un anhydride de cet acide, anhydride dont la formation n'est pas due à la réunion de deux molécules avec perte d'eau, mais à l'élimination d'une molécule d'eau à l'intérieur de la molécule, d'une manière analogue à celle qui donne lieu à la formation des lactones.

Pour fixer la formule présumée, il était nécessaire de connaître le poids moléculaire de la substance; j'ai essayé à diverses reprises de prendre la densité de vapeur par la méthode de Meyer en opérant dans la vapeur de mercure; celle de diphenylamine ne suffit pas; il n'y a pas de volatilisation.

Malheureusement, à cette température, quelles que soient les précautions que l'on prend, il y a décomposition de la substance, même en opérant dans l'azote.

Je me suis alors servi de la propriété qu'a ce corps d'agir comme un acide vis-à-vis des alcalis, sans être décomposé à froid et en solution étendue par un excès de potasse. Le corps étant insoluble dans l'eau, j'ai opéré en solution alcoolique en me servant, comme indicateur de la phthaléine du phénol. J'ai pesé exactement 0,010 de corps, puis j'ai fait tomber dans sa solution goutte à goutte une solution très étendue de potasse alcoolique jusqu'à réaction alcaline.

La solution était telle que 25 cm³ renfermaient exactement 0,006 de potasse; j'ai fallu employer 27 centimètres cubes de la solution pour arriver à la neutralisation complète, c'est-à-dire 0,006 de potasse; or, si l'on admet le poids moléculaire 210 de la formule C₃H₆O₃, il aurait fallu 0,006 de potasse. L'expérience plusieurs fois répétée a toujours donné le même résultat. Le composé C₃H₆O₃ agit comme un acide monobasique, mais sa saturation par la potasse donne des sels dont la formule est C₃H₆O₃K; il y a fixation d'une molécule d'alcali.

On peut donc attribuer à ce composé la formule

\[
\text{CH₂-CH₂-CO-C₃H₆O₃-C₃H₆O₃-CH₂-C₃H₆O₃-CH₂-CH₂} \quad \text{OO}
\]

en supposant que l'élimination se fait comme le dit l'indiquer dans le schéma précédent.

J'ai cherché à préparer les sels de l'acide dibutyrylbutyrique en saturant son anhydride par la potasse et la soude; on obtient des sels incristallisables et très avides d'eau; le composé primitif y était insoluble. Par double décomposition de ces sels avec le chlorure de baryum, on obtient le sel de baryum, cristallisé en fines aiguilles.

W. SPRING ET A. LECRENIER. — ACTION DU CHLORÉ.

Le sol d'argent, obtenu par précipitation, est blanc, floculeux, mais ne tarde pas à noircir complètement. J'ai également cherché à faire l'éther de l'acide dibutyrylbutyrique par l'action de l'alcool sur le composé organo-métallique; je n'ai obtenu jusqu'ici que de l'éther butyrique et un liquide bouillant à 130° dans le vide, présentant une composition voisine de l'éther butyrylbutyrique, dont la formation s'expliquerait aisément. On voit par ce rapide exposé que l'analogie entre la réaction du chlorure d'acétyle et celle du chlorure de butyle est complète. Cette étude sera continuée.

(Laboratoire de M. Friel à la Faculté des sciences.)

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 grasses, 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 SIC dans 1 molécule d'hydrocarbure, ou par — SO₂ 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 éner- gique, 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

(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 (CH₃Cl)₂S jusque (CCl₃)₂S (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 CCl₃ qu’au groupe CC₃, car (CCl₃)₂S peut faire la double décomposition avec 2 molécules de chlore, selon l’équation :

\[(CCl₃)₂S + 2Cl₂ = (CCl₃)Cl₂ + 2SCl₂\]

Il est à prévoir que dans les termes supérieurs de la série des sulfures, l’attaque 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 pourrons 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 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 accompagnent, par 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 débuter par l’enlèvement du soufre suivant l’équation

\[(C₂H₄⁺Cl₂S + 2Cl₂ = (C₂H₄⁺Cl₂Cl₂ + 2SCl₂)\]

et s’achever ensuite selon

\[C₂H₄⁺Cl₂Cl₂ + Cl₂ = C₂H₄Cl₂Cl₂ + HCl \ldots\]

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 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 C₃H₇Cl₃; et, pour le second, la formule C₃H₇Cl₄ (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 propane bichloré dont les points d’ébullition sont compris de 98° à 110°.

NOUV. Sér., t. XLVIII, 1887. — SOC. CHIM.
il en est un homologue et sa formule rationnelle doit être la suivante :

\[ \text{CH}_3\text{CCl}_3 \]

Ce corps est identique à celui qui se forme par l'action du chlore sur l'oxy sulfure de propyle (1) ; il représente le cinquième isomère possible de \( \text{CH}_3\text{CCl}_3 \); les quatre autres seulement sont mentionnés par Beilstein dans la dernière édition de sa « Chimie organique ».

Le second corps, le propane pentachloré \( \text{CH}_3\text{CCl}_5 \) n'a pas pu être étudié ; la quantité de matière qui nous restait après les analyses, ne permettrait plus d'opérer avec certitude.

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

1. \( \text{CH}_3\text{CCl}_2 \), liquide bouillant à 105° ;
2. \( \text{CH}_2\text{CCl}_3 \), liquide ;
3. \( \text{CH}_3\text{CCl}_4 \), solide, facile à purifier en la 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 épaiss miroir d'argent à l'intérieur du tube en verre. C'était donc le chlorure d'isobutyliide. Ce corps a été préparé pour la première fois par M. Économiès, qui a observé le point d'ébullition 103-105°. Résultat concordant.

