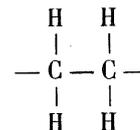


équivaldrait à un autre groupe



Il est un fait constaté depuis longtemps par l'expérience, c'est que le remplacement d'un atome d'un corps par un atome d'une autre nature, ou par un groupe atomique, modifie, le plus souvent d'une manière profonde, le caractère chimique de la combinaison entière dans laquelle il est engagé. Un des exemples classiques cités est la transformation du *phénol* en *acide picrique*, par le remplacement de trois atomes d'hydrogène par trois groupes  $\text{NO}^2$  :



Le phénol ne forme des sels plus ou moins stables qu'avec des bases fortes, tandis que les picrates se produisent aisément et son plus nombreux.

On peut conclure de là que chaque groupe  $\text{NO}^2$  a une certaine sphère d'action dans laquelle son influence se fait sentir.

Comme le rayon de cette sphère est nécessairement fini, on peut se demander jusqu'où il s'étend. Or, pour qu'il soit possible de répondre à cette question, il faut que les atomes divers d'une molécule ne viennent pas graviter, tour à tour, dans l'orbite de ce groupe étranger, mais qu'ils soient unis, d'une manière déterminée, les uns aux autres, pour former un tout continu dans lequel les parties conservent leurs positions relatives ; en un mot : un édifice dont il soit possible de mesurer les dimensions.

Dans la conception de Kékulé, que nous venons de rappeler en peu de mots, une molécule réaliserait les conditions indiquées. Ainsi, pour rendre plus clairement notre pensée, nous pouvons mesurer une chaîne d'atomes de carbone comme on mesurerait des chaînes quelconques en comptant le nombre d'anneaux qui les composent : nous dirons qu'une chaîne de 20 atomes de carbone est double d'une chaîne de 10 atomes. En un mot, si un groupe  $\text{NO}^2$  occupait l'extrémité d'une chaîne de 20 atomes de carbone et si son

## De l'action du chlore sur les combinaisons sulfoniques et sur les oxysulfures organiques.

En collaboration avec C. Wissinger.

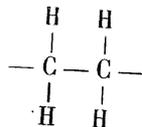
(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3<sup>e</sup> sér., t. II, n<sup>o</sup> 12, 1881 ; t. IV, n<sup>o</sup> 8, 1882 ; t. VII, n<sup>o</sup> 1, 1884 ; t. XIV, n<sup>o</sup> 12, 1887.)

### COMMUNICATION PRÉLIMINAIRE.

Les idées des chimistes sur la constitution des combinaisons chimiques en général et surtout des combinaisons organiques peuvent être ramenées, en résumé, à deux conceptions différentes.

Dans la première, qui est surtout une conséquence de l'idée de l'atmicité telle que Kékulé l'a développée, les atomes seraient unis les uns aux autres, dans une même molécule, de manière à former une chaîne plus ou moins compliquée. Dans un corps tel que l'acide stéarique  $\text{C}^{18}\text{H}^{36}\text{O}_2$ , par exemple, les 18 atomes de carbone ne seraient pas unis dans un ordre quelconque, ou, pour mieux dire, sans ordre aucun, mais il seraient accrochés l'un à l'autre comme les anneaux d'une chaîne ; les atomes d'oxygène, de leur côté, seraient groupés à l'un des bouts seulement de cette chaîne, tandis que les atomes d'hydrogène se trouveraient répartis d'une manière uniforme.

Dans une telle chaîne, des parties de même composition jouiraient des mêmes propriétés : ainsi un groupe



influence se faisait sentir jusqu'au milieu de la chaîne, nous dirions qu'elle est sensible jusqu'au 10<sup>e</sup> atome de carbone.

Dans la seconde manière de se figurer la constitution des corps composés, les choses sont bien différentes.

Au lieu de comparer un corps composé à une chaîne formée d'un certain nombre de parties ayant chacune, en somme, même valeur et même fonction chimique par elles-mêmes, si elles sont identiques en composition, on assimile plutôt une molécule à un *organisme*. D'après Kolbe (\*), dans une combinaison chimique, tous les éléments subiraient des influences réciproques; ils seraient, de plus, subordonnés à certains d'entre eux dont l'influence serait prépondérante.

