

N° 11. — De l'action du chlore sur les combinaisons sulfoniques et les oxysulfures heptyliques (1); par W. SPRING et C. WINS-SINGER.

Nous avons entrepris l'étude, depuis quelques années déjà, de l'action du chlore sur les combinaisons sulfoniques et les oxysul-

(1) Résumé d'un travail inséré dans le *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. **16**, n° 12; 1887.

fures des radicaux alcooliques. Notre but était de vérifier par l'expérience certaines conséquences de la théorie de l'enchaînement des atomes.

Nous nous étions proposé de nous assurer surtout si les molécules des corps organiques se comportaient, dans les réactions chimiques, comme de simples *assemblages d'atomes* (théorie de Kekulé), ou si, plutôt, elles étaient assimilables à des *organismes* (théorie de Kolbe), c'est-à-dire si alors toutes leurs parties participaient du caractère commun de l'ensemble.

Dans un article dont la Société chimique a bien voulu ordonner l'insertion dans son bulletin (1), nous avons exposé le plan général de notre travail. Nous pouvons, en conséquence, nous dispenser de revenir sur ce point aujourd'hui; mais nous pensons utile de rappeler en peu de mots les résultats généraux obtenus dans nos travaux précédents.

D'après nos recherches, qui ont porté, jusqu'à présent, sur des corps renfermant 2, 3 et 5 atomes de carbone (2), ni la théorie de Kekulé ni celle de Kolbe ne sont en état de rendre compte des faits d'une manière satisfaisante. En effet, nos conclusions précédentes peuvent se résumer comme il suit :

1° La faculté de substitution du chlore à l'hydrogène d'une chaîne carbonée, dont l'extrémité est unie à un groupe sulfoné, semble une fonction de la longueur de cette chaîne, en ce sens que la substitution est d'autant plus facile que la chaîne est plus longue ;

2° Lorsque la substitution est possible, elle ne peut être que partielle : si le nombre des atomes de chlore substitués à l'hydrogène atteint une certaine limite dépendant de la longueur de la chaîne, l'union du groupe sulfoné est rompue ;

3° Si l'on provoque une chloruration à outrance, le chlore s'accumule principalement sur l'atome de carbone uni au groupe sulfoné, de sorte qu'au moment de la rupture cet atome de carbone se trouve uni à trois atomes de chlore.

On voit où git la difficulté. La substitution de l'hydrogène de la molécule organique par le chlore n'a pas lieu dans la région où, suivant la théorie de Kekulé, elle devrait se produire, c'est-à-dire loin des groupes sulfonés, mais bien dans le voisinage immédiat de ceux-ci. En outre, le caractère générique des combinaisons sulfonées (théorie de Kolbe) devrait apparaître dans chaque espèce,

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 1884, t. 41, p. 301.

(2) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. 2, n^o 12, 1881; t. 4, n^o 8, 1882; t. 7, n^o 1, 1884.

tandis qu'en réalité il fait défaut dans les molécules dont le nombre d'atomes de carbone est un peu élevé.

En présence de ces faits, il nous a paru nécessaire de vérifier si les trois lois énoncées plus haut s'appliquent aussi à des homologues d'un degré plus élevé.

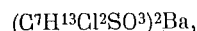
A cet effet, nous avons soumis à l'action du chlore les dérivés sulfonés de l'alcool heptylique normal (1).

RÉSULTATS. — 1° *Action du chlore sur l'alcool heptylsulfonique normal.* — A la lumière diffuse la réaction est nulle. Au soleil, au contraire, elle est relativement aisée. Il est utile de rappeler, à fin de comparaison, que, pour les homologues inférieurs, la réaction n'avait pas lieu, même au soleil, si ce n'est avec l'acide amylosulfonique; elle était cependant alors très difficile.

Après sept à huit heures d'action, on a divisé le produit en deux parties: l'une d'elles a été soumise à l'action du chlore à refus; l'autre a été analysée.

On n'a pas trouvé trace d'acide sulfurique libre: ceci prouve que le groupe SO^3H ne s'est pas détaché par l'action du chlore.

On a préparé un sel de baryum; il répondait à la formule:



En effet, on a trouvé:

Ba.....	21.74	au lieu de	21.64
Cl.....	21.76	—	22.43
S.....	9.72	—	10.11
C.....	26.67	—	26.54
H.....	4.54	—	4.10
O.....	15.57 (diff.)	—	15.16
	<u>100.00</u>		<u>99.98</u>

Comme on n'a pas trouvé d'acide *non chloré*, on conclut que la réaction conduit, après sept à huit heures, à de l'acide heptylsulfonique *bichloré*.

