

H. F. u. f. 167 (11, 3)

N<sup>o</sup> D'ORDRE

508.

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. C. FRIEDEL.

1<sup>re</sup> THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ACÉTONES ET SUR LES ALDÉHYDES.

2<sup>e</sup> THÈSE. — SUR LA PYRO-ÉLECTRICITÉ DANS LES CRISTAUX BONS CONDUCTEURS DE L'ÉLECTRICITÉ.

Soutenues le 20 février 1869, devant la Commission  
d'Examen.

MM. DELAFOSSE, *Président.*

P. DESAINS,

H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, }

*Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE IMPÉRIALE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

1869

# ACADÉMIE DE PARIS

## FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

<b>DOYEN</b> .....	MILNE EDWARDS, Professeur. Zoologie, Anatomie, Physiologie.
<b>PROFESSEURS HONORAIRES</b> {	LEFÈBURE DE FOURCY.
	DUMAS.
	BALARD.
	DELAFOSSÉ..... Minéralogie.
	CHASLES..... Géométrie supérieure.
	LE VERRIER..... Astronomie.
	DUHAMEL..... Algèbre supérieure.
	LAMÉ..... Calcul des probabilités, Physique mathématique.
	DELAUNAY..... Mécanique physique.
	P. DESAINS..... Physique.
<b>PROFESSEURS</b> .....	LIUVILLE..... Mécanique rationnelle.
	HÉBERT..... Géologie.
	PUISEUX..... Astronomie.
	DUCHARTRE..... Botanique.
	JAMIN..... Physique.
	SERRET..... Calcul différentiel et intégral.
	H. S <sup>te</sup> -CLAIRE DEVILLE... Chimie (1 <sup>er</sup> semestre).
	PASTEUR..... Chimie (2 <sup>e</sup> semestre).
	LACAZE DUTHIERS... Anatomie, Physiologie comparée, Zoologie.
	..... Physiologie.
<b>AGRÉGÉS</b> .....	BERTRAND..... } Sciences mathématiques.
	J. VIEILLE..... }
	PELIGOT..... Sciences physiques.
<b>SECRETARE</b> .....	PHILIPPON.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS, SUCCESSION DE MALLET-BACHELIER,  
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

A

LA MÉMOIRE

DE

MON GRAND-PÈRE,

G.-L. DUVERNOY.

C. FRIEDEL.

---

---

# PREMIÈRE THÈSE.

---

## RECHERCHES

### SUR LES ACÉTONES ET SUR LES ALDÉHYDES.

---

#### INTRODUCTION.

Les Recherches qui font l'objet du présent Mémoire ont été commencées il y a dix ans environ et poursuivies, avec des interruptions occasionnées par d'autres travaux, jusqu'à ce jour. La plupart des faits qu'elles ont amené à découvrir ont été publiés à mesure, sous forme de Notices préalables, dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, ou dans le *Bulletin de la Société Chimique*. Pendant ce temps, plusieurs chimistes ont fait des travaux importants sur l'acétone, travaux dont plusieurs se rattachent à mes publications. Il aurait été difficile d'exposer d'une manière logique les résultats auxquels je suis arrivé sans parler de ceux qui appartiennent à d'autres. Il m'a donc semblé convenable de faire précéder l'exposé de mes Recherches expérimentales d'une *Partie historique*, résumant l'ensemble des travaux exécutés jusqu'ici sur les acétones. Dans une deuxième Partie, intitulée *Déductions*

*théoriques*, j'ai cherché à montrer quelles sont les conséquences qu'on peut tirer, relativement à la constitution de l'acétone, de tous les faits actuellement connus et de la connaissance de cette constitution, relativement à celle d'un grand nombre de combinaisons diverses, en donnant ainsi un exemple de la clarté que la considération de l'atmicité des éléments jette, selon moi, sur les rapports qui existent entre un grand nombre de composés organiques.

Dans la troisième Partie, j'expose en détail mes expériences sur l'action du perchlorure de phosphore sur les acétones, sur l'action de l'hydrogène naissant sur les aldéhydes et sur les acétones, et sur la synthèse de l'acétone.

Ces expériences ont été faites, pour la plus grande partie, dans le laboratoire de mon excellent maître et ami M. Wurtz.

---

## PARTIE HISTORIQUE.

L'acétone, ce type d'une classe de composés intéressants et longtemps problématiques, a été l'objet d'un nombre considérable de travaux. Remarquée dès 1754 par Courtenvaux, dans les produits de distillation des acétates, puis par Monnet et par Lassone, elle fut étudiée dans ses propriétés et dans son mode de production par les frères Derosne <sup>(1)</sup>, qui lui donnèrent le nom d'*éther pyro-acétique*. Dans un Mémoire étendu et rempli de faits soigneusement étudiés, Chenevix <sup>(2)</sup>, après avoir rappelé les travaux de ses devanciers, parmi lesquels nous citerons encore Lauraguais, Berthollet, Chaptal, Proust, Pelletier, Adet, Darracq, Trommsdorff, décrit de nombreuses expériences, faites pour déterminer quels sont les acétates dont la distillation fournit la plus grande proportion du liquide éthéré. Il reconnaît que ce sont ceux dont les bases sont le plus difficilement réductibles <sup>(3)</sup>. Il indique 59 degrés comme son point d'ébullition, et fixe sa densité à 7,864 (eau = 10). Ces chiffres méritent d'être remarqués, car

(<sup>1</sup>) *Annales de Chimie et de Physique*, 1<sup>re</sup> série, t. LXIII, p. 267.

(<sup>2</sup>) *Annales de Chimie et de Physique*, 1<sup>re</sup> série, t. LXIX, p. 5.

