

## QUATRIÈME COMMUNICATION

---

Sous ce titre, nous avons l'honneur de présenter à l'Académie la suite d'un travail dont le début date déjà de plusieurs années.

Dans notre troisième mémoire, publié il y a trois ans, il nous avait paru nécessaire de rappeler succinctement le but que nous nous étions proposé, et de résumer les premiers chapitres de notre étude, afin qu'on pût mieux rattacher nos résultats nouveaux aux précédents.

Au risque de nous répéter encore, nous agirons de même aujourd'hui, en vue d'épargner au lecteur une recherche peut-être un peu longue, et de pouvoir dire un mot de la position nouvelle que prennent maintenant nos recherches à la suite des résultats obtenus par nos travaux précédents. Nous pourrons mieux tenir compte, de la sorte, des modifications apportées, dans ces derniers temps, à la notion de *l'affinité chimique* comme aux idées admises sur la *structure* des corps organiques.

On le sait, Kékulé avait considéré une molécule d'un corps organique comme résultant, au fond, de l'union des atomes de carbone, les uns aux autres, par la saturation de couples de valence. Les atomes ainsi enchaînés ne devaient manifester de caractère chimique différent que par le nombre plus ou moins grand des valences disponibles pour retenir des éléments ou des groupes étrangers ; mais aucun d'eux ne devait jouir par lui-même d'une propriété prépondérante. Une molécule était à comprendre, en un mot, comme un *système mécanique*.

Suivant Kolbe, au contraire, la molécule devait offrir *l'image d'un organisme*, chaque atome se trouvant, d'après lui, soumis à l'influence

de tous les autres, et de plus, certains d'entre eux devaient être doués d'une influence prépondérante. Dans cet ordre d'idées, les propriétés d'un atome, ou d'un groupe d'atomes, dépendaient immédiatement de sa position relative parmi ses voisins ainsi que de la nature de ces derniers.

Il nous avait paru qu'il n'était pas impossible de décider, par l'expérience, laquelle de ces deux manières de voir était la plus conforme à la réalité des choses ; aussi avons-nous commencé une série de recherches dont la continuation fait précisément l'objet du présent travail.

On se le rappelle, nous avons choisi, comme champ d'expérience, l'action du chlore sur les dérivés sulfurés des hydrocarbures saturés normaux. Ce choix était motivé par la nature même de ces dérivés qui possèdent, grâce à l'union directe du soufre et du carbone, une stabilité remarquable en même temps que des propriétés bien caractéristiques.

Notre plan consistait à établir d'abord les différences que présenterait l'action du chlore sur un hydrocarbure et sur ses dérivés sulfurés, pour mettre en lumière l'influence de la *nature* du nouvel élément *soufre*, ou de ses dérivés, sur la partie *carbure* de la molécule ; ensuite, à répéter parallèlement les mêmes expériences sur des corps homologues, à chaînes carbonées de plus en plus longues, pour reconnaître si l'*étendue* du champ d'induction était limitée, et arriver peut-être, dans l'affirmative, à la mesurer.

Nos recherches, qui n'ont encore porté, à la vérité, que sur des corps à 2, 3 et 5 atomes de carbone, ont montré que ni l'une ni l'autre des deux théories rappelées ne sont en état de rendre compte d'une manière satisfaisante des faits observés.

En effet, nos conclusions précédentes peuvent se résumer comme il suit :

1° La faculté de substitution du chlore à l'hydrogène d'une chaîne carbonée, dont l'extrémité est unie à un groupe sulfuré, semble une fonction de la longueur de cette chaîne, en ce sens que la substitution est d'autant plus facile que la chaîne est plus longue ; mais,

2° Lorsque la substitution est *possible*, elle ne peut être que *partielle* : si le nombre des atomes de chlore substitués à l'hydrogène atteint une certaine limite, dépendant de la longueur de la chaîne, l'union du groupe sulfuré au carbone est rompue ; enfin,

3° Si l'on provoque une chloruration à outrance, le chlore s'accumule surtout sur l'atome de carbone uni au groupe sulfoné, de sorte qu'au moment de la rupture, cet atome de carbone se trouve uni à trois atomes de chlore.

On voit où git la difficulté. La substitution de l'hydrogène de la molécule organique par le chlore n'a pas lieu dans la région où, suivant la théorie de Kékulé, elle devrait se produire, c'est-à-dire loin des groupes sulfonés, mais bien dans le voisinage de ceux-ci. On ne doit donc pas dire que le chlore se porte sur les atomes de carbone suffisamment éloignés des groupes sulfonés.

