

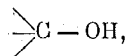
**De l'action du chlore sur les combinaisons sulfoniques
et sur les oxysulfures amyliques;**
par **MM. W. SPRING** et **C. WINSSINGER.**

Cette note est le résumé d'un travail dont l'Académie des sciences de Belgique a voté l'impression dans le bulletin de sa séance de janvier dernier. On trouvera au besoin, dans cette publication, les détails techniques spéciaux; nous n'en disons rien ici, afin de condenser notre article.

On se rappelle peut-être que nous nous sommes proposé de

(1) Bulletin de l'Acad des sciences de Belgique, 3^e série, t. 2, n^o 12, 1881 et t. 4, n^o 8, 1882 et *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1882, 4, 550.

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 que l'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 :



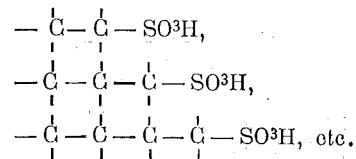
auquel Kolbe a donné le nom de *carbinol*. Les autres atomes, de carbone ou d'hydrogène, qui concourent à former une molécule d'alcool d'une espèce déterminée, se ressentiraient tous, en quelque sorte, du flux que le groupe carbinol déverse sur eux. Ces atomes auraient dépouillé, pour ainsi dire, le 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 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 que l'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 :



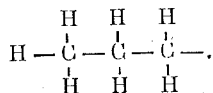
et, nécessairement, ces atomes de carbone devraient de plus en plus montrer les propriétés qui les caractérisent dans les hydrocarbures proprement dits. En un mot, ils devraient se laisser remplacer plus ou moins facilement par l'action directe du chlore.

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.

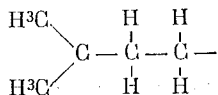
En résumé, suivant que l'expérience montrera si les homologues supérieurs de l'acide éthylsulfonique résistent ou ne résistent pas à l'action directe du chlore, il faudra se ranger du côté de Kolbe ou du côté de Kékulé. Ce raisonnement, toutefois — cela va sans dire, — perdrait de sa valeur si l'expérience 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 SO^2 lui-même, la chloruration devenant de plus en plus difficile à mesure que le groupe SO^2 se complète.

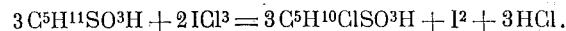
Ainsi :

$\text{C}^3\text{H}^7 - \text{C}^3\text{H}^7$ peut-être facilement chloré ; $\text{C}^3\text{H}^7 - \text{S} - \text{C}^3\text{H}^7$ peut aussi être chloré ; $\text{C}^3\text{H}^7 - \text{SO} - \text{C}^3\text{H}^7$ subit encore la chloruration mais faiblement ; et $\text{C}^3\text{H}^7 - \text{SO}^2 - \text{C}^3\text{H}^7$ résiste au chlore.

1° *Action du chlore sur l'acide amylsulfonique.* — L'acide amylsulfonique ($\text{C}^5\text{H}^{11}\text{SO}^3\text{H}$) réagit avec le chlore, mais seulement sous l'influence d'une lumière intense : on obtient une certaine quantité d'acide amylsulfonique monochloré ($\text{C}^5\text{H}^{10}\text{ClSO}^3\text{H}$), mais en même temps, il se produit un dérivé chloré de l'amyle et de l'acide chlorosulfurique. Le chlore, en remplaçant plus d'un atome d'hydrogène de l'acide amylsulfonique, détermine par conséquent l'expulsion du groupe sulfonique. Nous avons déjà observé ce fait dans nos recherches précédentes ; tout récemment il a été vérifié aussi pour les combinaisons aromatiques par M. Werner (1).

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

On a fait réagir le trichlorure d'iode avec l'acide amylsulfonique à 130° , dans des tubes scellés. Quand les corps sont dans les proportions voulues pour amener le remplacement d'un seul atome d'hydrogène de l'acide amylsulfonique, c'est-à-dire suivant : $3 \text{C}^5\text{H}^{11}\text{SO}^3\text{H}$ et 2ICl_3 , il se forme, à côté de beaucoup d'acide chlorhydrique, de l'acide amylsulfonique monochloré, du pentane trichloré ($\text{C}^5\text{H}^9\text{Cl}_3$), du pentane tétrachloré ($\text{C}^5\text{H}^8\text{Cl}_4$) et de l'acide chlorosulfurique. La réaction n'est donc pas simple et ne peut être complètement exprimée par l'équation :



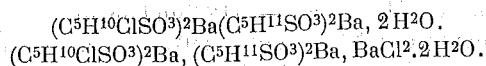
L'acide amylsulfonique monochloré qui se forme d'abord réagit encore avec le trichlorure d'iode et l'introduction de nouveaux atomes de chlore provoque l'expulsion du groupe sulfoné.