(<sup>3</sup>) Nous rappellerons, en passant, que, dans ce travail, Chenevix a employé la méthode volumétrique pour mesurer l'acidité des produits de la distillation des acétates.

ils ne s'éloignent pas beaucoup de ceux fixés par des expériences plus précises.

Comparant le produit volatil à l'éther acétique, Chevenix cherche à le dédoubler par l'action de la potasse, et il conclut de l'insuccès de son expérience que ce produit n'est pas un éther et que le nom d'*esprit pyro-acétique* est préférable à celui proposé par les frères Derosne. Après avoir indiqué encore les réactions des acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, sur l'esprit pyro-acétique, il termine en se proposant d'en déterminer la composition.

Cette détermination était toutefois réservée à M. Dumas et à M. Liebig, qui s'en occupèrent presque simultanément.

M. Dumas (<sup>1</sup>) ne se borna pas à établir avec rigueur sa composition centésimale et à l'exprimer par la formule brute  $C^6H^6O$  (<sup>2</sup>) ; il en détermina aussi la densité de vapeur et le point d'ébullition.

M. Liebig (<sup>3</sup>), avant d'étudier l'action du chlore sur l'esprit pyro-acétique, comme il l'avait déjà fait pour l'alcool, l'éther et le gaz oléfiant, analyse ce produit, lui attribue la formule brute  $C^3H^6O$  (<sup>4</sup>) et indique des formules rationnelles d'après lesquelles il aurait été une sorte d'éther, soit de l'acide carbonique, soit de l'acide acétique. Il fixe son point d'ébullition à  $55^{\circ},6$ , et sa densité à 18 degrés à 0,7921. D'après lui, les alcalis sont sans action sur l'esprit pyro-acétique, sauf en présence de l'oxygène ; le chlorure de chaux le transforme en chlorure de carbone, et le chlore en un liquide pesant. L'analyse que M. Liebig donne de ce dernier se rapproche de la composition de l'acétone bichlorée.

(<sup>1</sup>) *Annales de Chimie et de Physique*, 2<sup>e</sup> série, t. XLIX, p. 208.

(<sup>2</sup>) C = 3, H = 0,5, O = 8.

(<sup>3</sup>) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. I, p. 223 (1832), et *Annales de Chimie et de Physique*, 2<sup>e</sup> série, t. LXIX, p. 116.

(<sup>4</sup>) C = 6, H = 0,5, O = 8.

Quelque temps après, M. Kane (1) fit connaître un grand nombre de dérivés de l'acétone. Mais il fut entraîné sans doute par la brillante découverte de M. Dumas, qui, dans ses beaux travaux sur l'esprit de bois et sur l'éthyl, publiés en commun avec M. Peligot, venait de transformer le nom d'*alcool* en un mot générique, en montrant que l'alcool vinique est le type d'un grand nombre de composés analogues (2). M. Kane partit de l'idée que l'acétone appartenait à la même catégorie de corps, et fut par là conduit à mêler à des faits bien observés d'autres que les recherches ultérieures ont démentis, et à se tromper dans l'interprétation de diverses réactions. L'acétone était pour lui l'*alcool mésitique*  $C^6H^{12}O^2$  (3). En la traitant par l'acide chlorhydrique ou par le perchlorure de phosphore, il en dérivait le *chlorure de mésityle* décomposable par la potasse et fournissant l'*oxyde de mésityle*  $C^6H^{10}O^2$ . Avec l'acide sulfurique, elle lui fournissait l'acide mésitylsulfurique que Gerhardt a cherché en vain à reproduire.

M. Dumas, dans son second *Mémoire sur les types chimiques*, publié en commun avec M. Stas (4), s'élève déjà contre cette opinion et conclut de l'action qu'exercent sur l'esprit pyro-acétique la chaux potassée et le bichromate de potasse, que sa constitution est radicalement distincte de celle des alcools ordinaires. M. Liebig, également, combat la manière de voir de M. Kane (5).

Ce dernier a décrit encore, entre autres composés, un *acide mésitylphosphorique* et un hydrocarbure, le *mésitylène*, obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. XLIV, p. 473.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2<sup>e</sup> série, t. LVIII, p. 5; t. LXI, p. 103; t. LXII, p. 5.

(3) C = 6, H = 12, O = 2.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 2<sup>e</sup> série, t. LXXIII, p. 113.

(5) *Traité de Chimie organique*, t. I, p. 460.

l'acétone. MM. Plantamour <sup>(1)</sup>, Cahours <sup>(2)</sup> et Hofmann <sup>(3)</sup> se sont occupés de cet hydrocarbure et de ses dérivés, et récemment M. Fittig, dans une série de Mémoires intéressants, publiés en collaboration avec MM. Storer, Brueckner, Furtenbach et Velguth <sup>(4)</sup>, en a fait connaître la constitution et plusieurs dérivés remarquables, particulièrement les acides *mésitylénique*, *uvitique* et *trimésique*. Il a montré comment le mésitylène se dérive de l'acétone et comment il se rattache à la benzine, n'étant en définitive autre chose que de la benzine triméthylée. Malgré l'intérêt qui s'attache à cette série de composés, comme elle se relie à l'acétone d'une manière moins directe, nous ne nous y arrêterons pas ici.

M. Chancel a été le premier à rapprocher l'acétone de l'aldéhyde et à la considérer comme une sorte d'éther de ce corps <sup>(5)</sup>. Il fut amené à cette manière de voir par la production des aldéhydes valérique et butyrique, production qu'il put constater dans la distillation sèche des valérates et des butyrates. Cette opinion fut admise d'abord par Gerhardt, qui fit valoir à son appui la décomposition de l'acétone par oxydation, qui fournit des acétates et des formiates.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXXI, p. 326.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2<sup>e</sup> série, t. LXX, p. 101, et 3<sup>e</sup> série, t. XXV, p. 40.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 122.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 129; t. CXLVII, p. 1, 42 et 292; t. CXLVIII, p. 1.

