

## DEUXIÈME COMMUNICATION.

---

Dans la communication préliminaire que l'Académie a bien voulu accueillir l'année dernière, nous avons mis en parallèle les conceptions de Kékulé et de Kolbe sur la constitution des corps composés, et nous nous sommes proposé de vérifier s'il est possible, partant des idées généralement admises aujourd'hui en chimie, de reconnaître, par des méthodes purement expérimentales, laquelle de ces deux conceptions doit être préférée, c'est-à-dire de savoir s'il faut assimiler une combinaison chimique à un *organisme* ou à un simple *assemblage d'atomes*.

Nous avons l'honneur de faire connaître aujourd'hui à l'Académie les résultats de nos recherches ultérieures.

Nous avons étudié, jusqu'à présent, l'action du chlore sur l'acide éthylsulfonique, sur la diéthylsulfone et sur l'oxysulfure d'éthyle. Nous nous sommes assurés que le remplacement d'un atome d'hydrogène de l'éthane,  $C^2H^6$ , par un groupe sulfone, —  $SO^3H$ , modifiait profondément la faculté des atomes d'hydrogène restants, de se

laisser remplacer par du chlore; cette influence a paru s'étendre à toute la molécule d'acide éthylsulfonique. Le chlore agissant isolément, sans l'aide d'aucun autre élément, n'enlève aucun atome d'hydrogène de cet acide pour s'y substituer et former ainsi un acide chloréthylsulfonique. Si l'on introduit, d'autre part, dans la molécule d'acide éthylsulfonique, du chlore en remplacement de l'hydrogène, par l'emploi du chlorure d'iode au lieu de chlore libre, on observe tout au plus la formation d'un *acide bichloré*. En forçant l'entrée d'un plus grand nombre d'atomes de chlore dans la molécule, le groupe sulfonique se détache et l'on obtient de l'acide chlorosulfurique,  $\text{ClSO}^3\text{H}$ , et des dérivés plus ou moins chlorés de l'éthane.

La diéthylsulfone,  $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{SO}^2$ , a donné des résultats semblables : l'existence du groupe  $\text{SO}^2$  dans la diéthylsulfone est incompatible avec la présence de plus de deux atomes de chlore dans une molécule.

Enfin, l'oxysulfure d'éthyle,  $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{SO}$ , a mis aussi en évidence le pouvoir du chlore de détacher les groupes  $\text{C}^2\text{H}^5$  de cette combinaison plutôt que de se substituer à leur hydrogène.

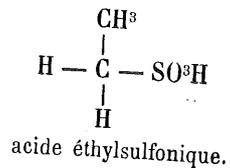
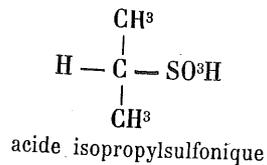
Nous avons appliqué maintenant la réaction du chlore aux dérivés sulfoniques normaux du propane, c'est-à-dire aux corps répondant aux formules suivantes :

- 1°  $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{SO}^3\text{H}$  ;
- 2°  $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{SO}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3$  ;
- 3°  $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{SO}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3$ .

La chaîne carbonée de ces corps est plus longue que celle des dérivés de l'éthane; il est donc probable que certains atomes d'hydrogène ne se trouvent pas dans les mêmes conditions que leurs correspondants de l'éthane par rapport aux groupes  $\text{SO}^3\text{H}$ ,  $\text{SO}^2$  et  $\text{SO}$ . Si le chlore se substitue à ceux-ci, on peut conclure de là que l'influence des groupes sulfoniques sur une molécule carbonée ne dépasse pas la sphère du deuxième atome de carbone.

Les combinaisons dérivant de l'isopropyle ne renferment pas d'atome de carbone plus éloigné du groupe sulfone que les combi-

naisons éthyliques; les formules suivantes rendent la chose évidente :



On ne trouve pas dans ces corps le degré immédiatement supérieur aux dérivés de l'éthane, du moins pour la question qui nous occupe. Cette considération nous a déterminés à ne pas étudier ces combinaisons pour le moment.

