

N° 32. — Note sur une aldéhyde propionique bichlorée;
par MM. W. SPRING et E. TART.

Dans son travail sur la réaction du brome avec les alcools, M. E. Hardy (1) a fait connaître un bromal propylique répondant à la formule $C^3H^3Br^3O$. A ce corps, qui se combine facilement avec l'alcool propylique ($C^3H^3Br^3O.C^3H^8O$), doit correspondre un chloral propylique comme l'alcoolate de chloral $C^2HCl^3O.C^2H^6O$, de M. Personne (2), correspond à l'alcoolate de bromal $C^2HBr^3O.C^2H^6O$. Cependant le chloral propylique n'a pas encore été préparé jusqu'à ce jour.

Au surplus, l'état de nos connaissances sur la série, dont le chloral serait le premier terme, est bien incomplet. Si nous ne nous trompons pas, on ne connaît encore que les trois termes : C^2HCl^3O ; $C^4H^5Cl^3O$; $C^6H^9Cl^3O$, et l'on ne sait rien sur la manière dont varient, dans cette série, les propriétés les plus intéressantes, par exemple le pouvoir anesthésique.

Désireux de combler cette lacune, autant que possible, nous avons fait une première tentative en vue d'obtenir le chloral propylique. De l'alcool propylique normal a été soumis à l'action du

(1) *Comptes rendus*, t. 79, p. 806; 1874.

(2) *Comptes rendus*, t. 69, p. 1363; 1869.

chlore dans les conditions prescrites pour la préparation du chloral proprement dit, au moyen de l'alcool éthylique. Nous n'avons toutefois pas obtenu, jusqu'à présent, un dérivé trichloré de l'aldéhyde propylique, mais un dérivé bichloré. Il nous sera permis de faire connaître cette première partie de notre travail, en attendant que nous ayons trouvé les véritables conditions à réaliser pour la formation du chloral propionique.

Le produit brut de la réaction d'un kilogramme d'alcool propylique avec le chlore a été lavé à l'eau, pour enlever la plus grande partie de l'acide chlorhydrique retenu en solution, puis agité avec du carbonate de calcium et enfin avec de l'acide sulfurique concentré.

Le liquide incolore qui, après repos, se sépare de l'acide sulfurique a été soumis à la distillation fractionnée.

Nous avons fini par recueillir une quantité notable de chlorure de propyle C^3H^7Cl , bouillant de 47 à 50°, et un produit passant, sans point fixe, de 120 à 150°. A une température plus élevée il se forme une masse noire abandonnant, par la distillation dans le vide, une certaine quantité de liquide bouillant, sous pression ordinaire, comme le précédent, et donnant bientôt des produits pyrogénés dont l'examen n'a pu être fait.

Le liquide passant de 120 à 150°, oléagineux, à odeur piquante, s'est divisé à la longue en deux parties; l'une d'elles est restée liquide, mais l'autre était cristallisée en petites aiguilles incolores.

Ces aiguilles sont très solubles dans l'éther de pétrole, le chloroforme, l'éther, et un peu moins dans l'alcool. Elles sont insolubles dans l'eau. On purifie ce produit, le plus commodément, par des cristallisations successives dans l'alcool.

L'analyse démontre que ce corps est une aldéhyde propionique bichlorée; en effet, l'analyse et le calcul donnent :

	Trouvé.	Calculé pour $C^3H^4Cl^2O$.
C	28.42	28.34
H	3.28	3.15
Cl	55.81	55.90
O	12.49 (diff.)	12.60
	<hr/> 100.00	<hr/> 99.99

Cette aldéhyde bichlorée fond à 111-112° (sans correction), mais le corps fondu reste liquide même à la température ordinaire. Il cristallise de nouveau au contact d'un cristal de même espèce. On doit conclure de là que le corps solide est un état polymérisé : si le

liquide obtenu par la distillation fractionnée correspond à $C^3H^4Cl^2O$, le corps cristallisé doit être représenté par $(C^3H^4Cl^2O)^n$.

Quand on chauffe le corps solide pendant longtemps, au bain-marie, c'est-à-dire au-dessous de son point de fusion, on observe qu'il se sublime lentement en longues aiguilles nacrées.