(5) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 1580. — *Journal de Pharmacie*, 3<sup>e</sup> série, t. XIII, p. 468 — M. Staedeler (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXI, p. 277) attribue cette idée à M. Loewig. Toutefois en remontant à la source (LOEWIG et WEIDMANN, *Annales de Pogendorff*, t. L, p. 299), nous nous sommes assuré que le chimiste allemand émet bien l'opinion que l'acétone pourrait être une combinaison d'oxyde de méthyle et d'oxyde d'acétyle,  $C^2H^2O + C^4H^2O$ ; mais c'est pour la combattre, en attribuant cette constitution au *mésite* et en admettant, quoique avec réserves, que l'acétone est l'oxyde  $C^2H^2O$  d'un radical hydrocarboné  $C^2H^2$ .

Elle s'est appuyée ensuite sur la découverte des acétones mixtes faite en 1851 par M. Williamson (1). Ce chimiste distingué a obtenu par la distillation d'un mélange des sels de chaux ou de potasse des acides acétique et valérique, le *méthylvaléryle*, montrant ainsi que les éléments qui composent les acétones, et par suite l'acétone ordinaire, sont empruntés à deux molécules différentes ou parcelles, dont l'une fournit la partie oxygénée du radical et l'autre la partie hydrocarbonée qui complète la molécule ; de telle façon que, pour l'acétone ordinaire, une molécule d'acétate de chaux est décomposée en mettant en liberté de l'acétyle et une autre en donnant du méthyle qui se combinent.

Baucoup d'autres travaux, exécutés en partie depuis la publication de mes premières Recherches, sont venus donner à cette théorie une certitude aussi grande que celle que nous attribuons aux formules des corps les mieux connus. Ils ne l'ont modifiée que sur un point, c'est sur la constitution du radical d'acide et sur l'existence individuelle dans l'acétone des deux radicaux acide et alcoolique. Les beaux travaux synthétiques de MM. Berthelot (2), Wanklyn (3), Kolbe et Schmidt (4), venant à la suite de l'électrolyse des sels des acides gras opérée par M. Kolbe (5), ont amené les chimistes à admettre, dans les radicaux des acides monobasiques, l'existence d'un groupe carbonyle CO lié à un groupe hydrocarboné monoatomique. L'acétyle est d'après cela CH<sup>3</sup>.CO. D'autre part, les diverses réactions et transformations de l'acétone indiquent que l'oxygène n'intervient pas pour rattacher le méthyle au groupe acé-

(1) *Chemical Society Quarterly Journal*, t. IV, p. 233, et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXI, p. 86.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. LXI, p. 463.

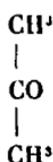
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. LIII, p. 42. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXI, p. 234.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIX, p. 251.

(5) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 257.

tylè, de la manière dont cet élément réunit deux groupes hydrocarbonés, dans l'oxyde d'éthyle par exemple. En effet, l'oxyde d'éthyle se dédouble par l'action du perchlorure de phosphore et de l'acide chlorhydrique par exemple, en fournissant du chlorure d'éthyle; tandis que le groupement carboné renfermé dans l'acétone n'est attaqué que par des réactions d'oxydation énergiques, comme celles qui sont capables de rompre les molécules hydrocarbonées elles-mêmes.

La constitution de l'acétone pourra donc être exprimée par le symbole



ou, ce qui revient au même,



Nous allons exposer, dans l'ordre dans lequel ils se sont produits, les divers travaux qui ont fixé l'opinion des chimistes sur la constitution des acétones, en commençant par ceux qui ont fait ressortir l'analogie de ces corps avec les aldéhydes, et en faisant suivre ceux, plus décisifs, qui ont porté sur la synthèse des acétones.

Peu de temps après la découverte faite par M. Bertagnini <sup>(1)</sup> des remarquables combinaisons que forment les aldéhydes avec les bisulfites alcalins, combinaisons si caractéristiques pour cette classe de composés, M. Staedeler <sup>(2)</sup> fit voir que l'acétone est aussi susceptible de s'unir aux mêmes réactifs en donnant un corps cristallin bien défini.

Plus tard, le même chimiste reconnut <sup>(3)</sup> que l'acétone forme avec l'ammoniaque une combinaison sirupeuse peu stable, qui se transforme à la longue, à la température

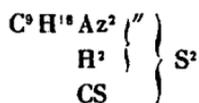
<sup>(1)</sup> *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXV, p. 179 et 268.

<sup>(2)</sup> *Journal für praktische Chemie*, t. LXXII, p. 246.

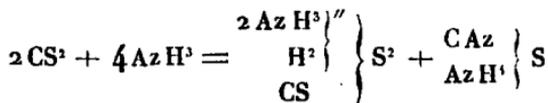
<sup>(3)</sup> *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXI, p. 305.

ordinaire, et plus rapidement à 100 degrés, en une base, l'acétonine  $C^9H^{18}Az^2$ , qui présente avec l'acétone  $C^3H^6O$  les mêmes rapports de composition qui rapprochent l'amarine  $C^{21}H^{18}Az^2$  de l'hydrure de benzyle  $C^7H^6O$ .