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

\[ \text{CH}_3\text{CCl}_3 \]

inconnu jusqu'aujourd'hui. En égard à la structure du chaînon carboné de l'isobutyyle, il s'agit de l'isopropylyle-chloroforme.

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

1. \( \text{CH}_3\text{Cl} \)
2. \( \text{CH}_2\text{Cl}_2 \)
3. \( \text{CH}_3\text{Cl}_2 \)
4. \( \text{ClH}_3\text{C} \)
5. \( \text{ClH}_2\text{C} \)
6. \( \text{ClH}_2\text{C} \)

Toutefois le n° 4 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 Wensinger, loc. cit.*

(2) Voir *Bulletins de l'Académie de Belgique* (8), t. 7, p. 32.
MÉMOIRES PRÉSENTÉS À LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

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 CH₂FCl₂ répond à la formule

\[ \text{CH}_3^+\text{CH} = \text{CCl}_3^\text{C}_2\text{Cl}_2, \]

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

\[ \text{CH}_3^+\text{CH} = \text{CO} = \text{CO}_2\text{Ag}, \]

qui se décompose comme tous les acides acetoniquest et donne, outre CO₂, en présence de l'eau et de Ag₂O, du butyrate d'argent.

Il devient probable, d'après ce qui précède, que le CH₃Cl₄ est intermédiaire entre CH₂PCl₂ et CH₂FCl₂, c'est-à-dire qu'il doit être représenté par la formule

\[ \text{CH}_3^+\text{CH} = \text{CH}_2\text{Cl}_2\text{Cl}_2\text{CCl}_2. \]

De même, le no 6, CH₃Cl₂₈, dont nous n'avons pu recueillir une quantité suffisante pour le soumettre à l'action de l'oxyde d'argent, a probablement la structure

\[ \text{CH}_3^+\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_2. \]

Conclusions. — Il résulte de l'ensemble des faits décrits que les groupes hydrocarbonés CH₃⁺⁺ se comportent vis-à-vis du chlore autrement, s'ils se trouvent unis au soufre, que si, combinés à l'hydrogène, ils forment de l'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 (CH₃H), par exemple, donne, avec le chlore, de la trichlorhydride

\[ \text{CHCl}_3\text{CHCl}_2\text{Cl}, \]

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

\[ \text{CH}_2\text{FCl} = \text{CCl}_2. \]

Lorsque, au contraire, les groupes CH₃⁺⁺ 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 saturées.

W. SPRING ET A. LECRENIER. — BISULFURE D'ÉTHYLE. 629

N° 143. — Sur la constitution du bisulfure d'éthyle chloré de Guthrie; par W. SPRING et A. LECRENIER.

Le travail précédent ayant démontré la tendance du chlore à se porter sur les atomes de carbone d'un radical hydrocarboné déjà unis au soufre, il était intéressant de chercher à connaître la structure chimique des dérivés chlorosulfurés qui se forment lors de l'action de l'éthylène, ou de ses homologues, sur le chlorure de soufre.

On se rappelle, en effet, que Guthrie a obtenu, il y a quelques années (1), par cette action, les corps (CH₃HCl)₂S₂ et (CH₃HCl)₂PS₂. Si, à la vérité, la combinaison du chlorure de soufre et de l'éthylène s'exprime aujourd'hui le plus rationnellement de la manière suivante :

\[ 2(\text{CH}_3\text{Cl} = \text{CH}) + \text{Cl}_2 = \text{CH}_2\text{Cl} = \text{CH}_2\text{Cl} = \text{Cl}_2\text{Cl}_2\text{PS}_2\text{Cl}_2. \]

la possibilité d'un changement de structure pendant la réaction ne devait pas être exclue à priori.

La tendance du soufre et du chlore à se grouper autour du même atome de carbone d'un radical hydrocarboné, voire à se substituer, soulevait la question de savoir si l'on ne se trouverait pas ici en présence d'un de ces cas de changement de position des atomes dans la molécule, dont la chimie a déjà enregistré de nombreux exemples.

Pour résoudre le problème, nous avons oxydé, à l'aide de l'acide azotique, le produit (CH₃HCl)₂PS₂ purifié, de la réaction de Guthrie.

L'acide formé, à la suite de cette oxydation, a été neutralisé par le carbonate de plomb. Le sel obtenu, cristallisé en longues aiguilles, a pour formule :

\[ (\text{CH}_2\text{ClSO})_2\text{Ph}. \]

En effet, on a trouvé :

<table>
<thead>
<tr>
<th>Substance</th>
<th>Poids</th>
<th>Poids théorique</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>C</td>
<td>10.35</td>
<td>10.15</td>
</tr>
<tr>
<td>H</td>
<td>3.71</td>
<td>3.69</td>
</tr>
<tr>
<td>Cl</td>
<td>16.61</td>
<td>15.77</td>
</tr>
<tr>
<td>Ph</td>
<td>45.25</td>
<td>45.51</td>
</tr>
<tr>
<td>S et O</td>
<td>32.58</td>
<td>32.88</td>
</tr>
<tr>
<td><strong>Total</strong></td>
<td>100.00</td>
<td>100.00</td>
</tr>
</tbody>
</table>

Ce résultat acquis, on a chauffé le sel de plomb avec une solution d'ammoniaque dans l'eau, à 110°, pendant quatre heures. Le (1) Annalen der Chemie, t. 140, p. 91 et t. 141, p. 108.