Ce chimiste compare même une combinaison chimique à un « *État constitutionnel bien organisé* ayant un chef principal aidé par plusieurs chefs secondaires, et formé de manière qu'une individualité de cet État puisse être remplacée par un groupe d'individus divers, mais remplissant pourtant des fonctions analogues ».

Comme exemple, Kolbe cite les homologues de l'alcool méthylique.

« Des deux atomes de carbone de l'alcool éthylique, il y en a un qui occupe une position plus élevée que l'autre et qui fonctionne comme *chef principal*: c'est l'atome de carbone auquel sont soumis les quatre membres H, H, H et OH dans l'alcool méthylique. On ne peut pas douter que, dans l'alcool éthylique, le second atome de carbone joue un rôle moins important que le premier, si l'on considère que le remplacement d'un atome d'hydrogène de l'alcool méthylique par ce second atome de carbone, accompagné de trois atomes d'hydrogène, altère bien peu le caractère chimique de l'alcool méthylique.

» En somme, ce second atome de carbone n'est pas *indispensable* à la formation d'un corps jouissant des propriétés d'un alcool, tandis que le premier est *essentiel*.

» Il est évident que dans l'alcool propylique, le troisième atome de carbone, qui remplace, accompagné de trois atomes d'hydrogène, un atome d'hydrogène du radical carboné de l'alcool éthylique, joue un rôle plus secondaire encore. Et ainsi de suite. »

Le caractère *alcool* s'étend, cependant, à *toute* la molécule; quel que soit le nombre d'atomes de carbone entrant dans la formation de

(\*) *Journal für praktische Chemie*, 1874, I, 292.

la substance, la fonction principale, remplie par le premier atome de carbone, ne s'efface jamais; elle donne à la combinaison une manière d'être spéciale à laquelle aucune partie ne saurait se soustraire. Nous le répétons: on a l'image d'un *organisme*.

Nous ne discuterons pas la valeur de cette manière de voir, en nous plaçant au point de vue de la question de savoir quelle est, dans la nature, l'origine d'un *organisme*. Les biologistes cherchent aujourd'hui à interpréter les phénomènes qu'ils étudient en ne demandant pour ainsi dire qu'à la chimie et à la physique les éléments qui leur sont nécessaires. Est-on fondé à poursuivre la trace d'un organisme jusque dans les combinaisons chimiques? C'est là une question qui n'entre pas dans le cadre que nous nous sommes tracé. Nous nous bornerons à faire remarquer maintenant qu'en assimilant une combinaison chimique à un organisme, on ne peut plus concevoir qu'en introduisant dans une molécule un groupe atomique déterminé, il existe dans cette molécule des parties restant *complètement* en dehors de l'influence des groupes, car dans un organisme une de ses parties donne une impulsion à toutes les autres.

Dans cette manière de voir, le changement apporté dans une molécule par la présence d'un groupe atomique quelconque ne peut être traduit par une distance *déterminée* à laquelle il se ferait sentir; il doit être d'une nature différente.

Les quelques mots qui précèdent suffisent, pensons-nous, pour montrer que la question de savoir quelle idée nous devons nous former des combinaisons chimiques n'échappe pas complètement à l'expérience.

Nous nous sommes proposé de répondre à cette question dans les limites de nos moyens.

Comme des circonstances indépendantes de notre volonté nous obligent d'interrompre assez fréquemment un travail qui, par lui-même, demande déjà un temps considérable, nous désirons faire connaître aujourd'hui, d'une manière succincte, les faits principaux que nous avons recueillis. Nous prions la Classe des sciences de l'Académie de Belgique de vouloir bien accueillir cette note comme une communication préliminaire et de nous permettre de rester, dans une certaine réserve, sur les conclusions des faits découverts, jusqu'au moment où nous serons en possession de toutes les données qui nous sont nécessaires.

Nous avons expérimenté, jusqu'à présent, sur des corps renfermant des chaînes carbonées composées de deux atomes.

On sait que l'hydrocarbure saturé  $C^2H^6$ , l'éthane, comme ses homologues d'ailleurs, entre facilement en réaction avec le chlore, surtout sous l'influence de la lumière solaire. Un, deux, trois atomes d'hydrogène ou davantage sont remplacés par du chlore et l'on obtient des dérivés monochlorés, bichlorés, etc. En un mot, dans l'éthane, les atomes d'hydrogène jouissent de la propriété d'être facilement remplacés par le chlore.