Nous ne mentionnerons pas les combinaisons sulfurées obtenues par M. Staedeler par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'acétone saturée d'ammoniaque (thiacétonine) et par M. Hlasiwetz (<sup>1</sup>), en mélangeant de l'acétone, de l'ammoniaque aqueuse et du sulfure de carbone (carbo-thiacétonine). La composition de ces corps n'est pas encore établie d'une manière assez certaine, quoique la dernière paraisse n'être autre chose qu'un sulfocarbonate d'acétonine,



analogue au sulfocarbonate d'ammonium, qui se produit en même temps que du sulfocyanure d'ammonium par le mélange de l'ammoniaque aqueuse et du sulfure de carbone :

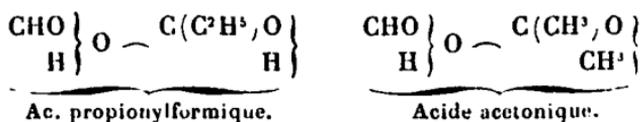


Un fait plus important et montrant d'une manière plus complète l'analogie de l'acétone et des aldéhydes, c'est la production de l'*acide acétonique*, qui prend naissance lorsqu'on mélange de l'acide cyanhydrique, de l'acétone et de l'acide chlorhydrique, par une réaction de tous points analogue à celle qui fournit l'acide formobenzoylique. à l'aide de l'essence d'amandes amères.

M. Staedeler fait remarquer avec raison que la constitution de l'acide acétonique doit différer de celle de l'acide isomérique que l'on obtiendrait en remplaçant l'acétone par l'hydrure de propionyle. Regardant ces acides comme formés par la conjugaison de l'aldéhyde et de l'acide for-

(<sup>1</sup>) *Journal für praktische Chemie*, t. LI, p. 357.

mique, il leur attribue les formules :



L'acide acétonique, ainsi que vient de le faire voir M. Morkownikoff <sup>(1)</sup>, est identique avec l'acide oxyisobutyrique, avec l'acide diméthoxalique de M. Frankland, et très probablement, ainsi que nous l'avons indiqué, M. Machuca et moi, avec l'acide butylactique de M. Wurtz. L'acide oxybutyrique est simplement isomérique avec l'acide acétonique <sup>(2)</sup>.

Une autre réaction dans laquelle les acétones se comportent comme les aldéhydes est celle du perchlorure de phosphore, que j'ai étudiée et dont j'ai fait voir le sens <sup>(3)</sup>. D'après M. Kane, l'action du perchlorure de phosphore, de même que celle de l'acide chlorhydrique, aurait fourni un chlorure de mésityle transformable en oxyde de mésityle par l'action de la potasse. Il y aurait eu là une réaction fort différente de celle que M. Cahours <sup>(4)</sup> avait observée entre l'essence d'amandes amères et le perchlorure de phosphore et dans laquelle ce chimiste éminent avait obtenu le chlorobenzol C<sup>7</sup>H<sup>6</sup>Cl<sup>2</sup>. M. Chancel avait, de son côté, transformé, par la réaction du perchlorure de phosphore, le butyral en un chlorure C<sup>4</sup>H<sup>7</sup>Cl, à un atome de chlore. On verra plus bas le détail des expériences par lesquelles j'ai montré que l'acétone se comporte comme l'hydrure de benzoyle et en général comme les aldéhydes; car M. Wurtz a reconnu que l'aldéhyde vinique fournit, elle aussi, un chlorure C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>Cl<sup>2</sup>; ce dernier, ainsi que M. Beilstein l'a démontré depuis, est identique au chlorure d'éthyle chloré.

Les chlorures à un atome de chlore obtenus par

<sup>(1)</sup> *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVI, p. 339.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LII, p. 1027.

<sup>(3)</sup> *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLV, p. 1013.

<sup>(4)</sup> *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XXIII, p. 329.

MM. Kane et Chancel sont le produit d'une réaction secondaire et proviennent de la décomposition du chlorure à deux atomes de chlore. J'ai fait voir que, pour l'acétone ordinaire, le chlorure  $C^3H^6Cl^2$ , isomérique avec le chlorure de propylène, fournit dans diverses circonstances un chlorure  $C^3H^5Cl$ , qui est, lui, identique avec le propylène chloré.

La même réaction a été étendue au méthylbenzoyle et à d'autres acétones, entre autres le méthylbutyryle. En comparant les produits obtenus dans ce dernier cas avec le chlorure d'amyle chloré et avec le chlorovalérol (produit de l'action de  $PhCl^5$  sur le valéral), j'ai trouvé des différences notables dans les points d'ébullition, différences qui prouvent que l'identité constatée par M. Beilstein entre le chlorure d'éthyle chloré et le chlorure d'éthylidène n'implique pas une identité générale entre les chlorures des éthers chlorhydriques et les dérivés à deux atomes de chlore des aldéhydes. Cette conséquence pouvait se déduire d'ailleurs des différences de constitution de ces corps telles que nous les entrevoyons maintenant.

En même temps que cette série de composés, j'en ai fait connaître quelques autres obtenus à l'aide de la réaction de M. Williamson : le méthylbenzoyle, premier exemple d'une acétone mixte appartenant à la fois à la série des acides gras et à celle des acides aromatiques, et le méthylbutyryle isomérique avec le valéral.

La simple distillation du butyrate de chaux qui avait déjà fourni à M. Chancel le butyral en même temps que la butyrylone, donne aussi, d'après mes expériences <sup>(1)</sup>, l'éthylbutyryle et le méthylbutyryle, nouveau rapprochement entre les acétones et les aldéhydes. Depuis, M. Limpricht <sup>(2)</sup> a reconnu qu'il se produit encore d'autres acétones mixtes d'un équivalent plus élevé et qu'il a appelées méthylbutyrylone, éthylbutyrylone, propylbutyrylone et butylbutyrylone.

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLVII, p. 552.

(<sup>2</sup>) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVIII, p. 183; novembre 1858.