Voici les résultats de nos expériences actuelles :

1° *Action du chlore sur l'acide orthopropylsulfonique.*

L'acide orthopropylsulfonique (\*) a résisté à l'action directe du chlore, quelles qu'aient été les conditions physiques dans lesquelles nous nous sommes placés. Aucun des sept atomes d'hydrogène du groupe C<sup>5</sup>H<sup>7</sup> ne cède sa place au chlore. Cet acide se comporte donc comme l'acide éthylsulfonique vis-à-vis du chlore. Nous pouvons déjà conclure de là que l'influence du groupe SO<sup>3</sup>H s'étend à toute la chaîne des atomes de carbone.

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

Nous avons employé le trichlorure d'iode en quantités différentes relativement à l'acide sulfonique : nous l'avons d'abord fait réagir en proportion telle qu'un seul atome d'hydrogène de l'acide sulfonique pût être remplacé par du chlore; ensuite, dans une autre série d'opérations, nous l'avons employé en quantité suffisante pour amener le remplacement de tous les atomes d'hydrogène par du chlore.

Dans le premier cas, nous avons chauffé dans des tubes scellés,

(\*) Cet acide, comme le mercaptan propylique d'où il dérive, le sulfure d'orthopropyle et l'oxysulfure de propyle sont des corps peu ou point connus aujourd'hui. L'un de nous donnera prochainement une note sur la préparation de ces corps et sur leurs principales propriétés.

pendant neuf heures, à la température de 150°-160°, les quantités voulues de trichlorure d'iode et d'acide orthopropylsulfonique. Au bout de ce temps, la matière enfermée dans les tubes ne changeait plus d'aspect; elle se composait de cristaux d'iode baignés dans un liquide épais, brun. La réaction était terminée.

Il se dégage des tubes beaucoup d'acide chlorhydrique quand on les ouvre. Le liquide brun épais a été versé dans de l'eau; il s'y dissout presque entièrement et l'on peut enlever commodément près de la totalité des cristaux d'iode. La partie non soluble dans l'eau est colorée en brun foncé par l'iode qu'elle a dissous. Elle a été traitée par une solution très étendue d'hydroxyde de potassium pour la débarrasser de l'iode. Elle présente alors une odeur térébenthineuse. Sa destruction par la chaux, au rouge, a montré qu'elle était composée exclusivement de carbone, d'hydrogène et de chlore; elle est donc, sans doute, un dérivé chloré du propane.

D'autre part, la solution aqueuse a été chauffée au bain-marie pour chasser à la fois l'eau et l'iode qu'elle renfermait encore; enfin l'évaporation a été achevée dans le vide à la température de 100°. On parvient, de la sorte, à éliminer l'acide chlorhydrique que la matière tient en dissolution et la presque totalité de l'eau et de l'iode qui l'accompagnent.

Le résidu est une masse cristalline, légèrement jaunâtre, présentant encore une faible odeur d'iode.

Une partie de cette matière a été soumise à une cristallisation nouvelle sous un exsiccateur. Nous avons obtenu de grandes lames transparentes occupant tout le cristalliseur.

Une autre partie a été neutralisée par de l'hydroxyde de baryum renfermant un peu d'hydroxyde de sodium. Il se forme une notable quantité de sulfate de baryum. La solution filtrée, claire, a été évaporée, et le sel de baryum, après avoir été lavé à l'éther pour lui enlever les dernières traces d'iode, a été dissous de nouveau dans l'eau et décoloré complètement à l'aide du noir animal. Il a été précipité ensuite, à différentes reprises, par de l'alcool absolu; on l'obtient ainsi sous forme de paillettes nacrées. Enfin on l'a fait cristalliser de sa solution dans l'eau. L'analyse a révélé que les cristaux étaient une combinaison moléculaire formée d'une molécule d'orthopropylsulfonate de baryum *monochloré* pour trois molécules du même sel non chloré.

