qu'on purifia par des précipitations répétées de l'alcool. L'analyse quantitative de ce troisième sel ne donna pas de nombres conduisant à une formule chimique simple, mais elle montra qu'on avait affaire à de l'amylsulfonate de baryum mélangé d'un peu d'amylsulfonate de baryum monochloré.

L'alcool qui avait servi à la précipitation de ce sel a été évaporé à sec. Le résidu pulvérisé a été repris ensuite par de l'alcool bouillant. Après refroidissement il s'est précipité un quatrième sel, tandis qu'il restait encore en solution un sel différent du précédent.

Le sel le moins soluble dans l'alcool était de l'amylsulfonate de baryum monochloré répondant à la formule



mêlé d'une quantité à peu près moléculairement égale du sel



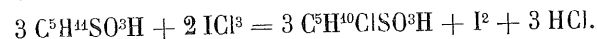
trouvé précédemment; en effet, l'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
C . . . . .	24.15	24.01
H . . . . .	4.28	4.30
Cl. . . . .	10.79	10.65
S . . . . .	12.47	12.80
Ba . . . . .	27.14	27.41
O . . . . .	21.17 (diff.)	20.83
	<hr/> 100 00	<hr/> 100.00

Le sel le plus soluble dans l'alcool était, de son côté, de l'amylsulfonate de baryum monochloré pur, répondant à la formule  $(C^5H^{10}Cl SO_3)^2 Ba$ ; en effet, l'analyse a conduit aux nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
C . . . . .	23.55	23.62
H . . . . .	3.55	3.92
Cl. . . . .	13.63	13.97
S . . . . .	12.05	12.50
Ba . . . . .	26.74	26.96
O . . . . .	20.48 (diff.)	19.02
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00

En résumé, si l'on chauffe à une température voisine de 100°, de l'acide amylsulfonique et du trichlorure d'iode dans les proportions nécessaires au remplacement d'un seul atome d'hydrogène par du chlore, la réaction ne s'établit cependant pas entre ces corps d'une manière simple; l'équation suivante n'exprime pas complètement le phénomène :



Il se produit, à la vérité, une certaine quantité d'acide amylsulfonique monochloré, mais le trichlorure d'iode réagit avec ce produit de substitution, bien qu'il se trouve encore de l'acide amylsulfonique libre, et y introduit la quantité de chlore suffisante pour l'expulsion du groupe sulfonique. On trouve, par conséquent, à côté de l'acide monochloré, un dérivé chloré supérieur de l'amyle, ainsi que de l'acide amylsulfonique intact.

La réaction à l'aide du trichlorure d'iode est donc semblable, au fond, à celle que produit le chlore au soleil avec l'acide amylsulfonique, mais elle est plus vive.

Signalons encore que le sel de baryum de l'acide amylsulfonique monochloré a une grande tendance à former des sels doubles avec l'acide sulfonique non chloré comme avec le chlorure de baryum. On se rappelle que les acides éthyl- et propylsulfonique chloré avaient montré la même particularité.



Nous passons maintenant au second cas, c'est-à-dire où le trichlorure d'iode se trouve employé en quantité suffisante pour remplacer complètement l'hydrogène de l'acide amylosulfonique par du chlore.

La réaction est produite comme précédemment dans des tubes scellés. Pour éviter l'explosion des tubes, on commence par les chauffer pendant quelques heures à une température inférieure à 100°, puis on les ouvre avec précaution afin de permettre à l'acide chlorhydrique déjà formé de se dégager ; après quoi on les scelle de nouveau et on les porte pendant huit heures à une température de 150°. Avec ces précautions il ne s'est produit aucune explosion dans la série des tubes employés.

La réaction paraissant achevée après le temps indiqué, les tubes ont été ouverts complètement et leur contenu a été versé dans de l'eau.

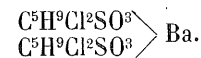
On exprime, par une filtration sous pression sur de la soie de verre, les cristaux d'iode mis en liberté et l'on peut observer alors que le liquide, presque limpide, obtenu de cette manière, comprend deux couches : l'une inférieure, de couleur noire et peu abondante, et l'autre supérieure, de couleur rouge-brun.