M. Fittig (1) a fait voir que la distillation des acétates fournit des résultats analogues, et donne, en même temps que l'acétone, la méthylacétone bouillant de 75 à 77 degrés et soluble dans l'eau, l'éthylacétone (90 à 95 degrés) difficilement soluble dans l'eau, et la Dumasine  $C^8H^{12}O$  dont la découverte est due à M. Kane, et qui est insoluble dans l'eau. Les trois corps sont susceptibles de se combiner aux bisulfites alcalins (2).

L'action qu'exerce l'hydrogène naissant sur les aldéhydes et sur les acétones nous conduit encore à rapprocher ces deux classes de corps. M. Wurtz (3) ayant fait voir que l'oxyde d'éthylène, composé non saturé isomérique avec l'aldéhyde, et très-voisin de ce corps, est susceptible de fixer 2H pour donner naissance à de l'alcool, j'ai pensé que l'hydrure de benzoyle pourrait donner lieu à une transformation analogue, et c'est en effet ce qui a lieu. L'hydrure de benzoyle fournit facilement de l'alcool benzylique (4). M. Wurtz (5), qui avait d'abord été empêché d'employer l'aldéhyde vinique par la pensée que la soude formée par la dissolution du sodium exercerait une action décomposante sur l'aldéhyde, a réussi néanmoins, bientôt après, à la transformer en alcool, soit en solution alcaline avec résinification d'une partie de l'aldéhyde, soit en solution acide.

En même temps, je constatai la transformation du valéral en alcool amylique et de l'acétone en un alcool ayant la composition de l'alcool propylique. En opérant sur d'autres

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CX, p. 17; avril 1859.

(2) D'après des expériences que je viens de faire, ces points d'ébullition devraient être quelque peu élevés; celui de la méthylacétone est situé vers 80 degrés et le produit n'est pas soluble dans l'eau en toute proportion. C'est ce qui résulte aussi des observations de MM. Pebal et Freund. (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXV, p. 21, et *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, t. XXXIX, p. 845, et t. XLI, p. 19).

(3) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 177.

(4) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. I.V, p. 53.

(5) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIV, p. 915.

acétones encore, la butyrone par exemple, je reconnus que la réaction était générale.

MM. Bouis et Carlet <sup>(1)</sup> ont également transformé l'hydrure d'œnanthyle en acétate d'œnanthyle par l'action de l'acide acétique et du zinc sous pression.

Enfin M. Linnemann <sup>(2)</sup> a fait voir que la benzophénone, elle aussi, peut fixer 2H (et non 4H comme il l'avait d'abord indiqué), et fournir un alcool auquel ce chimiste a donné le nom de *benzhydrol*.

La réaction est donc tout à fait générale: la différence entre les acétones et les aldéhydes, à ce point de vue, ne réside que dans les propriétés des alcools formés. Les alcools dérivés des aldéhydes sont identiques avec les alcools des fermentations <sup>(3)</sup> et avec ceux que l'on peut dériver des hydrocarbures  $C^nH^{2n+2}$  par l'action du chlore suivie de celle de l'acétate d'argent, puis de la potasse <sup>(4)</sup>.

Les alcools dérivés des acétones ont une constitution différente et des propriétés qui les séparent nettement des alcools normaux. Par oxydation, ils régénèrent les acétones qui leur ont donné naissance, et ne sont pas susceptibles de fournir des acides ayant même nombre d'atomes de carbone qu'eux. Cette incapacité de fournir des acides est d'ailleurs la seule réaction qui différencie les acétones des aldéhydes. On peut se l'expliquer aisément à l'aide des formules rationnelles que tous les faits s'accordent à assigner à ces corps; en effet, d'après ce que nous savons maintenant, c'est la présence du groupement  $(CO^2H)'$  qui imprime à un composé organique non azoté le caractère acide.

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV p. 353.

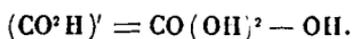
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 229 (1863).

(3) M. Butlerow vient toutefois de montrer qu'un alcool tertiaire, le triméthylcarbinol, se forme dans la fermentation en même temps que les alcools normaux.

(4) PELOUZE et CABOURS, *Bulletin de la Société Chimique*, t. V, p. 228 et 408 (1863). — SCHORLEMMER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 103.

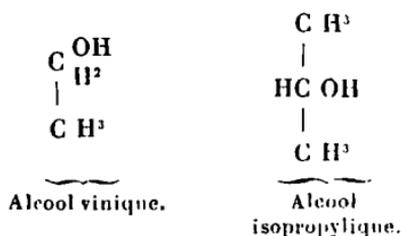
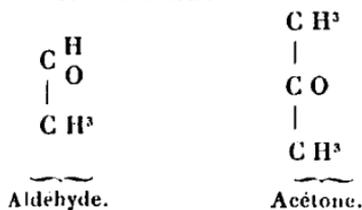
Autant la combinaison renferme de groupes pareils, autant il contient d'hydrogènes basiques, ou susceptibles de faire échange avec les oxydes métalliques. On sait d'ailleurs que lorsqu'on introduit  $\text{CO}^2\text{H}$  dans un composé (par fixation de  $\text{CAz}$ , ou par le remplacement de  $\text{I}$  par  $\text{CAz}$ , et par l'action consécutive de la potasse, ou encore par l'action du potassium et de l'acide carbonique), ce composé devient un acide monobasique s'il était neutre, un acide bibasique s'il était monobasique, et ainsi de suite.