En effet :

pour  $(C^3H^6ClSO^3)^2 Ba, 3(C^3H^7SO^3)^2 Ba$

	Trouvé.	Calculé.
C . . . . .	17.77	17.98
H . . . . .	3.38	3.37
Ba . . . . .	33.38	34.22
S . . . . .	16.59	15.99
Cl . . . . .	4.52	4.43
O . . . . .	—	24.01
		<hr/> 100.00

L'alcool qui avait servi à précipiter ce sel retenait en solution un autre sel cristallisant d'une façon remarquable. Soluble dans l'alcool absolu bouillant, il se prend instantanément, par le refroidissement, en une masse de cristaux filiformes ressemblant à l'ouate; puis, quand la cristallisation est achevée et le liquide complètement refroidi, la substance a exactement l'aspect de l'empois d'amidon. A l loupe, on y reconnaît aisément un feutrage d'aiguilles très fines. Ce sel a été soumis à trois cristallisations de l'alcool absolu. L'analyse a montré que nous avons affaire à un sel de sodium résultant de l'union de trois molécules de sulfonate non chloré, d'une molécule de sulfonate chloré, d'une molécule de propionate de sodium et de trois molécules d'eau de cristallisation.

La présence du propionate de sodium a été vérifiée directement en traitant une solution concentrée de ce sel par du nitrate d'argent; il se précipite du propionate d'argent caractéristique.

Voici d'ailleurs les résultats de l'analyse quantitative :

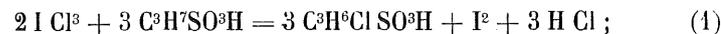
pour  $3C^3H^7SO^3Na, C^3H^6ClSO^3Na + C^3H^5O^2Na, 3 H^2O.$

	Trouvé.	Calculé.
C . . . . .	23.94	23.42
H . . . . .	4.93	4.94
Na . . . . .	15.08	14.96
Cl . . . . .	5.29	4.62
S . . . . .	16.31	16.65
O . . . . .	35.03 (diff.)	35.41
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00

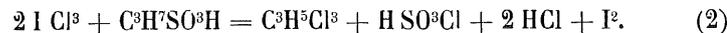
On voit que ce sel de sodium dérive, comme le sel de baryum, d'un assemblage de trois molécules d'acide sulfonique non chloré et d'une seule d'acide sulfonique chloré; ce rapport de 3 à 1 se maintient et paraît être indépendant de la nature du métal qui entre dans la composition du sel.

Le propionate de sodium est le résultat de l'action de l'hydroxyde de sodium sur un dérivé trichloré du propane formé pendant la réaction du trichlorure d'iode sur l'acide propylsulfonique. Nous reviendrons sur ce point. Nous avons pu isoler ce trichlorure à la suite d'une réaction que nous ferons connaître plus loin, et nous avons pu le transformer facilement en acide propionique.

En résumé, le trichlorure d'iode ne réagit pas avec l'acide orthopropylsulfonique d'une façon simple, du moins dans les conditions où nous avons opéré. La réaction ne s'établit pas nettement entre deux molécules de trichlorure et trois molécules d'acide sulfonique, suivant



une partie du trichlorure d'iode donne immédiatement, avec la proportion nécessaire d'acide propylsulfonique, du propane trichloré,  $C^3H^5Cl^3$ , de l'acide chlorosulfurique, de l'acide chlorhydrique et de l'iode. L'équation suivante montre les quantités relatives de matières exigées par cette réaction :



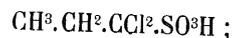
On voit qu'en employant le trichlorure d'iode et l'acide sulfonique dans les proportions voulues par l'équation (1), une certaine quantité d'acide sulfonique ne peut participer à la réaction.