1° Action du chlore sur l'acide éthylsulfonique.

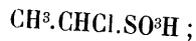
Si l'on remplace, dans l'éthane, un atome d'hydrogène par un groupe sulfone ( $-SO^3H$ ), on obtient de l'acide éthylsulfonique :



L'expérience nous a montré que, des cinq atomes d'hydrogène du groupe  $C^2H^5$ , aucun ne se laisse substituer par du chlore, soit qu'on opère sur l'acide sulfonique lui-même, ou sur ses sels, soit que l'on opère à froid ou à chaud, ou même à la lumière solaire.

Le remplacement d'un atome d'hydrogène de l'éthane par  $SO^3H$  a donc changé le caractère chimique de tous les autres atomes et l'influence du groupe sulfonique embrasse toute la molécule.

Il existe des dérivés chlorés de l'acide éthylsulfonique, mais on les a tous obtenus indirectement; ainsi, en chauffant à  $140^\circ$  une solution de sulfite de sodium avec du chlorure d'éthylidène, on obtient de l'acide  $\alpha$  chloréthylsulfonique :



ensuite, en oxydant le sulfocyanure d'éthyle chloré par l'acide nitrique fumant, on obtient de l'acide  $\beta$  chloréthylsulfonique.

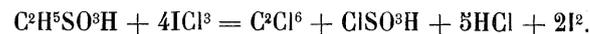
Il était donc intéressant de savoir si la résistance présentée par l'acide éthylsulfonique à l'action du chlore ne céderait pas devant un agent de chloruration très énergique et si l'on arriverait, dans ce cas, à l'acide  $\alpha$  chloréthylsulfonique,  $\beta$  chloréthylsulfonique ou à un autre corps.

Nous avons fait réagir, en premier lieu, de l'acide éthylsulfonique

avec du trichlorure d'iode, en tubes scellés, à  $150^\circ$ , en proportions telles que tout l'hydrogène de l'acide pût être remplacé par du chlore.

La réaction demande 6 à 7 heures pour s'accomplir. Il se dégage des tubes, quand on les ouvre, des torrents d'acide chlorhydrique, et il reste dans les tubes une masse cristalline blanche, mais colorée accidentellement par de l'iode, un liquide à odeur très piquante et de l'iode. Le contenu d'un tube fut versé dans de l'eau et l'iode fut dissous par un courant de  $SO^2$ . La masse cristalline blanche fut recueillie sur un filtre, lavée, séchée et cristallisée de l'éther. C'était de l'hexachlorure de carbone pur  $C^2Cl^6$ .

Le contenu d'un autre tube fut versé dans un peu d'eau; celle-ci s'échauffa et l'on y constata la présence d'une grande quantité d'acide sulfurique. On doit donc écrire



Cette réaction montre que les atomes d'hydrogène peuvent être enlevés par du chlore dans l'acide éthylsulfonique, mais, si la substitution est totale, ou peut-être seulement partielle, le groupe sulfone est expulsé.

Nous avons fait réagir ensuite du trichlorure d'iode sur de l'acide éthylsulfonique en proportions telles qu'un, deux ou trois atomes d'hydrogène de l'acide pouvaient être remplacés par du chlore. Comme nous n'avons observé aucune différence dans les produits des diverses réactions, nous nous bornerons à faire connaître le résultat général obtenu.

Le trichlorure d'iode a été chauffé avec l'acide éthylsulfonique pendant 4 à 6 heures à  $170^\circ$ , dans des tubes scellés.

Le produit d'une première série de tubes fut versé dans de l'eau. Il s'y dissout complètement. Le liquide fut saturé exactement par de l'hydroxyde de baryum, filtré, évaporé, repris par de l'eau et additionné d'alcool absolu. Il s'est précipité un corps cristallin blanc qui fut analysé après avoir été cristallisé deux fois par évaporation spontanée de sa solution, sous un exsiccateur. Il se présente alors sous forme de minces tables rhombiques, très nettes.

Ce corps donne avec le nitrate d'argent un précipité de chlorure d'argent; il paraît donc renfermer du chlore n'appartenant pas à la chaîne carbonée.