M. Wurtz a énoncé il y a longtemps déjà l'idée que les acides gras sont tous de l'acide formique, dans lequel  $\text{H}$  est remplacé par les groupes  $\text{CH}^3, \text{C}^2\text{H}^5, \dots, \text{C}^n\text{H}^{2n+1}$ . On peut généraliser encore cette vue si remarquable, en disant que tous les acides monobasiques et polybasiques sont constitués par des groupes hydrocarbonés, dans lesquels un certain nombre d'atomes d'hydrogène sont remplacés par le résidu monoatomique de l'acide formique  $(\text{CO}^2\text{H})' = \text{CHO}^2\text{H} - \text{H}$ , ou de l'acide carbonique



Quant au groupe  $(\text{CH}^2\text{OH})'$ , il communique aux composés qui le renferment le caractère alcoolique, c'est-à-dire qu'un des atomes d'hydrogène qu'il contient a toutes les propriétés de l'hydrogène qui, dans l'alcool, est remplaçable soit par un radical d'acide, soit par un atome de potassium, etc. On voit, par ces considérations, le jour que l'emploi des formules de constitution développées peuvent jeter, non-seulement sur le mode possible de formation des composés, mais même sur un certain nombre de leurs propriétés essentielles. Ainsi l'inspection seule des formules suivantes fait comprendre comment l'alcool propylique est susceptible de fournir par oxydation une aldéhyde et un acide, tandis que l'alcool isopropylique régénère simplement une acétone, qui ne peut pas donner un acide par simple remplacement de  $\text{H}^2$  par  $\text{O}$ . Pour constituer dans l'acétone le groupe  $\text{CO}^2\text{H}$ ,

il faut qu'un groupe méthylque soit de nouveau séparé du carbonyle, ce qui donne lieu à la formation des acides acétique et formique, comme le montre l'expérience ; ou bien il faudrait qu'une molécule méthylque fût oxydée, et c'est ce qu'on sait être fort difficile :

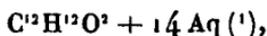


En même temps que l'alcool isopropylique, il se produit par l'action de l'hydrogène naissant sur l'acétone un corps d'une constitution plus compliquée résultant, d'après ma manière de voir, de l'union de deux molécules d'acétone ayant fixé chacune H et étant ainsi devenues une sorte de radical monoatomique. Le composé ainsi formé avait été obtenu d'abord par M. Fittig<sup>(1)</sup>, dans l'action du sodium sur l'acétone ; mais sa nature et sa composition avaient été méconnues. Plus tard, M. Staedeler<sup>(2)</sup>, ayant répété l'expérience de M. Fittig, a isolé un produit caractérisé par la propriété de former un hydrate cristallisé en

(<sup>1</sup>) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CX, p. 23 (1859).

(<sup>2</sup>) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXI, p. 277 (1859).

belles tables, et auquel il a donné pour ce motif le nom de *pinakone* (de πίναξ, tableau). Toutefois, M. Staedeler attribue à l'hydrate la formule



et considère la pinakone elle-même  $C^{12}H^{14}O^4$  comme renfermant 2 HO. D'après lui, elle se formerait par désoxygénation de l'acétone et serait l'hydrate d'un composé  $C^{12}H^{12}O^2$ . Il serait difficile d'admettre l'existence d'un hydrate au sens propre du mot, distillant à 180 degrés; de plus, le mode de formation que j'ai indiqué est extrêmement simple et s'accorde parfaitement avec les propriétés de la pinakone. D'ailleurs, dans beaucoup de réactions dans lesquelles l'hydrogène se fixe ainsi par addition directe, on remarque la formation de produits à molécule double et dans lesquelles l'hydrogénation a été moins complète.

C'est ce qu'a trouvé, depuis la première publication de mon travail, M. Linnemann<sup>(2)</sup> pour la benzophénone, qui lui a fourni un corps auquel il a donné le nom de *benzopinakone*, en même temps que le benzhydrol. M. Zinin<sup>(3)</sup> avait obtenu déjà précédemment, par l'action du zinc et de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique, sur l'hydrure de benzoyle, l'*hydrobenzoïne*  $C^{14}H^{14}O^2$ , dont la formation, analogue à celle de la pinakone, est exprimée par l'équation



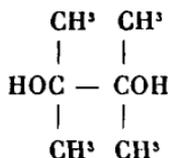
Les propriétés de la pinakone sont celles d'un alcool diatomique; on peut dire qu'elle est à l'hexylglycol normal, ce que l'alcool isopropylique est à l'alcool propylique. Son

(<sup>1</sup>) C = 6, H = 1, O = 8.

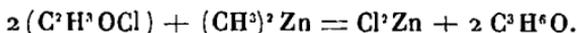
(<sup>2</sup>) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 229, et t. CXXXIII, p. 1.

(<sup>3</sup>) *Bulletin de l'Académie des Sciences de Saint-Petersbourg*, et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 125 (1862).

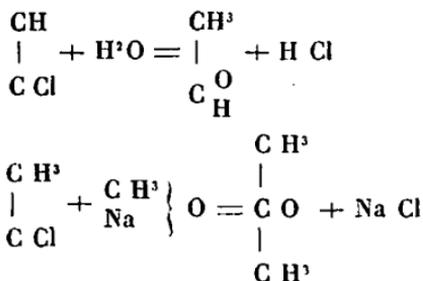
mode de formation lui assigne une constitution qui peut être indiquée par le symbole



*Synthèses de l'acétone.* — MM. Pebal et Freund <sup>(1)</sup> ont réussi à obtenir de l'acétone en faisant réagir le zinc-méthyle sur le chlorure d'acétyle, et à donner ainsi une démonstration directe de l'hypothèse de M. Chancel :



La synthèse que j'ai réalisée <sup>(2)</sup> par l'action du chlor-acétène sur l'esprit de bois sodé conduit à la même conclusion. En effet le chloracétène, en présence de l'eau, régénère de l'aldéhyde, l'atome de chlore qu'il renferme s'échangeant contre HO. Avec l'alcool méthylique sodé, Cl s'échange contre CH<sup>3</sup>O :



M. Wanklyn <sup>(3)</sup> a, si l'on peut s'exprimer ainsi, du même coup constitué le radical d'acide et y a combiné le radical alcoolique, en faisant agir l'oxyde de carbone sur le sodium-éthyle. Il a obtenu par ce procédé la propione, et, sans doute, le sodium-méthyle fournirait, de la même manière, l'acétone ordinaire.