En outre, le caractère générique des combinaisons sulfonées (théorie de Kolbe) devrait apparaître dans chaque espèce, tandis que, en réalité, il fait défaut dans les molécules dont le nombre d'atomes de carbone est un peu élevé.

En présence de ces faits, il nous a paru nécessaire de rechercher si les trois lois énoncées plus haut, applicables aux trois groupes de corps successivement étudiés, seraient encore vérifiées par des homologues d'un degré notablement plus élevé ; cependant, avant d'aborder l'étude des propriétés d'une chaîne beaucoup plus longue, nous avons cru prudent de poser un nouveau jalon intermédiaire, afin de découvrir sûrement toutes les phases de l'évolution des propriétés dans les séries, et de ne pas nous trouver, par suite d'un saut trop brusque, en présence de caractères trop nouveaux peut-être pour que le processus des métamorphoses fût encore saisissable.

A cet effet, nous avons soumis à l'action du chlore les dérivés sulfurés de l'alcool heptylique normal (\*).

Les conclusions à tirer de ces nouvelles expériences trouveront leur place ci-après, et, dans un dernier paragraphe, nous mettrons en parallèle tous les résultats acquis jusqu'à présent.

Ainsi qu'on le verra, les dérivés heptyliques se conduisent vis-à-vis du chlore tout autrement que leurs homologues inférieurs, mais les différences observées sont précisément de nature à confirmer les lois qui découlent de nos premières recherches.

(\*) La préparation et les propriétés principales de ces substances ont été décrites par l'un de nous. *Bulletin de l'Académie*, 3<sup>e</sup> série, t. XIV, n<sup>o</sup> 12, 1887.

*Action du chlore sur l'acide heptylsulfonique normal.*

De l'acide heptylsulfonique parfaitement pur a été dissous dans une petite quantité d'eau et exposé à l'action d'un courant de chlore.

Aucune réaction ne s'est manifestée tant que l'acide a été placé à la lumière diffuse, mais il a suffi de l'exposer aux rayons d'une lampe au magnésium ou aux rayons directs du soleil pour provoquer l'absorption du chlore avec dégagement d'acide chlorhydrique.

Afin de hâter l'opération, on a concentré la lumière solaire au moyen d'un miroir concave, et placé le liquide à une distance du foyer telle que la température n'atteignit jamais 50°.

Au bout de sept à huit heures d'insolation, l'absorption du chlore ne semblait pas s'être ralentie et le liquide était demeuré limpide et incolore.

On en a prélevé à cet instant une première portion qui a été soumise séparément à examen.

Le reste du liquide a subi une seconde période de chloruration de même durée que la première. Comme au bout de ce temps le chlore ne paraissait plus être absorbé, et que la liqueur en gardait la coloration verdâtre, même lorsqu'on la laissait exposée à une lumière intense, on a séparé alors une seconde portion qui a fait l'objet d'un nouvel examen.

Enfin on a continué à faire passer du chlore dans la dernière partie du liquide, après y avoir ajouté quelques paillettes d'iode. Mais l'analyse a montré que cette addition n'avait produit aucun changement qualitatif dans la composition du liquide précédent.

Nous nous occuperons d'abord du liquide qui n'a été chloré qu'incomplètement.

Il est limpide, incolore et un peu moins fluide qu'à l'origine. Après l'avoir étendu d'eau, ce qui ne le trouble pas, on constate qu'il ne renferme pas d'acide sulfurique ; d'où l'on conclut déjà que le groupe sulfonique  $\text{SO}^2\text{H}$  ne s'est pas détaché du carbone pour former de l'acide chlorosulfurique, qui, réagissant avec l'eau, aurait produit de l'acide sulfurique.

Le chlore a donc pénétré dans le noyau carboné sans produire de division dans la molécule. De fait, le liquide est un acide ; on le

sature par du carbonate de baryum. Comme le sel qui se forme est très peu soluble à froid, on chauffe jusqu'à l'ébullition et l'on filtre à chaud.

Par refroidissement on obtient un précipité abondant et volumineux de sel de baryum (I), cristallisé en très petites houppes formées de fines aiguilles rayonnées.

L'eau mère ne renferme pas d'heptylsulfonate de baryum. Il s'ensuit que la réaction a eu lieu dans toute la masse, et n'a point été limitée, ainsi qu'on l'a observé dans les cas de l'acide amylsulfonique.

Le sel de baryum (I) a été soumis à de nouvelles cristallisations avant d'être analysé; mais comme on constate qu'il se décompose en présence du nitrate d'argent, avec production de chlorure d'argent, il est difficile de s'assurer qu'il n'est plus souillé par du chlorure de baryum.