La couche inférieure a été séchée sur du chlorure de calcium ; elle présente une odeur térébenthineuse extrêmement piquante. Nous avons essayé de distiller ce liquide. Il abandonne des torrents d'acide chlorhydrique bien avant d'entrer en ébullition et il bout à partir de 250° en subissant une décomposition profonde. Il reste dans le ballon distillatoire un épais résidu de charbon. Un essai de distillation dans le vide n'a pas donné de meilleurs résultats. Force nous fut par conséquent de renoncer à isoler les substances dont se composait ce liquide et de nous borner à nous assurer qualitativement de sa composition. Nous avons reconnu que ce corps renfermait exclusivement du carbone, de l'hydrogène et énormément de chlore. Il est donc très probable qu'il n'est rien autre chose qu'un mélange de dérivés chlorés supérieurs de l'amyle dans lequel se trouvaient, en outre, dissous les produits de la réaction de ces dérivés chlorés avec le trichlorure d'iode, savoir : de l'hexachlorure de carbone et du tétrachlorure de carbone.

La couche supérieure était de l'eau chargée des produits solubles de la réaction. Sa couleur rouge-brun provenait de l'iode qu'elle tenait en solution, grâce à l'acide chlorhydrique.

Pour la débarrasser de l'iode et même du chlore qu'elle renfermait aussi, nous l'avons agitée avec du mercure jusqu'à décoloration complète. Il se forme beaucoup d'iodure et de chlorure de mercure et il y a aussi une petite quantité de mercure qui passe en solution à l'état de sel. Après avoir éliminé cette quantité de mercure dissoute par un courant d'acide sulfhydrique, le liquide a été neutralisé par la baryte. Il se produit un abondant précipité de *sulfate de baryum*. Le liquide filtré a été plusieurs fois évaporé à sec et le résidu repris par de l'alcool fort pour éliminer le chlorure de baryum. Enfin, la solution alcoolique a été versée dans de l'alcool absolu froid ; il s'est précipité un sel floconneux. Les eaux mères évaporées à sec, reprises par l'alcool fort, ont été versées de nouveau dans l'alcool absolu jusqu'à cessation de précipité. Évaporées définitivement à sec, au bain-marie, elles abandonnèrent un sel ne cristallisant pas, d'aspect vitreux.

Ce sel est très facilement soluble dans l'eau et donne, avec le nitrate d'argent, un précipité floconneux qui ne noircit qu'à la longue à la lumière. L'analyse a révélé que ce sel était de l'amylosulfonate de baryum bichloré répondant à la formule

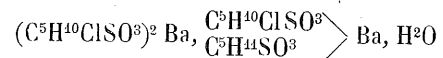


Il est à noter que le produit que nous avons eu entre les mains ne pouvait pas présenter de bien grandes garanties de pureté, puisqu'il n'était pas cristallisable. Quoi qu'il en soit, les résultats de l'analyse ne laissent pas trop à désirer ; en effet :

	Trouvé.	Calculé.
C . . . . .	20.15	20.80
H . . . . .	2.88	3.11
Cl . . . . .	23.93	24.61
S . . . . .	11.26	11.09
Ba . . . . .	22.25	23.74
O . . . . .	49.53 (diff.)	46.65
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00

D'autre part, le sel que l'alcool absolu précipitait de sa solution

ressemblait complètement à la combinaison moléculaire d'amylsulfonate de baryum monochloré et d'amylsulfonate de baryum



trouvé dans la réaction précédente.

Pour nous assurer de son identité nous avons fait un dosage de baryum et de chlore et trouvé

$$\begin{aligned} \text{Ba} &= 27.41 \% \text{ au lieu de } 27.41 \\ \text{Cl} &= 40.41 \% \text{ au lieu de } 40.65, \end{aligned}$$

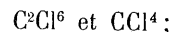
résultat satisfaisant.