(<sup>1</sup>) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXV, p. 21.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LX, p. 930.

(<sup>3</sup>) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 256.

Enfin M. Linnemann (1) et M. Oppenheim (2) ont montré que le propylène bromé et le propylène chloré sont susceptibles de régénérer l'acétone, soit par l'action de l'acide hypochloreux aqueux et de l'oxyde de mercure, soit par celle de l'acétate de mercure en présence de l'acide acétique, soit enfin par celle de l'acide sulfurique. Dans ces circonstances, le propylène bromé ou chloré se comporte comme le choracétène et échange Cl contre HO.

Nous avons aussi constaté, M. Ladenburg et moi (3), que le bromure que l'on peut obtenir par l'action du perbromure ou du chlorobromure de phosphore sur l'acétone, est capable d'échanger 2 Br contre O et de revenir ainsi à son composé générateur par la simple action de l'eau. La même transformation se fait en produisant d'abord par l'action du benzoate d'argent sur ce bromure le composé



de M. Oppenheim, qui, par la saponification, fournit de l'acétone.

Pour compléter ce résumé des travaux qui ont porté sur les acétones, il faut mentionner encore les recherches de M. Linnemann (4), relatives à l'action du brome sur l'acétone. Ce chimiste a fait voir que l'acétone convenablement refroidie peut fixer 2 Br et donner un composé très-peu stable, qui se détruit en donnant de l'épibromhydrine et correspondant à de l'acroléine.

Citons aussi la synthèse, exécutée par M. Wischin (5), d'acétones des acides bibasiques, au moyen des chlorures phtalique ou succinique et du zinc-éthyle.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 122 (1866).

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 354 (1867).

(3) *Bulletin de la Société Chimique*, 2<sup>e</sup> série, t. VIII, p. 146.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 307.

(5) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 259 (1867).

## DÉDUCTIONS THÉORIQUES.

---

Toutes les réactions et les transformations diverses que nous venons de passer en revue s'accordent pour assigner à l'acétone une constitution exprimée par la formule



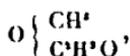
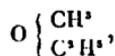
ce symbole doit indiquer que ce corps renferme deux groupes méthyle unis par un atome de carbone, dont la saturation est complétée par un atome d'oxygène. Il nous reste à montrer les conséquences que l'on peut déduire de là, relativement à la constitution d'un grand nombre de composés, et particulièrement de ceux qui renferment trois atomes de carbone formant une chaîne continue (1).

Mais d'abord, jusqu'à quel point de telles conclusions sont-elles légitimes et quel degré de certitude peut-on leur attribuer?

L'un des faits qui ont été mis le mieux en lumière par les nombreux travaux qui ont enrichi dans ces dernières années nos connaissances en chimie organique, c'est la tendance qu'ont certains groupements d'atomes, et particulièrement les groupements carbonés, à conserver leur arrangement primordial, et à se prêter à un grand nombre de réactions qui, tout en enlevant ou en ajoutant certains éléments

(1) Nous excluons par là les combinaisons, comme l'oxyde méthyléthyl-lique

ou l'acétate de méthyle



dans lesquelles deux groupes hydrocarbonés sont reliés entre eux par l'intermédiaire de l'oxygène.

secondaires, laissent intact ce qui constitue le noyau fondamental, de telle sorte qu'il est possible de reproduire, après toute une série de transformations, le composé primitif. Il n'en n'est pas de même dans toute espèce de réaction : des agents trop énergiques peuvent attaquer le noyau lui-même, et alors il devient souvent impossible de régénérer le corps qui a servi comme point de départ.

Il est donc naturel d'admettre entre les atomes qui constituent un composé, et spécialement entre les atomes de carbone, certaines liaisons invariables ou au moins capables de résister à un grand nombre d'actions, liaisons qui répondent aux relations de saturation des atomes les uns par les autres, et que les formules rationnelles peuvent exprimer, sans avoir pour cela la prétention d'indiquer la situation des atomes dans l'espace. Il est naturel aussi de conclure de la constitution d'un corps à celle des dérivés qu'on peut en obtenir par des réactions qui ne sont pas de l'ordre de celles qui disloquent la molécule (telles que les actions oxydantes énergiques, et, ainsi que l'a fait voir M. Berthelot pour certains cas particuliers, les actions hydrogénantes énergiques).

Mais quel droit aura-t-on de croire qu'une réaction donnée n'a pas changé la disposition moléculaire? On ne pourra pas l'admettre, dans un cas quelconque, d'une manière absolue. Toutefois il y aura une probabilité très-grande en faveur de cette supposition, et équivalant presque à la certitude, lorsqu'il sera facile de remonter au composé primitif, par une réaction inverse de celle qui a produit le dérivé.

Ainsi, par exemple, on a le droit d'admettre, jusqu'à preuve du contraire, que l'acétone et l'alcool isopropylique ont une grande analogie de constitution, puisque l'on peut passer du premier corps au second par simple fixation d'hydrogène, et revenir du second au premier par une oxydation modérée. Dans l'action du sodium sur le méthyl-

chloracétol, au contraire, on met en liberté un propylène, qui, par fixation directe du chlore, ne régénère pas le méthylchloracétol. On est donc bien forcé d'admettre qu'il y a eu, dans ce cas, transposition des atomes.