Si l'on remarque que l'analyse a révélé, dans les sels de baryum et de sodium, l'existence de trois molécules d'acide sulfonique non chloré, pour une molécule d'acide chloré, on est conduit à écrire l'équation chimique suivante; elle exprime probablement la réalité des faits :



Ce qui précède montre que l'existence d'un acide orthopropyl-

sulfonique chloré est possible. Quand ce corps est formé, le trichlorure d'iode le transformé en dérivé bichloré :



à ce moment, le groupe sulfone est expulsé avec facilité par l'action ultérieure du chlore. L'absence de corps bichlorés parmi les produits de la réaction entraîne cette conclusion. En un mot, l'existence d'un groupe sulfonique est incompatible avec la présence de deux ou de plus de deux atomes de chlore dans une molécule d'acide orthopropylsulfonique. Nous retrouvons ici un fait que nous avons déjà constaté dans notre premier travail.

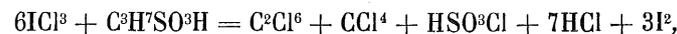
Passons maintenant au second cas, c'est-à-dire au cas où la quantité de chlorure d'iode est suffisante pour amener le remplacement complet de l'hydrogène de l'acide sulfonique par du chlore.

Le résultat de l'expérience est à prévoir. En effet, si le trichlorure d'iode réagit d'abord avec l'acide sulfonique suivant les équations précédentes, (1) et (2), il doit se former du propane trichloré qui subira à son tour l'action chlorurante du chlorure d'iode non consommé.

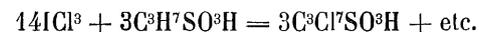
M. F. Krafft a montré, en 1876 (\*), que le propane lui-même,  $\text{C}^3\text{H}^8$ , chauffé à une température assez élevée avec une quantité suffisante de trichlorure d'iode, donne exactement une molécule d'éthane hexachloré,  $\text{C}^2\text{Cl}^6$ , une molécule de méthane tétrachloré,  $\text{CCl}^4$ , et huit molécules d'acide chlorhydrique. On doit donc s'attendre à la formation d'hexa- et de tétrachlorure de carbone aux dépens du groupe  $\text{C}^5\text{H}^7$  de l'acide propylsulfonique. L'expérience a montré qu'il en est bien ainsi.

La réaction demande, toutefois, beaucoup de temps pour s'accomplir. Il a fallu chauffer les tubes scellés renfermant les corps qui devaient réagir, pendant trois jours à la température de  $170^\circ$ . Les tubes ne renferment alors que de l'acide chlorhydrique, des cristaux volumineux d'iode, de petits cristaux incolores de  $\text{C}^2\text{Cl}^6$ , un liquide, mélange de  $\text{CCl}^4$  et de  $\text{HSO}^3\text{Cl}$ , ainsi qu'une petite quantité d'acide propylsulfonique non décomposé. La quantité de chlorure d'iode

employée avait été un peu trop faible pour donner la réaction



puisqu'on avait pesé les réactifs suivants :



En n'élevant pas la température si haut, ou bien en ne soumettant le mélange de trichlorure d'iode et d'acide sulfonique à l'action de la chaleur que pendant un jour ou deux, les résultats sont différents. Il se produit, en grande quantité, de l'acide orthopropylsulfonique monochloré à côté d'une quantité plus faible de propane plus ou moins chloré et d'acide chlorosulfurique. En effet, le sel de baryum obtenu en traitant le produit renfermé dans les tubes scellés par du carbonate de baryum répond à la formule



	Trouvé.	Calculé.
C . . . . .	16.98	16.88
H . . . . .	2.82	3.27
S . . . . .	15.08	15.00
Ba . . . . .	32.30	32.03
Cl . . . . .	8.06	8.32
O . . . . .	24.76 (diff.)	24.50
	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>

Ce sel forme, avec la plus grande facilité, des combinaisons moléculaires avec le chlorure et l'iodure de baryum. Nous en avons obtenu plusieurs, mais nous n'avons pu les analyser exactement par suite du manque de matière.

### 3<sup>o</sup> Action du chlore sur l'oxysulfure d'orthopropyle.

Notre but ayant été de comparer l'oxysulfure d'orthopropyle et l'oxysulfure d'éthyle dans leur réaction avec le chlore, nous avons fait réagir le chlore avec l'oxysulfure dissous dans l'eau ; l'oxysulfure

(\*) *Jahresbericht für reine Chemie* von Staedel, t. III, 1876, p. 101.

d'éthyle nous avait donné, dans ces conditions, les résultats les plus significatifs.