Néanmoins l'analyse ne laisse aucun doute sur l'identité de ce sel, qui est un heptylsulfonate bichloré :

	Trouvé.	Calculé pour (C <sup>7</sup> H <sup>15</sup> Cl <sup>2</sup> SO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> Ba.
Ba . . . . .	21.74	21.64
Cl . . . . .	21.76	22.43
S . . . . .	9.72	10.11
C . . . . .	26.67	26.54
H . . . . .	4.54	4.10
O . . . . . (diff.)	15.57	15.16
	100.00	99.98

Le dépôt de BaCO<sub>3</sub>, séparé par filtration, présentant une odeur térébenthineuse rappelant celle des dérivés chlorés supérieurs des hydrocarbures, on l'a épuisé au moyen d'éther. On a pu en extraire, en effet, une petite quantité d'une substance huileuse; elle a été reconnue pour être un dérivé chloré supérieur. Il s'était donc formé, à côté de l'acide bichloré, un acide polychloré qui s'est décomposé, en abandonnant, au contact de l'eau, le groupe SO<sup>3</sup>H. Ce qui permet de conclure de la sorte avec certitude, c'est qu'on retrouve de l'acide sulfurique dans le liquide à mesure de la formation de la matière à odeur térébenthineuse.

Avant d'aller plus loin, il ne sera pas inutile de faire dès à présent ressortir les différences profondes que nous rencontrons déjà entre

l'acide heptylsulfonique et les homologues inférieurs dont nous avons traité précédemment, savoir :

1° La propriété de l'acide heptylsulfonique d'échanger facilement deux atomes d'H contre deux atomes de Cl, alors que l'acide amylsulfonique n'admettait qu'un seul échange de ce genre par deux molécules d'acide, et que les acides éthyl- et propylsulfonique n'en admettaient aucun, dans les mêmes conditions d'éclairage.

2° L'étendue de l'action du chlore qui n'est plus, comme dans le cas de l'amyle, limitée à une portion de la masse liquide (\*).

3° Enfin la tendance moins marquée du groupe SO<sup>3</sup>H à abandonner le carbone en présence de la pénétration du chlore.

Revenons maintenant à la portion d'acide sulfonique qui a été soumise à l'action du chlore jusqu'à refus.

L'acide chloré, traité comme le premier, a fourni un sel de baryum (II) tout différent du sulfonate bichloré.

L'odeur camphrée a été également perçue pendant la neutralisation, mais pas plus intense que lors de la précédente opération.

Le sel (II) est soluble dans cinq ou six fois son poids d'eau bouillante. Par refroidissement, il se dépose presque complètement sous forme de grumeaux constitués par des fibres microscopiques transparentes, de diamètre variable, ressemblant à des gouttes liquides et visqueuses très allongées.

Par une légère agitation, ces gouttes se rassemblent en une masse molle, facile à séparer du liquide. On redissout cette masse dans une grande quantité d'alcool à 95 %, bouillant.

Par refroidissement, le sel se prend en une masse feutrée volumineuse, dont l'aspect rappelle celui de l'ouate. Lorsqu'on en exprime l'alcool, le sel se transforme en une pâte qu'on peut couper au couteau comme du savon.

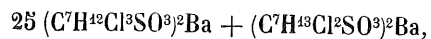
L'analyse a donné

Ba . . . . .	19.49
Cl . . . . .	30.05
S . . . . .	9.40
C . . . . .	25.04
H . . . . .	3.78
O . . . . . (diff.)	12.24
	100,00

(\*) Peut-être bien la limite observée dans le cas de l'emploi d'acide amylsulfonique était-elle accidentelle. Elle pouvait avoir pour cause la présence d'un peu d'acide pentylsulfonique normal.

On en déduit que le sel (II) est un sulfonate trichloré accompagné d'une petite quantité du sel (I).

En effet, si l'on se base sur les rapports fournis par l'analyse, on arrive à la formule



qui exigerait

Ba. . . . .	19.58
Cl. . . . .	30.06
C . . . . .	24.02
S . . . . .	9.15
H . . . . .	3.44
O . . . . .	13.72
	99.98

En comparant les rapports des quantités trouvées de C, S, Cl à ceux des quantités calculées des mêmes éléments on a le tableau suivant :

Trouvé.	Calculé.
—	—
$\frac{\text{C}}{\text{S}} = 2,66$	$\frac{\text{C}}{\text{S}} = 2,62$
$\frac{\text{Cl}}{\text{C}} = 1,20$	$\frac{\text{Cl}}{\text{C}} = 1,25$

Ainsi l'action du chlore, à la pression ordinaire, à la lumière solaire concentrée, à une température d'environ 40°, et en présence de l'iode, est limitée à l'introduction de trois atomes de chlore dans la molécule d'acide.