Un dosage du soufre, du baryum et du chlore a conduit aux résultats suivants :

|              |         |
|--------------|---------|
| Ba . . . . . | 47.40 % |
| S . . . . .  | 11.09   |
| Cl . . . . . | 42.17   |

Ces nombres concordent assez bien avec ceux que donnerait la formule empirique  $C^2H^4Cl Ba SO^4$ , car cette substance renfermerait

|              |       |
|--------------|-------|
| Ba . . . . . | 46.05 |
| S . . . . .  | 10.75 |
| Cl . . . . . | 11.93 |

Il y a un excès de baryum, mais il trouve sa raison d'être, parce que le sel a une réaction alcaline; en dirigeant, dans sa solution, un courant d'anhydride carbonique, il s'est précipité, en effet, un peu de carbonate de baryum.

Pour découvrir la structure chimique de cette substance, et surtout pour vérifier si le chlore qu'elle renferme appartient au noyau carboné, ou non, nous avons traité le produit primitif par de l'ammoniaque. Dans l'hypothèse où le chaînon carboné aurait été constitué ainsi :



on aurait dû arriver à la *taurine*, ou à un isomère de la *taurine*.

Le produit de la réaction du chlorure d'iode sur l'acide éthylsulfonique fut traité par de l'ammoniaque, à 100°, pendant quatre heures dans un matras scellé.

Le contenu du matras fut chauffé pour chasser l'ammoniaque libre, puis soumis à une ébullition, pendant trois heures, avec de l'hydroxyde de plomb, pour décomposer les sels ammoniacaux qui auraient pu se former.

Le liquide fut filtré, traité par de l'acide sulfhydrique, évaporé, et le produit obtenu fut soumis à quatre cristallisations successives. On obtint de magnifiques cristaux, ressemblant à ceux de la *taurine*, mais n'en ayant cependant pas toutes les propriétés. En effet :

1° Le corps obtenu était soluble dans l'alcool froid, tandis que la *taurine* est insoluble, même dans l'alcool bouillant.

2° Son point de fusion est compris entre 191 et 201, tandis que celui de la *taurine* est supérieur à 304.

3° Il dégage de l'ammoniaque, quand on le traite par de la potasse en solution très concentrée; la *taurine* n'en donne pas dans les mêmes conditions.

4° Ce corps renferme beaucoup de chlore.

Les autres propriétés sont celles de la *taurine*.

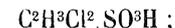
Un dosage du soufre a donné le résultat suivant :

$$S = 20.59 \%$$

d'autre part, le corps répondant à la formule  $C^2H^3ClNH^2SO^3H$  renferme 20.06 % de soufre.

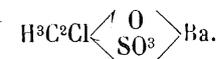
On doit conclure de l'ensemble des résultats précédents, que nous sommes arrivé à une *taurine monochlorée*. Il n'est pas à notre connaissance qu'on ait déjà obtenu des *taurines chlorées*; nous n'avons donc pas pu comparer notre substance à des corps connus. Il s'agira de déterminer encore à quelle *taurine monochlorée* nous avons affaire, car la théorie prévoit l'existence de quatre cas d'isomérisie.

Il est évident que le corps qui a donné naissance à cette *taurine monochlorée* doit avoir eu la composition suivante :

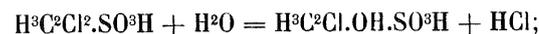


c'est-à-dire qu'il a dû être un *acide sulfonique bichloré*; un de ses atomes de chlore a été échangé contre un groupe  $NH^2$ .

Quant au sel de baryum obtenu au préalable, il devient maintenant très probable que sa composition est



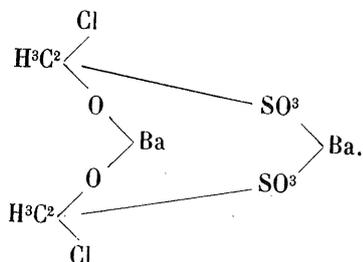
En effet, puisque l'acide éthylsulfonique bichloré abandonne très facilement l'un de ses atomes de chlore, on peut admettre que l'eau, qui dissout l'acide, donne la réaction suivante :



elle conduit, comme on le voit, à un *acide iséthionique monochloré*.

Ce dernier formerait un sel avec un seul atome de baryum, c'est-à-dire fonctionnerait *comme acide bibasique*, à cause de la présence du chlore. Nous nous réservons de faire, plus tard, la vérification directe de cette proposition.