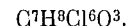
La partie soumise à l'action du chlore à *refus* a donné un sel de baryum différent du précédent; c'est un sulfonate *trichloré*, comme l'analyse l'a démontré.

L'acide heptylsulfonique trichloré se décompose facilement par l'action de l'eau bouillante; il donne de l'acide sulfurique et un dérivé chloré heptylique.

(1) La préparation et les propriétés principales de ces corps se trouvent décrites par C. Winssinger dans les *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. 14, n^o 12.

On a traité aussi l'acide heptylsulfonique par le trichlorure d'iode. La réaction se fait en tubes scellés à 167-170°.

On obtient un produit insoluble dans l'eau et un produit soluble: le premier, traité par une solution de sulfite acide de sodium pour dissoudre l'iode devenu libre, fournit un corps huileux répondant à la formule:

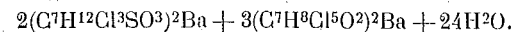


En effet, on trouve:

C.....	23.89	au lieu de	23.79
H.....	2.30	—	2.26
Cl.....	61.40	—	60.30
O.....	12.41 (diff.)	—	13.59
	<u>100.00</u>		<u>99.94</u>

Ce corps qui, d'après sa réaction avec la potasse, peut être considéré comme un acide oxyheptylique *hexachloré*, doit très probablement sa formation à l'action de l'eau sur un dérivé polychloré $\text{C}^7\text{H}^7\text{Cl}^9$ produit par l'action du trichlorure d'iode sur l'acide heptylsulfonique; tandis que le groupe sulfonique SO^3H se trouvait détaché de la molécule.

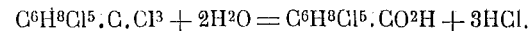
La partie soluble dans l'eau provenant de la réaction du trichlorure d'iode est formée de deux acides: l'un, l'acide heptylsulfonique *trichloré*, identique à celui qui est mentionné plus haut, et l'autre, l'acide heptylique (ou *œnanthique*) pentachloré $\text{C}^7\text{H}^9\text{Cl}^5\text{O}^2$. Ces acides jouissent de la propriété de cristalliser ensemble, avec de l'eau de cristallisation, pour former une molécule répondant à la formule:



En effet, on trouve:

Ba.....	16.53	au lieu de	16.88
Cl.....	35.44	—	36.76
S.....	3.24	—	3.15
C.....	20.90	—	20.71
H + O.....	23.89 (diff.)	—	22.46
	<u>100.00</u>		<u>99.96</u>

La présence de l'acide *œnanthique chloré* permet de conclure à l'existence préalable d'un homologue du chloroforme, de formule $\text{C}^6\text{H}^8\text{Cl}^5\text{CCl}^3$, que l'eau aura décomposé suivant l'équation:



En somme, l'acide heptylsulfonique donne des dérivés chlorés

plus facilement que ses homologues inférieurs. Ceux-ci sont stables tant que la molécule ne contient pas plus de 3 atomes de chlore; on peut alors isoler ces acides. Mais si le degré de chloruration est plus prononcé, l'acide heptylique se décompose, surtout au contact de l'eau, pour donner des produits analogues à ceux que l'on a observés avec les homologues inférieurs.

2° *Action du chlore sur l'oxysulfure d'heptyle.* — L'oxysulfure d'heptyle est traité par le chlore en présence de l'eau. Après réaction, on sépare du liquide aqueux une couche huileuse très dense.

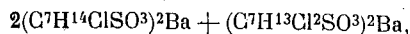
Cette substance ne peut être distillée sans décomposition, même dans le vide. On la traite par la soude, qui en dissout les deux tiers environ. Le résidu insoluble dans la soude a été fractionné; on a pu isoler de l'heptane trichloré et de l'heptane tétrachloré. Le résultat a été contrôlé par l'analyse.

Pour découvrir la structure de ces corps, on les a fait réagir avec de l'oxyde d'argent et de l'eau à 155-162° pendant trois heures et demie. On a obtenu un miroir d'argent épais, de l'œnanthate d'argent, de l'aldéhyde œnanthique et une quantité non négligeable d'œnanthate d'heptyle.