De plus, nous voyons que ce degré de chloruration s'étend uniformément à la presque totalité de la masse liquide, puisque la formule déduite de la composition du sel indique que l'acide trichloré est de beaucoup plus abondant que le bichloré.

On ne peut cependant pas conclure à l'existence d'une limite quant à la quantité.

En effet, rien ne prouve qu'en prolongeant le séjour au soleil de la liqueur acide sursaturée de chlore, nous n'aurions pas obtenu une

quantité plus grande encore d'acide trichloré. Nous avons seulement constaté que l'absorption du chlore finissait, au bout de quinze heures, par devenir insaisissable par les moyens dont nous disposions, mais nous ne pouvons affirmer avoir atteint une limite réelle de chloruration.

Nous ferons remarquer encore, à ce sujet, que pendant la chloruration, la solution acide devient de plus en plus visqueuse; il en résulte que le chlore éprouve une difficulté croissante à rencontrer les parties du liquide sur lesquelles son action pourrait encore s'exercer.

*Action du trichlorure d'iode sur l'acide heptylsulfonique trichloré.*

Bien que le but principal de notre étude comparative fût atteint déjà par les expériences que nous venons de rapporter, il était intéressant de pousser plus loin la comparaison et de savoir comment se comporterait l'acide trichloré en présence d'un chlorurant plus énergique.

Nous avons donc soumis notre premier produit à l'action d'un grand excès de trichlorure d'iode en tube scellé.

Un premier tube fut maintenu à 125° pendant trois heures. En l'ouvrant on ne constata qu'un très faible dégagement d'HCl, et l'on ne trouva ni cristaux d'iode ni acide sulfurique dans le liquide, dont l'aspect primitif s'était conservé. Le dégagement d'HCl peut être attribué à la transformation en acide trichloré d'une petite quantité d'acide bichloré existant dans le liquide, comme nous l'avons vu.

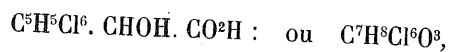
Dans une nouvelle expérience, la température de l'étuve a été portée à 167-170°. Ici l'acide trichloré a été profondément attaqué. Les tubes dégagent des torrents d'HCl et sont tapissés d'une grande quantité de cristaux d'iode. On en verse le contenu dans de l'eau, puis on sépare la partie liquide par filtration. Le résidu est traité par une solution de NaHSO<sup>5</sup> qui dissout l'iode et abandonne une huile (III) semi-fluide, brune, à odeur camphrée, brûlant avec une flamme à bords verts et un grand dépôt de carbone.

Cette substance, dont nous n'avons malheureusement pu recueillir que quelques décigrammes, n'a pu être amenée à un état de pureté convenable, et l'analyse qui en a été faite ne peut fournir que des

indications sur sa nature. Nous avons trouvé

C . . . . .	23.89
H . . . . .	2.30
Cl . . . . .	61.40
Différ. . . . .	12.41
	<hr/>
	100.00

Ces nombres se rapprochent néanmoins, d'une manière très satisfaisante, de ceux auxquels conduit la formule d'un acide oxyheptylique hexachloré :



qui exigerait :

C . . . . .	23.79
H . . . . .	2.26
Cl . . . . .	60.30
O . . . . .	13.59
	<hr/>
	99.94

Ce qui tend à démontrer l'exactitude de cette conclusion, c'est que la potasse, en solution concentrée, ne dissout que partiellement cette substance. Il demeure un résidu incolore, d'odeur semblable à celle du produit primitif, et fortement chloré, ce qui s'explique parce que la potasse enlève le groupe  $CO^2H$  pour laisser une chlorhydrine chlorée.

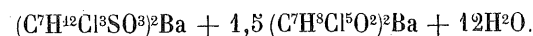
Quoi qu'il en soit du doute qui peut régner encore sur l'identité de la substance, il est néanmoins établi qu'une partie de l'acide sulfonique a éprouvé, pendant la chloruration en tube scellé, une décomposition qui a détaché le groupe sulfonique du carbone. C'est là le point essentiel. Il s'est formé d'abord  $C^7H^8Cl^9$ , qui, au contact de l'eau, est devenu  $C^7H^7Cl^6O^3$ .

Revenons à la solution aqueuse fournie par le lavage du contenu des tubes scellés.

Après avoir éliminé, par une agitation avec du mercure, le chlore et l'iode libre qu'elle renferme, la solution a été saturée à  $100^\circ$  par du carbonate de baryum. Après filtration, décoloration au noir animal et évaporation, elle abandonne un sel (IV) de même appa-

rence que le sel (II). On le purifie, autant que possible, par une nouvelle cristallisation et on le soumet à l'analyse.