La formule du sel de baryum peut être doublée et écrite alors sous la forme suivante, qui est mieux d'accord avec la nature de l'acide iséthionique et de l'acide éthylsulfonique :



Nous avons essayé, ensuite, de former un sel d'argent de cet acide, nous proposons d'en faire une analyse complète.

A cet effet, nous avons traité d'abord par l'éther le produit de la réaction du chlorure d'iode avec l'acide éthylsulfonique. Après évaporation de l'éther et expulsion de l'iode, il demeure un liquide sirupeux qui ne précipite pas le nitrate d'argent, mais bien le chlorure de baryum : il renferme donc de l'acide sulfurique libre.

Traité par du carbonate d'argent, il donne un sel facilement fusible, mais qui se décompose alors avec formation de chlorure d'argent. Évaporée au bain-marie, la solution du sel d'argent se décompose lentement ; il se précipite du chlorure d'argent et la *liqueur devient acide*. La précipitation du chlorure d'argent paraît s'arrêter au bout d'un certain temps. Si l'on neutralise alors l'acide libre par du carbonate d'argent, on observe la formation d'une nouvelle quantité de chlorure d'argent. Il n'est donc pas possible d'obtenir un sel d'argent cristallisé par cette voie.

En traitant par de l'alcool absolu la solution première du sel d'argent qui n'a pas encore abandonné de chlorure d'argent, il se précipite un sel en paillettes blanches, accompagné de sulfate d'argent et de chlorure d'argent.

Enfin, par cristallisation lente de l'alcool, on n'arrive pas non plus

à des résultats meilleurs ; le produit cristallisé est toujours *acide* et souillé par du chlorure d'argent.

Quoi qu'il en soit, nous avons fait l'analyse d'un sel d'argent qui avait cristallisé un grand nombre de fois et qui pouvait avoir abandonné la plus grande partie de son chlore.

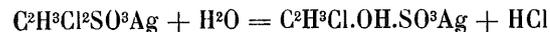
Nous avons trouvé

|              |         |
|--------------|---------|
| Ag . . . . . | 45.10 % |
| Cl . . . . . | 5.29    |
| H . . . . .  | 1.87    |
| C . . . . .  | 10.66   |

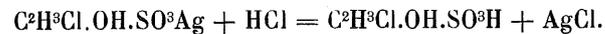
Ces nombres sont compris entre ceux donnés par  $\text{C}^2\text{H}^5\text{ClOH}.\text{SO}^3\text{Ag}$  et  $\text{C}^2\text{H}^5\text{SO}^3\text{Ag}$  ; en effet, on a :

|              | pour $\text{C}^2\text{H}^3\text{ClOHSO}^3\text{Ag}$ | et pour $\text{C}^2\text{H}^5\text{SO}^3\text{Ag}$ |
|--------------|---|--|
| Ag . . . . . | 40.22 %   | 49.77 %  |
| Cl . . . . . | 13.22   | 0.00   |
| H . . . . .  | 1.49  | 2.30   |
| C . . . . .  | 8.92  | 11.06  |

Bien qu'on ne puisse pas préparer un sel d'argent pur de cet acide sulfonique bichloré, les faits précédents concordent bien avec ceux que nous avons fait connaître d'abord. Ainsi, une partie du chlore de l'acide sulfonique chloré entre facilement en réaction avec l'eau et abandonne la molécule carbonée :



et



On peut exprimer la chose en disant que le groupe  $-\text{SO}^3\text{H}$  admet, dans son voisinage, un atome de chlore, mais qu'il est difficile à un second atome de s'y maintenir ; si, au contraire, les atomes de chlore sont en nombre, c'est le groupe sulfone qui cède la place.

Ces deux actions antagonistes seraient équilibrées par un groupe  $\text{SO}^3\text{H}$ , d'une part, et 2 à 3 atomes de chlore, d'autre part.

2° Action du chlore sur la diéthylsulfone.

Ces résultats acquis, nous nous sommes demandé si l'influence d'un groupe sulfonique sur une chaîne carbonée diminue lorsqu'il se trouve uni à la fois à deux chaînes carbonées, comme c'est le cas dans les sulfones proprement dits :



En d'autres termes : dans un acide sulfonique  $\text{C}^2\text{H}^5\text{SO}^2.\text{OH}$ , le groupe  $\text{SO}^2$  ne peut agir que sur 5 atomes d'hydrogène d'un noyau carboné, tandis que dans la diéthylsulfone, il en a dix dans son voisinage. Son influence s'étend-elle aux dix atomes également, ou non ? Telle est la question à résoudre.