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

Nous avons préparé et analysé le sel de baryum de l'acide amylsulfonique monochloré. C'est un sel très soluble dans l'eau et dans l'alcool, cristallisant assez difficilement et formant des combinaisons avec le chlorure de baryum et avec l'amylsulfonate de baryum.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 16, p. 617, 1883.
NOUV. SÉR., T. XLI, 1884. — SOC. CHIM. 20

Nous avons obtenu à l'état pur les sels dont les formules suivent :



En second lieu, si le trichlorure d'iode est en quantité plus grande ($3C^5H^{11}SO_3H$ et 22 ICl^3 environ), il se produit de l'acide amylosulfonique bichloré ($C^5H^9Cl_2SO_3H$) de l'acide amylosulfonique monochloré et beaucoup de dérivés chlorés de l'amylole ainsi que de l'hexachlorure, du tétrachlorure de carbone et de l'acide chlorosulfurique.

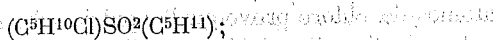
La présence d'acide bichloré et l'absence d'un acide trichloré conduisent à cette conclusion que l'expulsion du groupe sulfonique par le chlore se fait probablement surtout par l'entrée d'un troisième atome de chlore dans la molécule.

L'acide amylosulfonique réagit par conséquent, autrement que ses homologues inférieurs avec le chlore : car ceux-ci ne donnent, dans les mêmes conditions, qu'une petite quantité d'acide monochloré à côté de beaucoup de dérivés chlorés d'hydrocarbures, sans fournir des acides bichlorés.

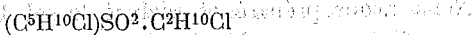
3° *Action du chlore sur la diamylosulfone* (C^5H^{11}) $_2SO_2$. — Le chlore ne réagit pas directement avec la diamylosulfone ; sous l'influence d'une lumière intense, on peut s'assurer, par la formation d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique, qu'il y a réaction, mais celle-ci s'arrête bientôt, et l'on ne peut isoler les produits formés.

Le trichlorure d'iode donne des résultats plus nets.

A la température de 120°-130°, en tubes scellés, il se forme de la diamylosulfone monochlorée :



c'est un liquide épais, bouillant vers 330° ; de la diamylosulfone bichlorée :



qu'on ne peut distiller sans décomposition et une assez grande quantité de dérivés tri- et tétrachlorés de l'hydrure d'amylole ; enfin il se produit aussi du chlorure de sulfuryle.

Si nous ne nous trompons, c'est la première fois que l'on a préparé des sulfones chlorées. Ces substances formeront le point

de départ d'une étude spéciale que nous entreprendrons plus tard.

On voit que la diamylosulfone se comporte, vis-à-vis du trichlorure d'iode, comme l'acide amylosulfonique : l'existence de $C^5H^{10}Cl \cdot SO_2 \cdot C^5H^{11}$ et de $(C^5H^{10}Cl)_2SO_2$ montre que le groupe SO_2 est compatible avec un ou deux atomes de chlore dans une molécule, mais non avec trois atomes de chlore.

4° *Action du chlore sur l'oxysulfure d'amylole* (C^5H^{11}) $_2SO$. — Nous avons fait réagir le chlore et l'oxysulfure d'amylole en présence de l'eau pour nous placer dans les conditions de la réaction des oxysulfures d'éthyle et de propyle avec le chlore.

Il se produit 1° le chloranhydride de l'acide amylosulfonique ;

2° De l'acide amylosulfonique ;

3° De l'acide amylosulfonique monochloré ;

4° Une grande quantité de diamylosulfone ;

5° De l'anhydride valérianique ;

6° De l'acide valérianique ;

7° De l'acide valérianique monochloré ;

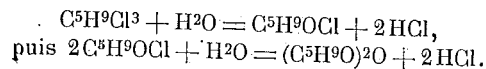
8° Le chloranhydride de l'acide valérianique ;

9° Un mélange de dérivés tri- et tétrachlorés de l'hydrure d'amylole ($C^5H^9Cl^3$ et $C^5H^8Cl^4$).

10° De l'acide chlorhydrique, etc. :

La présence de tous ces corps a été fixée par l'analyse.

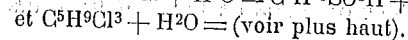
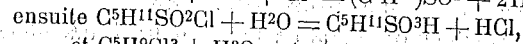
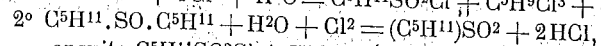
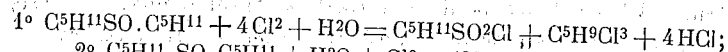
L'origine de l'anhydride valérianique, de l'acide valérianique, de l'acide valérianique chloré et du chloranhydride de cet acide se trouve dans la présence de $C^5H^9Cl^3$ et de $C^5H^8Cl^4$. En effet, nous nous sommes assurés que :



Le $C^5H^8Cl^4$ donne des réactions analogues.

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.

En résumé, l'oxysulfure d'amylole et le chlore réagissent, en présence de l'eau suivant :



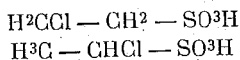
RÉSULTATS GÉNÉRAUX.

Il résulte de l'ensemble de ces recherches 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.

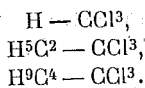
On peut être porté à voir, dans ce fait, la confirmation des vues théoriques de Kékulé : cependant il importe de ne pas s'abuser.

Les faits que nous venons de signaler 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 $C^2H^4ClSO^3H$ ne conduit pas à la taurine, mais à un isomère de cette substance et répond à la formule :



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 dé-

terminée 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 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.