La solution d'oxysulfure d'orthopropyle absorbe une grande quantité de chlore et s'échauffe fortement. Le liquide se divise bientôt en deux couches. La couche supérieure est insoluble dans l'eau, mais à mesure que le chlore est absorbé, le rapport des densités des deux couches change et la couche insoluble finit par gagner le fond.

Le liquide insoluble dans l'eau a été soumis à la distillation fractionnée dans le vide; on a pu en extraire, parmi les produits bouillant le plus bas, un liquide incolore dont le point d'ébullition se trouvait à 40° environ, puis une assez grande quantité d'un liquide incolore, à odeur piquante, bouillant, dans le vide, entre 77° et 78°; enfin, il est resté une petite quantité d'un produit gélatineux. Ce dernier a été purifié par des cristallisations répétées de sa solution dans l'éther. Il se transforme en une substance blanche, d'aspect butyreux et fusible à la chaleur de la main; c'est de la diorthopropylsulfone, comme l'a démontré l'analyse suivante :

	pour (C <sup>3</sup> H <sup>7</sup> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> .	
	Trouvé.	Calculé.
C. . . . .	47.85	48.00
H. . . . .	9.33	9.33
S. . . . .	—	21.33
O. . . . .	—	21.34
		400.00

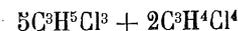
Le point de fusion de ce corps est à 29°-30°. Son isomère, la diisopropylsulfone, fond à 36°. (Beekman.)

La formation de cette diorthopropylsulfone prouve que le chlore, en présence de l'eau, oxyde une partie de l'oxysulfure de propyle sans le transformer en dérivé chloré; en d'autres termes, la diéthylsulfone, une fois formée, résiste à l'action du chlore. Nous avons observé le même fait lors de nos expériences sur la diéthylsulfone.

Le liquide bouillant dans le vide à la température de 40° est composé exclusivement de carbone, d'hydrogène et de chlore. Un dosage du chlore a donné 74.49 %.

Le propane trichloré, C<sup>3</sup>H<sup>5</sup>Cl<sub>3</sub>, renfermant 72.15 % de chlore, et

le propane tétrachloré, C<sup>3</sup>H<sup>4</sup>Cl<sub>4</sub>, 78 %, le corps analysé est très probablement un mélange de ces dérivés chlorés. Le mélange exprimé par



conduit à une teneur en chlore de 74.50 %, ce qui s'accorde assez bien avec ce que nous avons trouvé. D'ailleurs notre substance bout à 145° sous la pression ordinaire, tandis que C<sup>3</sup>H<sup>5</sup>Cl<sub>3</sub> bout à 150° — 160°.

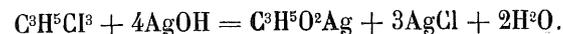
Nous avons chauffé ce dérivé chloré du propane avec un excès d'oxyde d'argent et d'eau, dans un matras scellé, à la température de 100°.

La réaction est complète au bout de quelques heures. On obtient, à côté du chlorure d'argent, du propionate du même métal, en paillettes cristallines.

Cette réaction montre que ce dérivé chloré du propane se comporte comme un homologue supérieur du chloroforme. Celui-ci, en effet, chauffé avec une base, donne facilement un chlorure et un formiate, suivant



et, dans le cas qui nous occupe, on a



On entrevoit que la réaction caractéristique du chloroforme pourrait bien être le propre de toute une série homologue de dérivés chlorés. La solution de cette question incidente nous éloigne de notre sujet, mais l'un de nous est occupé de son étude pour le moment; il aura l'honneur de faire connaître à l'Académie les résultats de ses recherches. Aujourd'hui, nous nous bornerons à faire-remarquer que cette réaction montre comment le propionate de sodium, dont il a été question plus haut, a pris naissance; elle montre aussi que le dérivé chloré du propane formé à côté de l'acide orthopropylsulfonique monochloré devait être du propane trichloré.

