

N° 142. — De l'action du chlore sur les sulfures des radicaux alcooliques; préparation de quelques dérivés chlorés nouveaux;
par **W. SPRING** et **A. LECRENIER**.

L'un de nous a étudié, en collaboration avec son ami M. C. Winsinger, comment variait, d'un terme à un autre, dans les combinaisons sulfoniques de la série grasse, le pouvoir de fournir, par l'action du chlore, des produits de substitution (1). Ce travail, entrepris en vue de vérifier certaines conclusions théoriques déduites de la conception émise par Kolbe, a montré que, dans les termes inférieurs de la série, les atomes d'hydrogène des combinaisons sulfoniques étaient complètement soustraits à l'action du chlore, bien que ce métalloïde enlève successivement, par voie de substitution, tout l'hydrogène à leurs hydrures correspondants. Le remplacement d'un atome d'hydrogène par le groupe SO^3H dans 1 molécule d'hydrocarbure, ou par $-\text{SO}^2-$ dans 2 molécules, change le caractère chimique de tous les autres atomes d'hydrogène (2). Bien plus, si l'on force l'entrée du chlore dans la molécule sulfonique, par l'emploi d'un chlorurant suffisamment énergique, *les groupes sulfoniques* sont invariablement expulsés. On doit donc admettre une sorte d'incompatibilité entre ceux-ci et les atomes de chlore.

Dans les termes plus élevés de la série, on a rencontré moins de résistance à l'action du chlore. Ainsi, on a pu obtenir, par l'action directe du chlore, un acide amylsulfonique mono-chloré; mais le groupe sulfonique cédait la place quand la molécule était plus chlorée. Les groupes sulfoniques paraissaient, d'après cela, ne

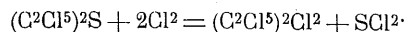
(1) *Bulletin de l'Académie de Belgique* (3), t. 2, p. 466; t. 4, p. 230 et t. 7, p. 9.

(2) Les dérivés chlorés connus des combinaisons sulfoniques se produisent par voie indirecte.

donner une grande stabilité qu'aux termes inférieurs de la série; leur influence n'était pas assez puissante pour dominer sur des molécules plus compliquées.

Cela étant, il devenait désirable, pour l'histoire des dérivés sulfurés des radicaux alcooliques, d'examiner aussi l'action du chlore sur un nombre suffisant de ces corps et de réunir ainsi les documents permettant de faire une étude comparée des propriétés de ces diverses séries.

L'action du chlore sur les sulfures organiques est peu connue; les dérivés sulfurés du méthyle et de l'éthyle ont été seuls soumis jusqu'à aujourd'hui à l'action directe de ce métalloïde. Cependant on peut déjà noter un renseignement utile. Ainsi, les dérivés sulfurés du méthyle fournissent seulement des produits de substitution, depuis $(\text{CH}^2\text{Cl})^2\text{S}$ jusqu'à $(\text{CCl}^3)^2\text{S}$ (1), tandis que les dérivés de l'éthyle donnent, en outre, si le chlore est en excès, de l'hexachlorure de carbone et du chlorure de soufre (2). D'après cela, le soufre serait moins fortement attaché au groupe C^2Cl^5 qu'au groupe CCl^3 , car $(\text{C}^2\text{Cl}^5)^2\text{S}$ peut faire la double décomposition avec 2 molécules de chlore, selon l'équation :



Il est à prévoir que dans les termes supérieurs de la série des sulfures, l'attache du soufre sera moins forte encore. L'origine de la moins grande stabilité des combinaisons sulfoniques supérieures pourrait être en relation avec cette circonstance.

On remarquera d'autre part que, contrairement aux combinaisons sulfoniques, les dérivés sulfurés inférieurs subissent l'action directe du chlore : l'introduction du soufre dans la molécule hydrocarbonée n'apporte donc pas de modification bien sensible dans la faculté d'échanger des atomes d'hydrogène contre des atomes de chlore.

Nous avons porté nos investigations sur les dérivés sulfurés du propyle, de l'isobutyle et de l'amyle (sulfhydrates, sulfures et bisulfures).

Le traitement par le chlore a été conduit de la même manière pour tous les dérivés sulfurés afin de permettre la comparaison. Nous pourrions donc nous borner à l'indiquer une fois pour toutes.

On a fait passer le chlore sec à la lumière diffuse, mais en présence d'un peu d'iode, dans les dérivés sulfurés convenablement

(1) RICHE, *Annales de Chimie et de Physique* (3), t. 43, p. 283.

(2) RICHE, *Annalen der Chemie*, t. 92, p. 358.

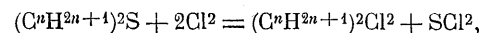
rectifiés. Il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique, et la température s'élève au point de provoquer l'ébullition des liquides.

Après la réaction, on pouvait constater chaque fois la présence du chlorure de soufre, par son odeur, à côté d'autres corps.