En résumé, l'acide amylsulfonique se comporte autrement que les acides propyl- ou éthylsulfonique vis-à-vis du trichlorure d'iode quand celui-ci est employé en proportion suffisante à remplacer tous les atomes d'hydrogène par du chlore. Tandis que les homologues inférieurs de l'acide amylsulfonique n'avaient donné, dans les mêmes conditions, qu'une petite quantité de dérivés monochlorés à côté de beaucoup d'hexachlorure de carbone, de tétrachlorure de carbone et d'acide chlorosulfurique, l'acide amylsulfonique a fourni nettement un dérivé bichloré en assez grande quantité à côté du dérivé monochloré. Les autres produits de la réaction sont conformes toutefois à ce qui avait été déjà observé pour les homologues inférieurs.

La raison pour laquelle toute la quantité d'acide amylsulfonique ne se trouve pas consommée par le trichlorure d'iode réside très probablement dans cette circonstance qu'en faisant réagir les deux corps suivant les proportions



on emploie en réalité trop peu de chlorure d'iode, puisque les dérivés chlorés supérieurs de l'amyle réagissent aussi avec le trichlorure d'iode pour donner



le chlorure d'iode consommé pour former de l'hexachlorure de carbone ne peut amener la destruction de l'acide amylsulfonique bichloré ou monochloré produit.

### 3° Action du chlore sur la diamylsulfone.

Nous avons constaté, dans nos recherches précédentes, que la diéthylsulfone et la dipropylsulfone résistaient à l'action du chlore comme les acides sulfoniques qui leur correspondent. Le groupe  $\text{SO}^2$  de ces combinaisons sulfoniques n'étendait pas seulement son influence sur les 5 ou 7 atomes d'hydrogène des acides éthyl-ou propylsulfonique, mais même sur les 10 ou 14 atomes d'hydrogène des sulfones éthylique et propylique. Le trichlorure d'iode avait complètement décomposé ces corps en expulsant le groupe  $\text{SO}^2$  à l'état de chlorure de sulfuryle. Pour continuer notre parallèle entre ces combinaisons et celles qui dérivent de l'amyle, il y a lieu de faire réagir aussi le chlore et le trichlorure d'iode sur la diamylsulfone



nous pourrions vérifier alors si la différence observée dans l'action du chlore sur l'acide amylsulfonique se maintient ici. On sait que la diamylsulfone ne peut être préparée, comme ses homologues les plus inférieurs, par l'action de l'acide nitrique fumant sur l'oxysulfure d'amyle  $(\text{C}^5\text{H}^{14})_2\text{SO}^2$ ; on l'a obtenue jusqu'aujourd'hui en oxydant l'oxysulfure par le permanganate de potassium. Nous n'avons pas eu recours cependant à ce procédé; nous avons pu nous procurer très facilement une quantité relativement grande de diamylsulfone en oxydant l'oxysulfure par le chlore en présence de l'eau, ainsi qu'il sera dit dans le chapitre suivant.

En mettant du chlore au contact de la diamylsulfone à la lumière du jour, il ne se produit aucune réaction. Au soleil on observe le dégagement d'un peu d'acide chlorhydrique, ce qui paraît montrer que le chlore réagit directement avec ce corps. Cependant, nous n'insisterons pas sur cette réaction directe, parce qu'il nous a été impossible d'isoler, d'une manière certaine, un dérivé chloré de la diamylsulfone.

Le trichlorure d'iode donne des résultats bien plus nets.

La réaction a eu lieu en chauffant, à 120-150° dans des tubes scellés, les corps dans les proportions voulues pour rendre possible le remplacement d'un atome d'hydrogène par groupe amyle, par du



chlore : en un mot, il y avait trois molécules de diamylsulfone pour quatre molécules de trichlorure d'iode. La réaction est terminée après 5 ou 6 heures.