Passons à l'examen du liquide bouillant à 77°-78°. Il se dissout en partie dans une solution d'hydroxyde de baryum en donnant du chlorure de baryum et un sel de baryum organique. Ceci montre qu'il

renferme un chlorure d'acide. Le résidu insoluble ne présente plus d'odeur piquante; il jouit de toutes les propriétés de la portion qui a distillé dans le vide à la température de 40°; il est par conséquent identique à ce corps.

Le liquide tenant en solution le produit de la réaction de l'hydroxyde de baryum a été évaporé et traité par de l'alcool absolu. Il se précipite un sel de baryum, en paillettes cristallines, de composition très compliquée. Pour éliminer le chlorure de baryum qu'il retient opiniâtrément, on l'a traité par un excès d'oxyde d'argent. Le chlorure d'argent formé a été éliminé par filtration et le sel d'argent qui s'était produit a été transformé de nouveau en sel de baryum. Celui-ci ne renfermait plus une trace de chlore à l'état de chlorure. On a achevé la purification de ce sel par plusieurs précipitations et lavages au moyen d'alcool absolu.

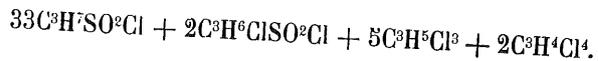
Ce sel est une combinaison moléculaire formée d'une grande quantité de propylsulfonate de baryum avec un peu de propylsulfonate de baryum monochloré, comme le montrent les résultats de l'analyse:

pour  $33(C^3H^7SO)^2Ba + 2(C^3H^6ClSO)^2Ba$

	Trouvé.	Calculé.
C . . . . .	18.62	18.61
H . . . . .	3.72	3.59
S . . . . .	16.75	16.54
Cl . . . . .	1.03	1.04
Ba . . . . .	35.25	35.40
O . . . . .	24.63 (diff.)	24.83
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00

Le liquide bouillant dans le vide à 77°-78° est donc un mélange de propane tri- et tétrachloré, de chlorure de l'acide orthopropylsulfonique et d'une petite quantité du même chlorure chloré.

Pour contrôler ce résultat, nous avons analysé le mélange lui-même. Les nombres auxquels nous sommes arrivés concordent très exactement avec la formule



Les deux premiers termes ne sont autre chose que le chlorure de

l'acide qui a donné le sel de baryum précédent, et les deux derniers termes représentent le mélange des propane chlorés bouillant à 40° dans le vide.

Voici, en effet, les documents de l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
C . . . . .	24.53	24.55
H . . . . .	4.52	4.48
S . . . . .	18.14	18.16
Cl . . . . .	34.50	34.59
O . . . . .	18.31 (diff.)	18.20
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00

Nous arrivons maintenant à l'examen de la couche supérieure qui s'était formée pendant l'action du chlore sur l'oxysulfure de propyle dissous dans l'eau.

Le liquide a été soumis à la distillation. Le distillat, formé en grande partie d'eau et d'acide chlorhydrique, renferme aussi de l'acide propionique. On s'en est assuré en préparant le sel de baryum. Celui-ci, quoique mélangé d'un peu de chlorure de baryum, a pu être caractérisé très nettement; en effet, l'analyse a donné

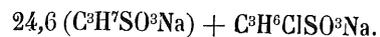
Cl . . . . .	2.57 %
Ba . . . . .	49.46 %

d'où la composition du mélange

Propionate de baryum . . . . .	92.73
Chlorure . . . . .	6.94
	<hr/> 99.67 au lieu de 100.