Celle-ci montre qu'on a affaire à un mélange d'œnanthylate et d'heptylsulfonate de baryum chloré qu'on peut représenter, très approximativement, par la formule

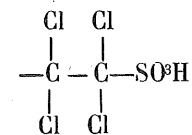


En effet,

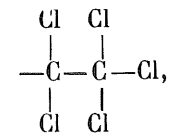
	On trouve	Au lieu de
Ba . . . . .	16.53	16.88
Cl . . . . .	35.44	36.76
S . . . . .	3.24	3.15
C . . . . .	20.90	20.71
H . . . . .	2.94	3.55
O . . . . .	20.95 (diff.)	18.93
	<hr/>	<hr/>
	100.00	99.98

La concordance peut être jugée satisfaisante, si l'on tient compte de l'extrême difficulté des dosages de soufre et de chlore dans un composé renfermant aussi du baryum.

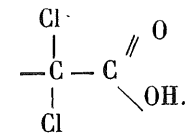
La masse du chlore a donc produit, dans la molécule, la division à l'endroit du groupe terminal, de sorte que l'extrémité de la chaîne



serait devenue

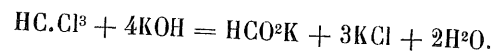


puis, sous l'influence de l'eau,



Cette supposition trouve d'ailleurs sa justification dans les résultats de nos précédents travaux.

Nous avons vu, en effet, que chaque fois qu'un atome de carbone terminal se trouve uni à trois atomes de chlore, il échange facilement ce dernier contre de l'hydroxyle, puis une molécule d'eau se sépare et la substance devient acide. Le groupe — CCl<sup>3</sup> semble donc, en toute circonstance, agir comme dans le chloroforme suivant :



*Action du chlore sur l'oxysulfure d'heptyle.*

Pour continuer la comparaison des propriétés de l'heptyle à celles des radicaux homologues inférieurs, nous avons fait réagir le chlore sur l'oxysulfure heptylique.

Ce corps est solide et ressemble par ses caractères extérieurs à l'acide stéarique. Il flotte sur l'eau et fond à 70° en éprouvant une forte dilatation.

Pour nous placer dans des conditions comparables à celles de nos précédentes expériences sur les oxysulfures inférieurs, corps qui étaient solubles dans l'eau ou au moins liquides, nous avons traité celui-ci, comme l'oxysulfure d'amyle, en l'agitant avec de l'eau dans laquelle passait un rapide courant de chlore.

Dès l'arrivée des premières bulles, l'oxysulfure a commencé à se liquéfier, tout en restant à la surface de l'eau. L'absorption du chlore continuant, la température s'est élevée jusqu'à 60° environ, et l'huile formée a fini par gagner le fond du vase.

Après quatorze ou quinze heures, le chlore paraissant ne plus être absorbé, on a séparé la couche aqueuse supérieure de la couche huileuse.

La première n'était qu'une solution concentrée d'acide chlorydrique, contenant une trace d'un acide organique chloré. Cet acide provenait de l'action de l'eau sur un chlorure d'acide très stable, constituant la majeure partie de l'huile. En effet, cette huile, lavée à l'eau pure, abandonnait une très petite quantité du même acide, et l'on pouvait répéter l'opération, même en employant de l'eau chaude, sans réussir à décomposer le chlorure d'acide en quantité notable.

Pour obtenir la décomposition complète, après avoir constaté que l'huile ne pouvait être distillée, même dans le vide, sans s'altérer, nous avons eu recours à une solution concentrée de soude caustique qui a dissous environ les deux tiers de l'huile, en produisant une forte élévation de température.

Le résidu a été traité de la même façon et à deux reprises par de la solution de soude fraîche, puis lavé à l'eau et séché sur du chlorure de calcium. Après ce traitement on l'a soumis à la distillation dans le vide et l'on a recueilli un liquide, presque incolore, passant de 120° à 155°; le résidu était brun foncé et visqueux (V<sub>5</sub>).

Le liquide soumis à une nouvelle distillation a fourni une huile incolore (V<sub>1</sub>) passant de 120° à 142° et un résidu (V<sub>2</sub>) légèrement jaunâtre.