Le produit de la réaction, un liquide brun rougeâtre, a été filtré, sous pression, par de la soie de verre, afin de le débarrasser des cristaux d'iode qu'il contenait. On l'a soumis ensuite à la distillation fractionnée. Avant que la température atteigne 200° environ, il passe des dérivés chlorés d'hydrocarbures auxquels se trouve mêlé du chlorure de sulfuryle. La présence de ces derniers a été fixée en traitant ces produits par de l'eau : il se forme alors de l'acide sulfurique. Les dérivés débarrassés du chlorure de sulfuryle n'ont pu être séparés nettement les uns des autres ; c'est pourquoi ils n'ont pas été analysés. Il importe du reste peu d'être renseigné d'une manière précise sur leur nature.

Au-dessus de 200° le thermomètre finit par monter rapidement vers 300°. Il distille entre 300° et 330° une assez grande quantité d'un liquide presque dépourvu d'odeur et renfermant du soufre. On parvient, à la longue, à diviser cette portion en deux autres dont l'une bout à 295° : c'est de la diamylsulfone qui a échappé à l'action du trichlorure d'iode, et dont l'autre bout vers 330° ; il ne nous a pas été possible de déterminer exactement ce point d'ébullition, parce que la quantité de matière nécessaire, puré, nous manquait pour cela.

Cette dernière substance est une sulfone qui renferme du chlore ; c'est de la *diamylsulfone monochlorée* ; l'analyse suivante le prouve d'ailleurs :

$$\text{C}^5\text{H}^{40}\text{Cl}.\text{SO}^2.\text{C}^5\text{H}^{44}.$$

	Trouvé.	Calculé.
C . . . . .	49.37	49.89
H . . . . .	8.80	8.73
Cl . . . . .	14.82	14.75
SO <sup>2</sup> . . . . .	27.01 (diff.)	26.63
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00

Enfin, il demeure dans l'appareil distillatoire une matière à point d'ébullition très élevé, mais qui ne subit pas la distillation sans décomposition. A froid, c'est un liquide *très épais*, de couleur jaune-

brun, qui n'a pas cristallisé et ne s'est même jamais solidifié. On aurait pu s'attendre cependant à le voir se prendre en masse par le refroidissement, à cause de l'élévation de son point d'ébullition.

Cette dernière substance est aussi *chlorée* ; c'est de la *diamylsulfone bichlorée* ; en effet, l'analyse a donné :

$$(\text{C}^5\text{H}^{40}\text{Cl})^2.\text{SO}^2.$$

	Trouvé.	Calculé.
C . . . . .	43.19	43.63
H . . . . .	7.29	7.27
Cl . . . . .	25.38	25.82
SO <sup>2</sup> . . . . .	24.14 (diff.)	23.28
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00

Il est à remarquer que si, à la vérité, cette analyse ne laisse aucun doute sur la nature de la substance, elle montre cependant que celle-ci n'était pas complètement pure : la teneur en carbone et en chlore s'écarte trop de la valeur théorique pour pouvoir être attribuée seulement aux erreurs d'analyse. On trouvera peut-être dans la présence des matières étrangères la raison pour laquelle la diamylsulfone bichlorée ne s'est pas solidifiée à froid, alors que la diamylsulfone non chlorée est cependant solide au-dessous de 20°.

On voit que la diamylsulfone se comporte vis-à-vis du trichlorure d'iode d'une manière bien différente de ses homologues inférieurs. Elle admet, dans sa molécule, jusque deux atomes de chlore sans que la destruction de l'espèce s'ensuive. Le dérivé monochloré est même assez stable pour pouvoir être distillé sans décomposition malgré l'élévation de son point d'ébullition.

Comme on ne trouve pas de dérivés trichlorés parmi les produits de la réaction, mais qu'en revanche on y rencontre beaucoup de chlorure de sulfuryle et de dérivés chlorés d'hydrocarbure, on doit conclure que l'incompatibilité du groupe sulfurique SO<sup>2</sup> et du chlore ne se manifeste qu'à partir de l'introduction d'un *troisième atome de chlore* dans la molécule.