La diéthylsulfone a été préparée par l'action de l'acide nitrique fumant sur le sulfure d'éthyle.

On a constaté, en premier lieu, que le chlore libre n'agit pas plus sur la diéthylsulfone que sur l'acide sulfonique. Quelles que soient les conditions réalisées, le chlore traverse la diéthylsulfone sans entrer en réaction avec elle.

Cette expérience montre que les deux groupes  $\text{C}^2\text{H}^5$  de la diéthylsulfone se comportent comme celui de l'acide éthylsulfonique.

On a soumis ensuite la diéthylsulfone à l'action du trichlorure d'iode.

Dans un premier essai, la quantité de trichlorure d'iode a été suffisante pour remplacer tous les atomes d'hydrogène de la diéthylsulfone par du chlore. La réaction a été faite en tubes scellés; elle demande 7 à 8 heures et une température de 140 à 150°.

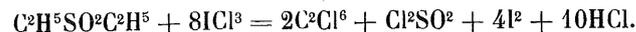
Le produit de la réaction, un liquide brun-rougeâtre très épais, rempli de cristaux d'une matière incolore, a été soumis à la distillation fractionnée. On a pu en extraire, très nettement, du chlorure de sulfuryle et de l'hexachlorure de carbone. Une petite quantité de matière était restée dans l'appareil distillatoire; c'était en majeure partie de la diéthylsulfone n'ayant pas réagi.

Le chlorure de sulfuryle fut identifié davantage encore par sa réaction avec l'eau; il se forma de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique.

L'hexachlorure de carbone,  $\text{C}^2\text{Cl}^6$ , fut soumis, de son côté, à plu-

sieurs cristallisations et brûlé; il ne renfermait que du chlore et du carbone.

On doit donc écrire



L'analogie de propriétés entre la diéthylsulfone et l'acide éthylsulfonique se manifeste, par conséquent aussi, dans cette dernière réaction.

Enfin, nous avons fait réagir du trichlorure d'iode sur de la diéthylsulfone en proportions suffisant seulement au remplacement de quelques atomes d'hydrogène.

Ici également, les deux substances ont été chauffées dans des tubes scellés pendant 6 à 7 heures à une température de 140 à 150°.

Les tubes renferment beaucoup d'acide chlorhydrique, un liquide épais rougeâtre et de grands cristaux d'iode.

Une partie du liquide épais a été soumise à la distillation fractionnée : il se dégage beaucoup de HCl ainsi que des vapeurs d'iode, tandis que le liquide se décolore. Le thermomètre monte continuellement, pendant qu'il distille un liquide à odeur très piquante tenant beaucoup de cristaux en suspension; puis le thermomètre se fixe à 251 et il distille une quantité, relativement grande, d'un corps qui se condense dans le réfrigérant en beaux cristaux incolores. L'analyse a appris que c'était de la diéthylsulfone pure.

Le liquide à odeur piquante a été séparé des cristaux qu'il renfermait.

Il est insoluble dans l'eau; lentement volatil au bain-marie.

Après lavage à l'eau chaude, puis au moyen d'une lessive de potasse caustique, il a été brûlé dans un mélange de carbonate de sodium et de nitrate de potassium fondu. Par les produits de la combustion, nous avons constaté la présence d'une notable quantité de chlore, mais nous n'avons pu déceler la moindre trace de soufre.

Un dosage du chlore, exécuté en détruisant la substance par de la chaux pure, au rouge, a donné le résultat suivant :

|   |                      |
|---|----------------------|
| Cl . . . . .                                  | 83 60 %              |
| or $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}^3$ renferme | 79,63 % de chlore et |
| $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^4$ »           | 84,52 »;             |

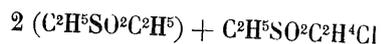
la substance obtenue est donc un mélange des deux dérivés chlorés mentionnés.

Les eaux de lavage de ce dérivé chloré renfermaient beaucoup d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique; par conséquent, le produit brut de la distillation renfermait du chlorure du sulfuryle; c'est là ce qui lui donnait son odeur piquante.