L'analyse a montré que ces liquides, composés de carbone, chlore et hydrogène, étaient des mélanges d'heptane tri- et tétrachloré, ainsi que l'indique le tableau suivant :

	Trouvé V <sub>1</sub>	Trouvé V <sub>5</sub>	Calculé C <sup>7</sup> H <sup>15</sup> Cl <sup>3</sup>	Calculé C <sup>7</sup> H <sup>12</sup> Cl <sup>4</sup>
C. . . . .	38.00	36.15	41.27	35.29
H. . . . .	5.60	5.29	6.38	5.04
Cl . . . . .	56.40	58.56	52.35	59.67
	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>

Il restait à trouver la position relative des atomes de chlore dans la molécule, c'est-à-dire à s'assurer si, comme dans le cas des composés amyliques et propyliques, le chlore s'était porté de préférence sur l'atome de carbone qui avait été uni au soufre.

A cet effet, nous avons d'abord fait réagir en tube scellé, sur une portion de l'huile V<sub>1</sub>, une solution concentrée de soude caustique à une température d'environ 120°.

Le résultat a été absolument nul : le verre du tube a été attaqué, mais l'huile V<sub>1</sub> n'a pas été modifiée.

Dans une seconde expérience, la soude a été remplacée par de l'hydrate d'argent, et la température maintenue pendant deux heures et demie vers 138°.

On a retiré du tube la presque totalité de l'huile introduite; cependant un commencement de réaction s'était manifesté; une faible



couche d'argent s'était déposée, par places, sur le verre, et il s'était formé du AgCl.

En conséquence on a rechargé un nouveau tube avec grand excès d'hydrate d'argent, et l'on a chauffé de 135° à 162° pendant trois heures et demie. Il eût été inutile de dépasser cette température, puisque l'huile V<sub>1</sub> se serait décomposée, comme pendant la distillation.

Après la chauffe le tube était complètement argenté sous une épaisseur telle que la couche métallique avait pu, en certains endroits, se détacher par feuilles.

Le contenu du tube fut agité avec de l'eau; après filtration et addition de BaCl<sup>2</sup>, on constata la formation d'un faible précipité de AgCl, indice de la présence d'une trace de sel d'argent soluble.

Mais la majeure partie de la substance étudiée était restée sur le filtre, mélangée au chlorure d'argent formé et à l'excès d'hydrate; on traita le dépôt par de l'éther, qui enleva une huile à odeur de fruit, agréable, rappelant celle de l'alcool et de l'acétate heptyliques. Elle brûlait sans résidu avec flamme à bords verts.

Il s'était donc très probablement formé un éther chloré.

Pour s'en assurer, il suffisait de tenter la saponification de la substance. On fit d'abord bouillir celle-ci avec une solution de potasse caustique dans de l'eau, mais sans aucun résultat. Au contraire, il y eut réaction immédiate lorsqu'on remplaça l'eau par de l'alcool. La liqueur brunît, changea d'odeur, et il se forma un dépôt de KCl.

On ajouta alors une grande quantité d'alcool absolu, puis de l'acide sulfurique en quantité suffisante pour saturer la potasse et mettre l'acide inconnu en liberté. Enfin, on sépara le K<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> formé et l'on satura les acides par une solution de baryte, après quoi l'on évapora à siccité pour chasser l'alcool. Pendant toute la durée de cette opération, les vapeurs d'alcool éthylique entraînèrent une substance odorante rappelant l'alcool heptylique; c'était probablement l'alcool auquel l'éther inconnu devait sa formation; mais comme on n'opérait que sur une très petite quantité de matière, il était impossible de songer à recueillir cet alcool pour l'analyser.

Finalement, le résidu de l'opération, repris par l'eau, et débarrassé de l'excès de baryte par un courant d'anhydride carbonique, a fourni un sel de baryum, mais en quantité insuffisante pour l'analyser même qualitativement. Nous nous sommes bornés à constater que la solution de ce sel, additionnée d'acide sulfurique, répandait une odeur analogue à celle de l'acide cœnanthylque.

En résumé, les expériences précédentes montrent que les heptanes chlorés de l'huile (V<sub>1</sub>) résistent incomparablement mieux à l'action des bases que les dérivés correspondants du propane et de l'hydrure d'amyle; ces derniers, comme on peut se le rappeler (\*), étaient attaqués, même par l'eau à basse température, pendant la chloruration, et nous ont donné de l'acide propionique et de l'anhydride valérianique. Dans le cas actuel, au contraire, ni l'eau, ni même la soude caustique à 120° n'ont produit semblable résultat, et il a fallu faire réagir l'hydrate d'argent vers 162°.

Mais là ne se borne point la différence: il faut comparer aussi les produits obtenus.

Tandis que le propane trichloré a donné naissance à de l'acide propionique, que l'hydrure d'amyle trichloré a produit beaucoup d'anhydride valérianique et probablement un peu d'aldéhyde valérique, l'heptane tri- ou tétrachloré a produit, au contraire, très peu d'acide en combinaison avec l'oxyde d'argent, une quantité très notable d'aldéhyde (ainsi que le donne à supposer la couche d'argent métallique obtenue) et un éther, impliquant nécessairement la formation préalable d'un alcool et d'un acide.