Nous avons rencontré un fait semblable dans le chapitre précédent. L'acide amylosulfonique *bichloré* existe : par conséquent, le groupe SO<sup>3</sup>H est compatible avec deux atomes de chlore dans une même molécule, mais non avec trois atomes de chlore.

Dans les homologues inférieurs, surtout dans la diéthylsulfone, nous avons rencontré seulement des dérivés *monochlorés*. On est donc porté à croire que l'incompatibilité du groupe sulfonique se manifeste déjà, pour ces corps, après l'introduction du premier atome de chlore dans la molécule.

4° Action du chlore sur l'oxysulfure d'amyle (C<sup>5</sup>H<sup>11</sup>)<sub>2</sub>SO.

Nous avons fait réagir le chlore et l'oxysulfure d'amyle en présence de l'eau pour nous placer dans les conditions de la réaction des oxysulfures d'éthyle et de propyle avec le chlore.

L'oxysulfure d'amyle étant insoluble dans l'eau, on l'a chloré en l'agitant avec de l'eau de chlore qu'on maintenait saturée.

L'oxysulfure absorbe une grande quantité de chlore et s'échauffe fortement. Quand la réaction est terminée, le liquide est divisé en deux couches; celle qui est insoluble dans l'eau est noire et occupe le fond du vase.

Ce liquide noir a été séché sur du chlorure de calcium et soumis à la distillation fractionnée dans le vide.

Il passe environ 40 % de la masse totale avant que le thermomètre accuse la température de 150°. Cette première portion est incolore et a une odeur extrêmement piquante. Sous la pression atmosphérique elle commence à bouillir vers 130° et se décompose vers 200°. Il a été impossible d'en extraire, par la distillation, des produits à points d'ébullition fixes.

L'odeur piquante de ce liquide indiquant la présence probable d'un *chlorure d'acide*, nous avons traité le produit par une solution étendue d'hydroxyde de baryum.

On n'observe qu'une réaction faible et la portion liquide qui ne se dissout pas dans la liqueur alcaline conserve encore une odeur très piquante mais dont le caractère a changé. Nous avons enlevé, en effet, à l'aide de l'hydroxyde de baryum, du chlorure de l'acide amylosulfonique : C<sup>5</sup>H<sup>11</sup>SO<sub>2</sub>Cl.

Après ce traitement nous avons soumis le liquide de nouveau à la distillation fractionnée. Nous avons recueilli, assez distinctement, une portion bouillant au-dessous de 170°, douée d'une odeur de camphre agréable, et une portion bouillant au-dessus de 170° en se

décomposant partiellement au-dessus de 220°, présentant toujours une odeur piquante mais qui rappela, cette fois, celle de l'anhydride valérianique. On sait d'ailleurs que cet anhydride bout vers 215° en se décomposant.

Pour nous assurer de l'identité de cette substance nous l'avons traitée par une solution *concentrée* de soude. On observe un fort échauffement et la presque totalité du liquide se dissout dans la soude; il demeure une partie insoluble n'ayant plus qu'une odeur de camphre : elle a passé à la distillation entre 155° et 200°, sans décomposition.

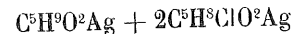
La lessive de soude ayant servi à la réaction précédente a été neutralisée par de l'acide sulfurique étendu, puis évaporée à sec et reprise plusieurs fois par de l'alcool.

On en a extrait ainsi un sel ayant tous les caractères du valérianate de sodium. En vue d'une analyse on a précipité une solution de ce sel par du nitrate d'argent. Le précipité caractéristique de valérianate d'argent a été recueilli et séché.