Le résidu de la distillation a été traité par du carbonate de sodium. On obtient ainsi un sel organique soluble dans l'alcool absolu bouillant, mais insoluble à froid; cette circonstance permet de le purifier par des précipitations et des lavages successifs et de le débarrasser complètement du chlorure de sodium qui l'accompagne dans le principe. On a encore affaire à une combinaison moléculaire,

très compliquée, de sulfonate chloré et de sulfonate non chloré, dont la représentation la plus simple est donnée par

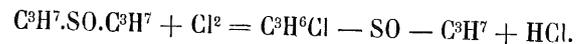


En effet :

	On trouve : et l'on calcule :	
C . . . . .	24.37	24.43
H . . . . .	4.77	4.72
Na. . . . .	15.60	15.61
S . . . . .	21.71	21.72
Cl. . . . .	0.94	0.96
O . . . . .	32.61 (diff.)	32.56
	<hr/>	<hr/>
	100.00	100.00

Il résulte de ce qui précède que le chlore, en présence de l'eau, oxyde une partie de l'oxysulfure d'orthopropyle à l'état de diorthopropylsulfone, et qu'il en transforme une autre, plus grande, en chlorure d'acide orthopropylsulfonique; enfin, une certaine quantité de ce dernier renferme du chlore dans le groupe carboné. Les groupes  $C^3H^7$ , enlevés à l'oxysulfure pendant la réaction du chlore, sont transformés en propane trichloré et en propane tétrachloré.

L'ensemble des faits recueillis jusqu'aujourd'hui prouve, pensons-nous, que le chlorure d'acide chloré, dont il vient d'être question, se forme avant que l'oxydation ait transformé le groupe SO en groupe  $SO^3$ . En effet, ni l'acide sulfonique  $C^3H^7SO^3H$ , ni le sulfone  $(C^3H^7)^2SO^2$ , ni le chlorure  $C^3H^7SO^2Cl$  ne subissent l'action directe du chlore. On doit admettre que celle-ci se produit sur l'oxysulfure lui-même suivant



Ensuite, cet oxysulfure monochloré se transforme ultérieurement en chlorure sulfonique monochloré



Nous n'avons pu rien observer de semblable lorsque nous avons fait réagir le chlore avec une solution d'oxysulfure d'éthyle dans l'eau ;

il ne s'est produit alors aucun dérivé chloré du chlorure de l'acide éthylsulfonique.

Il est par conséquent très probable que dans l'oxysulfure d'éthyle, l'action *préservatrice* du groupe SO, si l'on peut s'exprimer ainsi, s'étend à toute la molécule et empêche complètement le remplacement de l'un ou l'autre atome d'hydrogène par du chlore, tandis que dans l'oxysulfure de propyle, cette action préservatrice n'est pas aussi complète : un atome d'hydrogène au moins cède sa place à du chlore.

On entrevoit que l'oxysulfure de butyle normal conduira probablement à des résultats mieux accusés encore; la chaîne carbonée de l'oxysulfure de butyle est plus longue, en effet, et peut sortir davantage de la sphère du groupe SO. Nous ne préjugerons rien cependant, le problème qui nous occupe devant recevoir une solution par l'expérience seulement.

Avant de terminer, nous désirons encore appeler l'attention sur un point important pour notre problème.

Nous avons supposé, implicitement, jusqu'à présent, que les molécules d'éthane  $C^2H^6$  et de propane  $C^3H^8$  opposent la même résistance au chlore, ou, ce qui revient au même, donnent des dérivés chlorés avec une égale facilité. Tout notre raisonnement, pendant le cours de ce travail, s'est appuyé sur cette hypothèse; il est inutile de le montrer davantage. Or, il est clair que si le propane résistait mieux que l'éthane à l'action du chlore, toutes choses égales d'ailleurs, nos conclusions devraient être modifiées. Il importe donc de lever tout doute au sujet de cette hypothèse et de déterminer, autant que possible, si les hydrocarbures saturés offrent, ou non, la même résistance au chlore dans des conditions physiques et chimiques égales. Dans le cas où cette résistance serait inégale, il y aurait lieu de l'exprimer par des nombres.

Nous espérons pouvoir présenter à l'Académie, d'ici peu de temps, le résultat de nos recherches dans cette direction nouvelle.