Enfin, les cristaux séparés du liquide épais ont été lavés à l'éther, dissous dans l'éther chaud et soumis à plusieurs cristallisations. On obtient des paillettes nacrées brillantes, dans lesquelles une combustion par le nitrate de potassium permet de constater la présence du soufre et du chlore. Cette substance est soluble dans l'eau et dans l'alcool et se comporte comme une matière parfaitement neutre.

Un dosage du chlore y a révélé la présence de 8.56 % de ce métalloïde.

D'autre part, le mélange



renferme 8.84 % de chlore.

En soumettant la substance, de nouveau, à plusieurs cristallisations de l'éther, nous avons obtenu un corps ne renfermant plus que 6.50 % de chlore. A cause de cette inconstance de la composition et surtout à cause de la difficulté insurmontable de séparer nettement les corps mélangés, nous avons jugé superflu de procéder à une analyse complète.

Quoi qu'il en soit, nous devons considérer cette substance comme un mélange de diéthylsulfone pure et de diéthylsulfone plus ou moins chlorée.

En résumé, on voit que si la chloruration de la diéthylsulfone est suffisamment forte, le groupe  $\text{SO}^2$  est expulsé; si, au contraire, la chloruration est plus modérée, il se forme une diéthylsulfone chlorée. Toutefois, lorsque celle-ci renferme, dans la molécule, de trois à quatre atomes de chlore, elle se décompose nettement en dérivés chlorés de l'éthane et en chlorure de sulfuryle.

Les faits que nous venons de faire connaître montrent, par conséquent, que l'introduction dans une molécule d'éthane, d'un groupe  $-\text{SO}^2\text{OH}$  ou l'introduction, dans deux molécules d'éthane, d'un groupe  $-\text{SO}^2-$ , resserre énergiquement les attaches du carbone à l'hydrogène et donne une grande stabilité à la molécule; d'autre part, l'introduction du chlore dans une molécule d'une com-

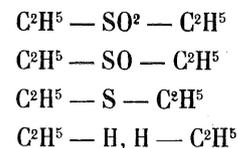
binaison sulfonique amène un relâchement dans les liens de toute la combinaison. S'il est permis de traduire ici ce fait par une comparaison, nous dirons que le chlore est, pour un hydrocarbure, l'antidote, du groupe sulfone.

### 3° Action du chlore sur l'oxysulfure d'éthyle.

En dernier lieu, nous avons essayé de découvrir si l'on pouvait suivre le développement de cette action du groupe sulfone sur les combinaisons hydrocarbonées pendant la génération des combinaisons sulfoniques elles-mêmes. Ainsi, entre la diéthylsulfone, qui n'est qu'un produit d'oxydation du sulfure d'éthyle, et le sulfure d'éthyle, on connaît un produit intermédiaire : l'oxysulfure d'éthyle



Ce corps est vraiment un produit intermédiaire, puisqu'il s'obtient du sulfure d'éthyle par oxydation modérée et qu'il passe ensuite, par oxydation plus forte, à la diéthylsulfone. En résumé, on peut dresser le tableau suivant :



qui montre toute l'évolution de l'éthane vers la diéthylsulfone, et l'on peut comparer entre elles les résistances que présente chacune de ces substances à la chloruration.

Voici les faits que nous avons observés jusqu'à présent :

Si l'on fait passer un courant de chlore sur de l'oxysulfure d'éthyle dissous dans l'eau, le chlore est absorbé avec la plus grande facilité; le liquide s'échauffe fortement; il se dégage de l'acide chlorhydrique en grande quantité et du chlorure d'éthyle; bientôt le liquide se divise en deux couches.

La couche supérieure est une solution d'acide chlorhydrique et de diéthylsulfone dans l'eau, la couche inférieure, un liquide organique, chloré, à odeur très piquante.

Ce liquide ne bout pas sans décomposition sous la pression ordinaire, mais sous une pression de 2° d'eau seulement, il bout à la température constante de 81°. Il a été rectifié plusieurs fois et il a présenté alors une densité de 1,34 à 19°.

Insoluble dans l'eau froide, il se dissout dans l'eau chaude avec décomposition.

Traité par du nitrate d'argent, il finit par abandonner tout son chlore, et cela d'autant plus vite que la température est plus élevée.