L'analyse a révélé dans ce sel la présence d'une certaine quantité de chlore; on a trouvé, en effet :

Ag . . . . .	46.98 %
Cl. . . . .	10.50

Ces nombres s'accordent assez bien avec la formule



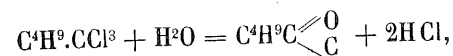
qui demande

Ag . . . . .	46.55 %
Cl. . . . .	10.20

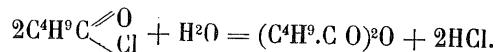
La présence de l'anhydride valérianique, assez étrange à la vérité, peut cependant être facilement expliquée. Elle doit, en effet, son origine à la formation d'un dérivé trichloré de l'amyle par l'action du chlore sur l'oxysulfure



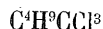
qui, au contact de l'eau, réagit comme un homologue supérieur du chloroforme, pour donner d'abord le chlorure de l'acide valérianique



puis l'anhydride valérianique



Nous avons d'ailleurs observé précédemment la formation de l'acide propionique pendant la réaction du chlore avec l'oxysulfure de propyle, aux dépens du propane trichloré formé d'abord. Le fait mentionné actuellement est du même ordre que le précédent; il est seulement curieux de constater que



donne plus facilement un anhydride qu'un acide en réagissant avec l'eau.

D'autre part, on a analysé les produits à odeur de camphre. Ils étaient formés exclusivement de carbone, d'hydrogène et de chlore. Un dosage du chlore a donné

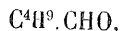
$$Cl = 58.27 \%$$

comme le dérivé  $C^5H^9Cl^5$  renferme 60.57 %; on voit qu'on avait affaire à un mélange qui contenait, à côté des dérivés tri- et tétrachlorés auxquels l'anhydride valérianique plus ou moins chloré doit son origine, des dérivés chlorés inférieurs.

Pour nous assurer de la chose et tout à la fois pour contrôler la formation de l'anhydride valérianique, nous avons chauffé ce mélange de dérivés chlorés avec un excès d'oxyde d'argent et d'eau, dans un tube scellé, à la température de 100°. Il s'est produit, en effet, à côté d'une énorme quantité de chlorure d'argent, du valérianate d'argent chloré; en outre, une quantité très appréciable d'argent s'était déposée sur la paroi intérieure du tube. Cette circonstance peut être considérée probablement comme le témoignage de la présence d'un peu de chlorure d'amyldène



qui aurait formé de l'aldéhyde valérique



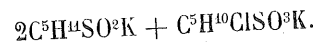
lequel aurait agi sur l'oxyde d'argent pour le réduire, tandis qu'il passait lui-même à l'état d'acide valérianique.

Revenons à la partie de ce liquide insoluble bouillant dans le vide au-dessus de 150°.

L'ébullition, même dans le vide, produisant d'une manière continue la décomposition de cette portion, nous l'avons traitée par une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium, en vue de décomposer le chlorure d'acide sulfonique qu'elle contenait.

Le produit de la réaction a été neutralisé aussi exactement que possible par l'acide sulfurique, puis décoloré par le noir animal et concentré au bain-marie. La masse saline a été reprise par l'eau et il est demeuré une grande quantité d'une huile insoluble, exempte d'odeur. Après avoir été séparée du reste du liquide et séchée sur du chlorure de calcium, elle a été soumise à la distillation. Elle a passé, dès la première distillation, presque complètement à la température de 290° et sans éprouver la moindre décomposition. Cette substance était de la *diamylsulfone pure*, c'est-à-dire exempte de chlore. Devant l'ensemble de ces propriétés et surtout devant la fixité de son point d'ébullition, nous avons cru superflu d'en faire une analyse quantitative. D'ailleurs la preuve de son identité a été fournie par les produits chlorés qu'elle a donnés et qui ont été indiqués dans le troisième chapitre de ce travail.

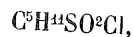
La solution des sels de potassium a été évaporée à sec et le résidu repris par l'alcool; en répétant ces opérations plusieurs fois, on parvient à éliminer entièrement le sulfate de potassium qu'ils renfermaient ainsi que la presque totalité du chlorure, et il reste un sel organique cristallisant très mal. On l'a purifié autant que possible par des cristallisations répétées de sa solution alcoolique, puis on l'a analysé. C'était une combinaison moléculaire d'amyldisulfonate de potassium et d'amyldisulfonate monochloré suivant la formule



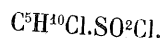
En effet :

	Trouvé.	Calculé.
C . . . . .	29.73	29.78
H . . . . .	5.05	5.29
S . . . . .	16.54	15.88
Cl . . . . .	3.04	5.87
K . . . . .	19.62	19.18
O . . . . .	24.02	24.00
	<hr/>	<hr/>
	100.00	100.00

L'existence de cette substance prouve que le liquide examiné contient du chlorure de l'acide amylsulfonique



ainsi que du chlorure de l'acide amylsulfonique monochloré



Passons enfin à l'examen de la couche de liquide supérieure qui s'est formée par l'action du chlore sur l'oxysulfure d'amyle en présence de l'eau.