Nous avons à déterminer la structure moléculaire de ce corps.

A cet effet, le corps cristallisé a été traité par l'oxyde d'argent humide récemment précipité. Au-dessous de 100° il paraît ne pas y avoir de réaction; mais si l'on chauffe le mélange dans des tubes scellés, à $150-170^\circ$, il se forme lentement un miroir d'argent très brillant, à l'intérieur des tubes. Cette réduction du métal démontre le caractère aldéhydique de la substance.

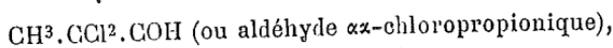
Le contenu des tubes a été épuisé par l'eau chaude et filtré. La masse restée sur le filtre est un mélange de chlorure d'argent, de carbonate d'argent et d'oxyde qui n'a pas réagi. Il donne une vive effervescence avec l'acide azotique; le gaz dégagé a été caractérisé au moyen d'eau de baryte.

Le liquide ayant passé par le filtre contient un sel d'argent, qui cristallise en paillettes par le refroidissement, après concentration. L'analyse démontre que ce sel est de l'acétate d'argent.

En effet, on a trouvé :

		Pour $C^3H^3AgO^2$.
C.....	14.56 au lieu de	14.37
H.....	1.95	1.80
Ag.....	64.18	64.67
O.....	19.31 (diff.)	19.16
	<hr/>	<hr/>
	100.00	100.00

Ces faits s'expliquent très bien si l'on admet, pour l'aldéhyde bichlorée, la formule de structure :



car la réaction de l'oxyde d'argent peut s'exprimer alors par les relations :

- 1° $CH^3.CCl^2.CO^H + Ag^2O = CH^3.CCl^2.CO^2H + Ag^2$,
- 2° $2CH^3.CCl^2.CO^2H + Ag^2O = 2CH^3.CCl^2.CO^2Ag + H^2O$,
- 3° $CH^3.CCl^2.CO^2Ag + Ag^2O = CH^3.CO.CO^2Ag + 2AgCl$,
- 4° $CH^3.CO.CO^2Ag + Ag^2O = CH^3.CO^2Ag + Ag^2CO^3$.

D'après cela, la substance que nous avons obtenue (acétate) serait isomère avec l'aldéhyde $\alpha\beta$ -dichloropropionique obtenu

par Aronstein (4) dans la réaction du chlore sur l'acroléine : $\text{CH}^2\text{Cl}.\text{CHCl}.\text{COH}$, qui est un liquide épais bouillant à 150-155° et qui jouit aussi de la propriété de passer à l'état solide à la suite d'une polymérisation.

Comme contrôle, nous avons traité l'aldéhyde 2 α -chloropropionique par de l'hydrogène naissant, produit par l'action du zinc en poudre par l'acide acétique. Nous avons pu reformer facilement de l'alcool propylique. Il ne peut donc rester de doute sur la nature chimique de cette substance.

Revenons au liquide dans lequel se sont formés les cristaux d'aldéhyde bichlorée. Après séparation des cristaux, on l'a soumis de nouveau à la distillation fractionnée. On n'a recueilli que des dérivés plus ou moins chlorés du chlorure de propyle, ne renfermant presque plus de combinaison oxygénée : la somme des poids du C, de H et de Cl trouvés dans l'analyse de ces produits égalait à environ 1 0/0 près le poids de la prise d'essai. Ces dérivés chlorés n'ayant pas d'importance spéciale pour notre sujet, nous n'en avons pas approfondi l'examen. Nous dirons seulement qu'ils étaient formés, pour la plus grande partie, par un dérivé trichloré $\text{C}^3\text{H}^5\text{Cl}^3$, donnant du propionate d'argent quand il est chauffé avec Ag^2O . Sa structure est donc sans doute celle-ci :



En résumé, par réaction directe avec le chlore, l'alcool propylique ne fournit qu'un dérivé bichloré de l'aldéhyde propionique, accompagné de produits secondaires. L'introduction d'un troisième atome de chlore dans la molécule d'aldéhyde bichlorée demande, sans doute, des conditions spéciales pour se produire.

Nous espérons être en état de communiquer bientôt à la Société chimique le résultat des recherches que nous entreprenons maintenant sur ce point.