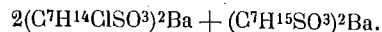
Il semble donc que, dans les heptanes chlorés obtenus, les atomes de chlore ne se sont pas tous groupés vers l'extrémité de la chaîne carbonée qui portait le groupe —SO—; sinon on eût obtenu, comme nous l'avons montré dans nos travaux précédents, exclusivement de l'acide œnanthique.

Nous ferons encore remarquer que les heptanes chlorés résistent incomparablement mieux à l'action des bases, que les dérivés correspondants du propane et de l'hydrure d'amyle, qui fournissent très facilement des sels.

Passons à l'examen de la dissolution sodique. On transforme les composés du sodium en sels de baryum, les premiers fournissant des cristaux confus. On isole, par cristallisation, deux sels: l'un répond à la formule



et l'autre à



Ces sels proviennent de l'action de la soude sur les chlorures acides formés primitivement par l'action du chlore sur l'oxysulfure d'heptyle.

On conclut de là que le chlore divise la molécule d'oxysulfure à l'endroit de l'attache —SO: le groupe $\text{C}^7\text{H}^{15}\text{Cl}$ subit séparément

l'action du chlore; tandis que le groupe $\text{C}^7\text{H}^{15}\text{SO}$ — devient $\text{C}^7\text{H}^{15}\text{SO}_2\text{Cl}$, en présence de Cl_2 et H_2O , et donne, à son tour, des produits de substitution.

Les deux groupes C^7H^{15} ne se comportent pas de la même manière vis-à-vis du chlore. Le premier absorbe 3 à 4 atomes de chlore; l'autre, 1 seulement, ou tout au plus 2. Il résulte de là que la division de la molécule d'oxysulfure doit être postérieure à la pénétration du chlore dans les groupes heptyles, ou tout au moins dans celui qui devient *chlorure acide*.

Signalons encore que, dans le cas présent, il ne s'est pas formé de sulfone ($\text{C}^7\text{H}^{15}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}^7\text{H}^{15}$) par l'action du chlore sur l'oxysulfure, ce qui avait lieu pour les homologues inférieurs. C'est probablement parce que les composés heptyliques sont plus attaquables par le chlore, car la formation de la sulfone n'est possible que si la phase d'oxydation précède celle de chloruration, et nous venons de dire que c'est l'inverse qui semble avoir lieu.

En résumé, les trois lois auxquelles paraît soumise l'action du chlore sur les combinaisons sulfonées trouvent une confirmation complète dans les faits nouveaux observés au cours de ce travail.

Le chlore se substitue d'autant plus facilement à l'hydrogène d'une molécule contenant un groupe sulfoné, que le nombre d'atomes de carbone de cette molécule est plus grand; ensuite le remplacement de l'hydrogène par le chlore affaiblit graduellement la liaison des groupes sulfonés; au point de finir par l'annuler; enfin, le chlore, loin de se porter sur l'atome de carbone, non uni directement au groupe sulfoné, se fixe de préférence sur celui-ci, de sorte qu'après la division de la molécule on obtient des homologues du chloroforme.

Nous l'avons fait observer au début, ces trois lois ne peuvent trouver une explication satisfaisante ni dans la théorie de Kekulé, ni dans celle de Kolbe.

Les molécules organiques ne peuvent pas être assimilées à des systèmes mécaniques simples, ni à des organismes proprement dits. On verse dans l'erreur en raisonnant dans ces théories, non pas parce que celles-ci seraient complètement fausses, mais plutôt parce qu'elles ne nous donnent qu'un tableau *incomplet* de la réalité. En un mot, le défaut de ces théories est d'être trop simples. On doit les compléter.

Mais n'oublions pas non plus qu'il nous manque encore un renseignement essentiel avant de faire une tentative de ce genre. On doit connaître, au préalable, le rôle que peut jouer, dans les phé-

nomènes de chloruration, ce que l'on est convenu de nommer aujourd'hui *la longueur de la chaîne carbonée*.

Dans notre dernier travail, nous avons déjà fait allusion à ce point, et nous avons fait connaître notre projet de mesurer l'aptitude réactionnelle comparée des hydrocarbures d'une même série vis-à-vis d'un même élément : le chlore. Des difficultés extraordinaires nous ont empêché d'aboutir jusqu'à présent ; mais nous pensons qu'en reprenant, par une méthode nouvelle, l'étude de la chloruration des hydrocarbures, conjointement avec celle des *acides gras*, nous pourrions résoudre le problème.

Tel est l'objet du travail que nous nous permettons d'annoncer dès maintenant, comme la suite naturelle de nos recherches.