Le liquide a été soumis à la distillation. Le distillat avait une réaction fortement acide ; il fut neutralisé par du carbonate de sodium. La solution de sel de sodium ainsi formée a été évaporée à sec, puis traitée par l'alcool bouillant ; en répétant ces opérations plusieurs fois, on arrive à séparer du *valérianate de sodium* d'une grande quantité de chlorure de sodium qui l'accompagnait. Ce valérianate renfermait encore un peu de chlorure de sodium et ne pouvait être analysé tel qu'il était ; son identité a été fixée en précipitant d'abord sa solution par de l'azotate d'argent.

Le valérianate d'argent étant peu soluble dans l'eau froide, mais cependant beaucoup plus soluble que le chlorure d'argent, on conçoit facilement la possibilité de séparer l'un de l'autre ces deux corps et d'obtenir, en somme, un produit pur dans lequel un dosage peut être utilement fait.

Nous avons trouvé

Ag . . . . . 52.20% au lieu de 51.67

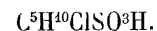
Le petit excès d'argent provient probablement d'un peu de chlorure d'argent que le sel renfermait encore.

Il résulte de cette analyse que le distillat était une solution d'acide valérianique et d'acide chlorhydrique dans l'eau.

La présence de l'acide valérianique vient confirmer encore celle de l'anhydride valérianique et du dérivé trichloré de l'amyle  $C^5H^9Cl^3$  rencontrés parmi les corps qui ne s'étaient pas dissous dans l'eau.

Le résidu de la distillation a été neutralisé par de l'hydroxyde de

baryum. Il cristallise beaucoup de chlorure de baryum et l'on parvient aisément à extraire des eaux mères, à l'aide de l'alcool, du *valérianate de baryum* facile à caractériser, et un autre sel, beaucoup plus soluble dans l'alcool, qui s'est montré être le sel de baryum de l'acide amylsulfonique monochloré



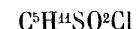
En effet, l'analyse a donné :

Ba. . . . .	26.59	au lieu de	26.96
S . . . . .	12.61	»	12.50
Cl. . . . .	13.83	»	13.97

Il résulte de ce qui précède que le chlore, en présence de l'eau, oxyde d'abord une partie de l'oxysulfure d'amyle à l'état de diamylsulfone.

Si l'on s'en tenait là, il paraîtrait que l'oxysulfure d'amyle se comporterait comme ses homologues inférieurs vis-à-vis du chlore et de l'eau ; cependant la quantité de *sulfone* produite, au moyen de l'oxysulfure d'amyle, est, toutes choses égales d'ailleurs, incomparablement plus grande que celle donnée par l'oxysulfure de propyle et surtout par l'oxysulfure d'éthyle.

Une autre partie de l'oxysulfure d'amyle passe, sous l'influence du chlore, à l'état de chlorure de l'acide amylsulfonique

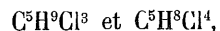


et à l'état de chlorure de l'acide amylsulfonique monochloré



Ces deux substances réagissent ensuite avec l'eau pour former les acides qui leur correspondent. On observe que le chlorure chloré réagit plus facilement que le chlorure de l'acide amylsulfonique proprement dit : en effet, on n'a pu trouver que de l'acide amylsulfonique *monochloré*, exempt d'amylsulfonique *non chloré*, dans l'eau qui avait été au contact des deux chlorures.