Il semble donc que, dans les heptanes chlorés que nous venons d'étudier, les atomes de chlore ne sont pas tous groupés vers l'extrémité de la chaîne carbonée qui se trouve liée au soufre, mais occupent diverses positions différentes par rapport au dernier atome de carbone.

*Remarque.* — Avant d'abandonner ce sujet, nous ajouterons que nous avons procédé à des expériences directes sur l'huile provenant de la chloruration de l'oxysulfure d'heptyle, pour nous assurer si elle ne contenait pas d'anhydride. Nous ne les rapporterons pas ici pour la raison que le résultat en a été négatif, ce qui était à prévoir, étant donné que les heptanes polychlorés résistent à l'eau et même aux bases aussi énergiquement que nous venons de le prouver.

Passons à l'examen de la dissolution obtenue en traitant par la soude l'huile brute provenant de l'action du chlore sur l'oxysulfure d'heptyle.

(\*) Composés propyliques, *Bull. Acad.*, 3<sup>e</sup> sér., t. IV, n<sup>o</sup> 8; 1882; Composés amyliques, *Idem*, 3<sup>e</sup> sér., t. VII, n<sup>o</sup> 1; 1884.



Cette dissolution contient différents sels de sodium qui cristallisent mal; on les transforme en sels de baryum afin de pouvoir plus facilement les amener à un état de pureté relatif.

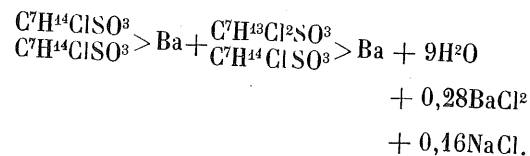
On trouve successivement dans l'ordre de cristallisation :

1° Un sel (VI) cristallisant en houppes formées de fines aiguilles, plus soluble dans l'eau à chaud qu'à froid, et s'y dissolvant avec un violent mouvement de giration.

Ce sel se décompose assez facilement, surtout à chaud, en présence du  $\text{AgNO}_3$ , en donnant du  $\text{AgCl}$ . Il est loin d'être pur, renferme un peu de sodium, probablement à l'état de chlorure, et peut-être aussi un peu de  $\text{BaCl}_2$ . On l'a séché à  $100^\circ$ , puis soumis à l'analyse.

Le résultat permet de conclure que l'on a affaire à un mélange d'heptylsulfonates de baryum, contenant du chlore en différentes proportions.

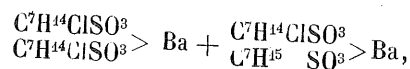
La formule suivante, qui exigerait cependant une teneur en soufre un peu plus faible que celle qu'on a trouvée, exprime assez bien la constitution que le sel semble devoir présenter.



En effet, on a

	Trouvé.	Calculé.
Ba . . . . .	22.54	22.43
Na . . . . .	0.28	0.26
S. . . . .	11.25	9.19
Cl . . . . .	14.70	14.58
C . . . . .	24.11	24.13
H . . . . .	4.63	5.24
O . . . . .	22.49	24.13
	100.00	99.96

2° Un sel (VII), nacré, formé de fines lamelles prismatiques, anhydre, répondant à la formule

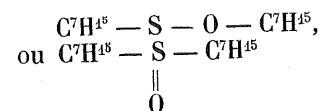


ainsi que l'indique le tableau suivant :

	Trouvé.	Calculé.
C . . . . .	31.02	30.73
H . . . . .	5.78	5.21
Cl . . . . .	9.82	9.74
S. . . . .	12.11	11.70
Ba . . . . .	25.04	25.05
O . . . . . (diff.)	16.23	17.56
	100.00	99.99

3° Un sel (VIII), amorphe, en poudre pesante, insoluble dans l'eau froide, répondant à la formule du sel VI, à part cette différence que le sel VIII est anhydre.

Il ressort de ce qui précède que le chlore, agissant en présence de l'eau sur l'oxysulfure d'heptyle



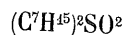
(si l'on admet la tétra atomicité du soufre), opère une scission bien nette à l'endroit du soufre : d'une part, le groupe  $\text{C}^7\text{H}^{15}$  se sépare en formant du chlorure d'heptyle plus au moins chloré, et, d'autre part, le résidu  $\text{C}^7\text{H}^{15}\text{SO}$  subit une oxydation qui le transforme en chlorure d'acide  $\text{C}^7\text{H}^{15}\text{SO}_2\text{Cl}$ , tandis que du chlore se substitue à une partie de l'hydrogène du radical  $\text{C}^7\text{H}^{15}$ .