Une analyse du produit desséché sur du chlorure de calcium a montré que ce corps répond à la formule  $C^2H^5SO^2Cl$ ; en effet :

|             | Trouvé. | Calculé. |
|-------------|---------|----------|
| Cl. . . . . | 27.44   | 27.82    |
| S. . . . .  | 25.32   | 24.90    |
| H. . . . .  | 3.89    | 3.89     |
| C. . . . .  | — (*)   | 18.65    |

Pour déterminer le genre de corps auquel cette substance appartient, nous l'avons traitée par de l'oxyde d'argent à chaud. Il s'est formé exclusivement du chlorure d'argent et de l'éthylsulfonate d'argent



En effet, un dosage de l'argent dans ce sel a donné

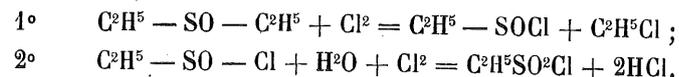
Ag % . . . . . 49.60 au lieu de 49.77.

Ainsi, en présence de l'eau, le chlore agit sur l'oxysulfure d'éthyle pour en oxyder une partie à l'état de diéthylsulfone et en transformer une autre en chlorure d'éthyle et en chlorure de l'acide éthylsulfonique  $C^2H^5SO^2Cl$ ; ce dernier résiste ensuite à l'action du chlore.

Ce fait met déjà en évidence le pouvoir du chlore de détacher de l'oxysulfure d'éthyle un groupe  $C^2H^5$ . Il est très probable que la

(\*) Un accident survenu pendant le dosage du carbone nous oblige à ne pas considérer comme exact le nombre 16,56 auquel nous sommes arrivés.

réaction comprend deux phases; on peut les exprimer comme il suit :



Enfin nous avons fait réagir le chlore sur l'oxysulfure d'éthyle sec.

La réaction est plus compliquée. Le chlore est absorbé à la température ordinaire, avec la plus grande facilité; la masse s'échauffe considérablement et l'on obtient un liquide épais noir.

Ce liquide a été épuisé par l'éther. La solution filtrée sur du noir animal se décolore bien et donne, après évaporation de l'éther, une huile épaisse, plus lourde que l'eau, à odeur très piquante. Elle ne peut être distillée sans décomposition, mais elle est facilement entraînée par un courant de vapeur d'eau à 100°. Il reste dans l'appareil distillatoire une masse noirâtre dont la vapeur d'eau n'enlève plus rien.

Le produit de cette distillation a été analysé; on a obtenu les résultats que voici :

|              |        |
|--------------|--------|
| H . . . . .  | 5.91 % |
| C . . . . .  | 32.00  |
| S . . . . .  | 34.99  |
| Cl . . . . . | 20.00; |

il n'est pas possible de tirer une conclusion de ces nombres, si ce n'est que le corps analysé était un mélange de divers produits chlorés.

Pour résoudre cette question d'une autre manière, nous avons oxydé cette huile par l'acide nitrique fumant. Il se forme un corps soluble dans l'eau, en toutes proportions et fonctionnant comme un acide. On a préparé un sel d'argent en neutralisant l'acide par de l'oxyde d'argent. Il s'est formé du chlorure d'argent et nous avons obtenu un sel jouissant des propriétés d'un éthylsulfonate d'argent chloré. Ainsi, chaque fois que ce sel était soumis à la cristallisation, il se formait du chlorure d'argent et la solution devenait acide. Les analyses qui ont été faites de ces sels n'ont conduit à aucun résultat exact.

D'autre part, la masse noire restée dans l'appareil distillatoire

a été traitée aussi par de l'acide nitrique fumant. Elle a donné un acide sulfonique chloré qui allait se décomposant quand on en préparait le sel d'argent.

S'il est permis de tirer une conclusion de ces derniers faits, nous dirons qu'on peut admettre que le chlore, agissant sur l'oxysulfure d'éthyle sec, donne d'abord un chlorure éthylsulfoneux chloré  $C^2(H^xCl^y)^5SOCl$  et du chlorure d'éthyle. Ensuite l'acide nitrique donne, par oxydation, un chlorure sulfonique chloré que l'eau transforme en acide sulfonique chloré.

Telles sont les observations que nous avons faites jusqu'à ce jour. Nous prions l'Académie de bien vouloir les accueillir, malgré les lacunes qu'elles présentent, et nous espérons pouvoir les compléter bientôt par un nouveau travail.

---