Enfin, tandis que ces chlorures se forment, il se produit des dérivés chlorés supérieurs de l'amyle



qui doivent être envisagés comme des homologues supérieurs du chloroforme, par suite de la facilité avec laquelle ils réagissent avec l'eau et les bases, pour former de l'acide valérianique ou des valérianates plus ou moins chlorés ainsi que de l'acide chlorhydrique.

\*  
\* \*

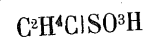
En résumé, il résulte de l'ensemble des recherches que nous venons de faire connaître, que les dérivés sulfoniques de l'amyle sont caractérisés par une plus grande tendance à donner, sous l'influence du chlore, des dérivés chlorés que leurs homologues inférieurs.

On peut être porté à voir, dans ce fait, la confirmation des vues théoriques de Kékulé, c'est-à-dire à considérer une molécule d'un corps composé comme résultant du simple assemblage d'atomes différents, sans qu'on puisse dire que tous les éléments de l'édifice moléculaire partagent le caractère de l'ensemble. Ne retrouve-t-on pas, en effet, dans l'acide amysulfonique l'une des propriétés caractéristiques des hydrocarbures : celle de donner, sous l'influence du chlore, des produits de substitution chlorés, tandis que les homologues inférieurs ne montraient rien de semblable ou jouissaient de cette propriété à un degré bien faible ? Le caractère de l'*hydrocarbure* ne disparaît donc pas, en apparence, dans l'acide amysulfonique, tandis que celui du *sulfone* est seul saisissable dans l'acide éthylsulfonique.

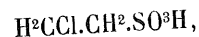
Cependant il importe de ne pas s'abuser. Les faits que nous avons découverts paraissent inconciliables aussi bien dans la conception de Kékulé que dans celle de Kolbe.

En effet, s'il est vrai que le groupe *sulfone* s'oppose, jusqu'à un certain point, à l'entrée du chlore dans une molécule d'un dérivé sulfonique, il n'est pas moins vrai que si cette entrée se trouve en quelque sorte forcée, le chlore, loin de fuir le voisinage du groupe sulfonique, paraît, au contraire, le rechercher et se fixe sur l'atome de carbone même qui porte le groupe sulfonique jusqu'à ce que ce

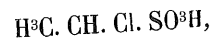
dernier, cédant à son antipathie pour les dérivés chlorés du carbone, abandonne la place à son ennemi. Cette conclusion est tirée d'abord de ce que l'acide monochloréthylsulfonique



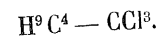
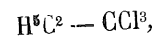
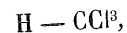
ne conduit pas à la taurine, mais à un isomère de cette substance et ne peut répondre à la formule



mais bien à



et ensuite, de ce que les dérivés chlorés des hydrocarbures, obtenus par expulsion des groupes sulfoniques, sont tous des homologues supérieurs du chloroforme :



On sait que la préparation des dérivés chlorés des hydrocarbures, répondant aux formules précédentes, a présenté les plus grandes difficultés aux chimistes.

M. Friedel, qui s'est occupé spécialement de leur étude, a essayé, en vain, de produire l'homologue supérieur du chloroforme :  $H^3C - CCl^3$ . Le mode de formation le plus commode de ces substances se trouverait, d'après nos recherches, dans l'action du chlore sur les combinaisons sulfoniques.

Il paraîtrait donc qu'un atome de carbone d'une molécule déterminée autour duquel a eu lieu une substitution, deviendrait en quelque sorte le siège des substitutions suivantes.

Serait-ce se servir d'une expression exagérée que de dire que le lieu où une substitution s'est accomplie dans une molécule conserverait une certaine *aptitude* pour des événements semblables ?

Nous nous bornerons à mentionner aujourd'hui ce fait sans en tirer les conséquences qu'il peut renfermer. Nous poursuivrons

encore nos études expérimentales en cherchant surtout à connaître l'aptitude réactionnelle comparée des hydrocarbures d'une même série homologue ; nous avons fait ressortir d'ailleurs, dans notre deuxième communication, la nécessité de procéder de la sorte pour pouvoir arriver à une conclusion générale fondée.

---