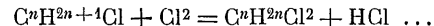
Le produit est versé dans une solution de sulfite de potassium pour détruire le chlorure de soufre et fixer l'iode. On lave à l'eau, puis on sépare les corps organiques du soufre *libre* qui les accompagne encore, à l'aide de l'éther. Enfin, les produits ont été séparés les uns des autres par distillation fractionnée. Lorsque celle-ci ne se faisait plus sans décomposition des produits, on achevait la distillation, soit dans le vide relatif, soit en s'aidant d'un jet de vapeur d'eau.

RÉSULTATS GÉNÉRAUX. — Dans aucun cas on n'a obtenu des produits chloro-sulfurés : le soufre a été complètement enlevé à l'état de chlorure, tandis que les chaînons hydrocarbonés isolés éprouvaient une chloruration plus ou moins intense.

L'acte chimique paraît donc débiter par l'enlèvement du soufre suivant l'équation



et s'achever ensuite selon



Le départ du soufre qui était, pour les dérivés de l'éthyle, la conséquence du remplacement de l'hydrogène par le chlore, s'accomplit au contraire ici avant toute substitution. Au moins ne nous a-t-il pas été possible de constater la formation même de dérivés monochlorés.

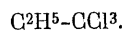
RÉSULTATS SPÉCIAUX (Examen des dérivés chlorés). — *Propyle*. — On a obtenu deux produits, l'un liquide, bouillant de 145 à 150°, et un autre solide, cristallin, blanc, bouillant aux environs de 170°. L'analyse a démontré, pour le premier, la formule $\text{C}^3\text{H}^5\text{Cl}^3$; et, pour le second, la formule $\text{C}^3\text{H}^3\text{Cl}^5$ (1).

Pour nous fixer sur la structure du propane trichloré, nous avons chauffé ce corps, en tubes scellés, avec de l'oxyde d'argent et de l'eau. La réaction est complète après quelques heures; il se forme, à côté de chlorure d'argent, beaucoup de propionate d'argent.

Le dérivé trichloré a donc réagi à la manière du chloroforme,

(1) La distillation ayant commencé, chaque fois, aux environs de 130°, il est probable qu'il ne s'est formé que peu de propanes dichlorés dont les points d'ébullition sont compris de 85° à 119°.

il en est un homologue et sa formule rationnelle doit être la suivante :



Ce corps est identique à celui qui se forme par l'action du chlore sur l'oxysulfure de propyle (1) : il représente le cinquième isomère possible de $C^3H^5Cl^3$; les quatre autres seulement sont mentionnés par Beilstein dans la dernière édition de sa « Chimie organique ».

Le second corps, le propane pentachloré $C^3H^3Cl^5$ n'a pas pu être étudié ; la quantité de matière qui nous restait après les analyses, ne permettait plus d'opérer avec certitude.

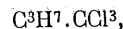
Isobutyle. — L'action du chlore sur les dérivés sulfurés du butyle a fourni trois produits qui ont pu être isolés et analysés. Ils répondent aux formules brutes :

1. $C^4H^8Cl^2$, liquide bouillant à 105° ;
2. $C^4H^7Cl^3$, liquide ;
3. $C^4H^6Cl^4$, solide, facile à purifier en le faisant cristalliser de sa solution dans l'éther.

Ces dérivés chlorés ont été traités, comme le précédent, par l'oxyde d'argent et l'eau, en tubes scellés.

Le premier a donné du butyrate d'argent avec formation d'un épais miroir d'argent à l'intérieur du tube en verre. C'était donc le chlorure d'isobutylidène. Ce corps a été préparé pour la première fois par M. Economidès, qui a observé le point d'ébullition $103-105^\circ$. Résultat concordant.

Le deuxième dérivé a donné, en tubes scellés, du butyrate d'argent. Il représente donc aussi un homologue du chloroforme :



inconnu jusqu'aujourd'hui. Eu égard à la structure du chaînon carboné de l'isobutyle, il s'agit de l'isopropyle-chloroforme.

Amyle. — Six corps différents ont pu être isolés ; ils répondent respectivement aux formules :

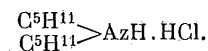
- | | |
|----------------------|-------------------|
| 1. $C^5H^{11}Cl$, | 4. $C^5H^8Cl^4$, |
| 2. $C^5H^{10}Cl^2$, | 5. $C^5H^7Cl^5$, |
| 3. $C^5H^9Cl^3$, | 6. $C^5H^6Cl^6$. |

Toutefois le n° 1 n'a pas pu être séparé du n° 2 par distillation fractionnée ; nous avons fait usage d'un procédé que nous nous permettrons de faire connaître, parce qu'il nous paraît de nature à

(1) SPRING et WINSSINGER, *loc. cit.*

être employé dans des cas analogues à celui qui s'est présenté à nous.