On peut remarquer que les deux groupes  $\text{C}^7\text{H}^{15}$  de la molécule d'oxysulfure ne se sont pas comportés de la même manière vis-à-vis du chlore : tandis que celui qui est devenu chlorure d'heptyle chloré a pu absorber 3 et 4 atomes de chlore, l'autre, au contraire, qui s'est transformé en chlorure d'acide, n'en a admis qu'un seul, ou au plus deux. Cette différence n'a rien qui doive surprendre, si l'on considère que le chlorure d'acide participe déjà aux propriétés de l'acide même qu'il peut engendrer, lequel, nous l'avons démontré, n'absorbe plus aucun atome de chlore, si, comme c'était le cas, la réaction se passe à la lumière diffuse.

De cette remarque il semble résulter aussi que la scission de la

molécule d'oxysulfure doit être *postérieure* à la pénétration du chlore dans les deux groupes *heptyles*, ou tout au moins dans celui qui devient chlorure d'acide.

Si nous comparons la réaction de l'oxysulfure d'heptyle à celles des oxysulfurés de propyle et d'amyle, avec le même métalloïde, nous apercevons une différence fondamentale : c'est que, dans le cas actuel, nous n'avons pas trouvé trace de sulfone heptylique



parmi les produits de la réaction, alors que, dans les précédentes, nous avons recueilli une notable quantité de sulfone propylique et une quantité incomparablement plus grande encore de sulfone amylique.

Nous pouvons affirmer aussi que ce corps ne s'est pas formé au cours de la chloruration, pour être détruit ensuite par le chlore, car nous avons constaté, par une expérience spéciale, que le sulfone heptylique ne subit pas la moindre action de la part de ce gaz, même à la lumière concentrée d'un miroir ardent.

Il faut très probablement voir dans ce fait une conséquence de la propriété, que nous avons reconnue aux composés heptyliques, d'être plus attaquables par le chlore que leurs homologues inférieurs.

En effet, la formation du sulfone n'est possible que si la phase d'*oxydation* précède celle de *chloruration*, et nous venons de voir que c'est l'inverse qui semble avoir lieu.

### CONCLUSIONS.

En résumé, les trois lois auxquelles paraît soumise l'action du chlore sur les combinaisons sulfonées trouvent une confirmation complète dans les faits nouveaux observés au cours de ce travail.

Le chlore se substitue d'autant plus facilement à l'hydrogène d'une molécule contenant un groupe sulfoné, que le nombre d'atomes de carbone de cette molécule est plus grand ; ensuite, le remplacement de l'hydrogène par le chlore affaiblit graduellement la liaison des groupes sulfonés au point de finir par l'annuler ; enfin, le chlore, loin de se porter sur l'atome de carbone non uni directement au

groupe sulfoné, se fixe de préférence sur celui-ci, de sorte qu'après la division de la molécule, on obtient des *homologues du chloroforme*.

Nous l'avons dit au début de ce travail, ces trois lois ne peuvent trouver une explication satisfaisante ni dans la théorie de Kékulé, ni dans la théorie de Kolbe. Les molécules organiques ne peuvent pas être assimilées à des systèmes mécaniques simples, ni à des organismes. On verse dans l'erreur en raisonnant dans ces théories, non pas parce que celles-ci seraient complètement fausses, mais plutôt parce qu'elles ne nous donnent qu'un tableau incomplet de la réalité. En un mot, le défaut de ces théories est d'être *trop simples*. On doit les compléter.

Mais n'oublions pas non plus qu'il nous manque encore un renseignement essentiel, avant de faire une tentative dans le sens indiqué. On ne connaît pas encore le rôle que peut jouer dans les phénomènes de chloruration ce qu'on est convenu de nommer aujourd'hui la *longueur de la chaîne carbonée*.

Dans notre dernier travail, nous avons déjà fait allusion à cette lacune de nos connaissances, et nous avons fait connaître notre projet de mesurer l'*aptitude réactionnelle* comparée des hydrocarbures d'une même série vis-à-vis d'un même élément : le chlore. Des difficultés extraordinaires nous ont empêché d'aboutir jusqu'à présent ; mais nous pensons qu'en reprenant, par une méthode nouvelle, l'étude de la chloruration des *hydrocarbures*, conjointement avec celle des *acides gras*, nous pourrions résoudre le problème.

Tel est l'objet du travail que nous nous permettons d'annoncer dès maintenant comme la suite naturelle de nos recherches actuelles.