Le mélange des dérivés chlorés a été chauffé à 150° dans les tubes scellés avec une solution concentrée d'ammoniaque dans l'alcool. Après huit heures, il s'était formé beaucoup de chlorure d'ammonium. Le contenu des tubes a été versé dans de l'acide chlorhydrique dilué. Les dérivés chlorés organiques, non attaqués, se sont précipités. Le liquide surnageant a fourni par évaporation une masse cristalline de laquelle l'alcool absolu a extrait un corps peu soluble dans l'eau froide, donnant des cristaux naclés. Ceux-ci répondaient à la formule :

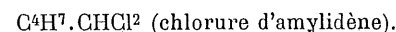


Il résulte de là que l'ammoniaque n'a réagi sensiblement qu'avec le dérivé monochloré. On a pu continuer à fractionner sans grande difficulté les dérivés non attaqués débarrassés de $C^5H^{11}Cl$.

Revenons aux dérivés chlorés.

La constitution du n° 1 ($C^5H^{11}Cl$) est évidente.

Le n° 2 a fourni facilement, à 125° , avec de l'oxyde de plomb et de l'eau, une aldéhyde reconnaissable par sa réaction avec l'oxyde d'argent ammoniacal. On peut donc écrire la formule :



Le n° 3 ($C^5H^9Cl^3$), chauffé à 110° pendant 5 heures, avec de l'oxyde d'argent et de l'eau, a fourni du valérianate d'argent. On a isolé l'acide valérianique au moyen de l'acide sulfurique.

Nous avons donc affaire encore à un homologue du chloroforme $C^4H^7.CCl^3$, l'*isobutylchloroforme* $(CH^3)^2.CH.CH^2-CCl^3$ (1).

Ce dérivé prend naissance aussi par l'action du chlorure d'iode sur les combinaisons sulfoniques de l'amyle (2). Beilstein ne mentionne qu'un seul pentane trichloré ($C^5H^9Cl^3$) ; on l'obtient par la réaction du chlore avec le chlorure d'amylène. Il diffère évidemment du nôtre ; d'ailleurs il est solide, cristallin.

Le n° 4 ($C^5H^8Cl^4$) n'a pas été traité par l'oxyde d'argent.

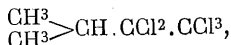
Le n° 5 ($C^5H^7Cl^5$), recueilli de 235 à 240° , est le premier pentane pentachloré préparé à notre connaissance.

Il a été chauffé pendant sept heures, à 110 , avec de l'oxyde d'ar-

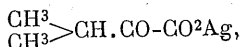
(1) Les tubes scellés étaient couverts, à l'intérieur, d'un faible miroir d'argent ; l'*isobutylchloroforme* contenait donc un peu de chlorure d'amylidène. Cette circonstance nous oblige à ne pas mentionner, comme point d'ébullition, la température d'environ 170° à laquelle le produit a été recueilli.

(2) Voir *Bulletins de l'Académie de Belgique* (3), t. 7, p. 22.

gent et de l'eau. Après l'ouverture des tubes il s'est dégagé une grande quantité d'anhydride carbonique que l'on a caractérisé en conduisant les gaz à travers une solution d'hydroxyde de baryum. D'autre part, il s'était formé du butyrate d'argent. On doit conclure de ces faits que le corps $C^5H^7Cl^5$ répond à la formule

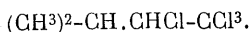


et représente le *butylchloroforme bichloré*. Celui-ci, par l'action de l'oxyde d'argent, donne du butyrylformiate d'argent

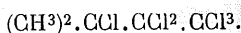


qui se décompose comme tous les acides *acétoniques* et donne, outre CO^2 , en présence de l'eau et de Ag^2O , du butyrate d'argent.

Il devient probable, d'après ce qui précède, que le $C^5H^8Cl^4$ est intermédiaire entre $C^5H^9Cl^3$ et $C^5H^7Cl^5$, c'est-à-dire qu'il doit être représenté par la formule



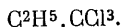
De même, le n° 6, $C^5H^6Cl^6$, dont nous n'avons pu recueillir une quantité suffisante pour le soumettre à l'action de l'oxyde d'argent, a probablement la structure



Conclusions. — Il résulte de l'ensemble des faits décrits que les groupes hydrocarbonés C^nH^{2n+1} se comportent vis-à-vis du chlore autrement, s'ils se trouvent unis au soufre, que si, combinés à l'hydrogène, ils font partie d'hydrocarbures proprement dits. Ces derniers, on le sait, soumis à l'action du chlore, donnent des dérivés chlorés dans lesquels les atomes du métalloïde paraissent se répartir avec moins d'ordre, si l'on peut s'exprimer de la sorte. Ainsi, M. Berthelot a montré que le propane (C^3H^8), par exemple, donne, avec le chlore, de la trichlorhydrine



et d'autres produits, mais on n'a pas signalé la formation de l'éthylchloroforme



Lorsque, au contraire, les groupes C^nH^{2n+1} ont été combinés au soufre, pour former, soit des dérivés *sulfurés*, soit des dérivés sulfoniques, le chlore paraît se concentrer de préférence autour de l'atome de carbone primitivement uni au soufre et envahir successivement la molécule, de manière à ne gagner un autre atome de carbone que lorsque les affinités des premiers se trouvent saturés.