On trouvera peut-être qu'il y a quelque chose d'artificiel dans cette distinction entre les réactions faciles et celles qui sont plus difficiles à réaliser, entre celles qui peuvent se produire directement et celles qui exigent de longs détours. A un certain point de vue, cela est vrai; mais il ne faut pas oublier que ce qui caractérise spécialement la chimie organique, c'est l'étude de transformations délicates, n'allant généralement pas jusqu'à la séparation totale des atomes qui constituent les composés, et exigeant par conséquent des réactions ménagées. Nous pouvons nous imaginer beaucoup de combinaisons organiques comme étant dans une sorte d'état d'équilibre instable: il nous est possible de les écarter quelque peu de cet état sans les empêcher d'y revenir; mais si l'écart dépasse une certaine limite, le composé se précipite vers un état d'équilibre plus stable, et le travail nécessaire pour le ramener au premier état devient beaucoup plus grand.

Une autre considération peut servir à augmenter le degré de certitude de ces déductions relatives à la constitution des composés, c'est l'étude comparative des divers cas d'isomérisie que l'hypothèse de la saturation réciproque des atomes nous permet de prévoir; cette hypothèse, en effet, limite d'une manière très-notable le nombre des composés isomériques qu'il est possible de construire théoriquement avec un nombre donné d'atomes. C'est ainsi qu'elle nous indique que les carbures saturés obtenus par synthèse au moyen des carbures monoatomiques normaux,  $C^2H^3$ . $C^2H^5$  et  $CH$ . $C^3H^7$ , par exemple, sont identiques, et c'est ce que l'expérience a vérifié jusqu'ici, quoique des recherches plus étendues sur ce point soient désirables pour une démonstration complète. C'est ainsi encore qu'elle fait prévoir l'identité des acétones telles que le méthylcaproyle et

l'acétylamyle, qui ont été comparées par M. Popoff (1) et dont les propriétés se confondent en effet. L'étude de ces isoméries, longue et compliquée, dès qu'il s'agit de composés d'un ordre quelque peu élevé, a néanmoins été au moins commencée pour un assez grand nombre de cas. Les résultats obtenus jusqu'ici se sont accordés pleinement avec les prévisions, et, chose capitale, on ne connaît pas encore d'exemple de substances isomères en nombre plus considérable que ne l'indiquerait la théorie atomique.

Nous n'oublierons pas néanmoins que la simple action de la chaleur suffit quelquefois pour transformer un composé en son isomère : ainsi, par exemple, le bromure d'éthylidène se métamorphose en bromure d'éthylène (Carius). Ce sera une raison de plus pour être circonspect dans les conclusions que nous pourrons tirer de la constitution d'un corps relativement à celle de ses dérivés ; mais non pas un motif pour nous priver du jour que cette étude peut jeter sur les transformations des corps, et du secours que les formules rationnelles de constitution apportent, non-seulement à la mémoire, mais encore à l'imagination pour les travaux de recherches.

Nous ajouterons encore qu'autant ces formules développées nous paraissent utiles et même nécessaires, lorsqu'il s'agit d'étudier la constitution des corps, autant leur emploi nous semble fastidieux et fatigant pour l'esprit, lorsqu'il n'est question que de ces réactions simples qui, comme nous le disions plus haut, n'altèrent pas la constitution du groupe fondamental. Dans ces cas, les formules typiques et la considération des radicaux reprennent les droits que leur simplicité et leur élégance leur ont acquis depuis longtemps.

Nous allons donc, partant de la constitution de l'aoétone exprimée par le symbole  $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^3$ , et nous aidant de quelques considérations accessoires, chercher à établir la constitution d'un certain nombre de ses dérivés, ou de corps

---

(1) *Bulletin de la Société Chimique*, 4<sup>e</sup> série, t. V, p. 36.

qui sont en relation avec eux (1). Nous serons obligés de faire dans ce qui suit ce que l'on a appelé quelquefois, avec une intention de reproche, de l'algèbre chimique. Pourtant, ce n'est pas une simple hypothèse sur le groupement des atomes qui se trouve exprimée par les formules; ce sont d'ordinaire plusieurs modes de génération distincts, et en outre les propriétés les plus caractéristiques des composés. Ainsi que nous l'avons dit plus haut, la présence du groupe  $\text{CO}^2\text{H}$  fait du composé dans lequel il entre un acide; celle du groupe  $\text{CH}^2\text{OH}$  en fait un alcool. La présence simultanée des deux indique que le corps en question appartient à cette classe d'acides qui ont donné lieu à de si longues discussions, et à de si remarquables expériences de la part de MM. Wurtz, Kolbe, Kekulé, etc., et dont la nature, ainsi qu'il est maintenant parfaitement établi, participe de celle des acides et de celle des alcools. Nous entre voyons ainsi la double influence de la nature des atomes et de leur arrangement sur les propriétés des corps, et quand cette influence aura été étudiée d'une manière plus complète et étendue à un plus grand nombre d'éléments, il n'est pas douteux que l'inspection des formules nous en dira plus long encore sur les propriétés des corps qu'elles représentent.

On pourrait croire à première vue que, dans toutes ces considérations, le côté important de la thermochimie est complètement négligé. Nous ne le pensons pas. Il peut et il doit y avoir accord complet entre ces deux manières d'envisager la question. La quantité de chaleur dégagée ou absorbée pour l'introduction d'un groupement atomique à une certaine place d'un composé doit être différente de la quantité absorbée ou dégagée pour introduire le même groupement à une autre place. En parlant de *place*, nous ne

---

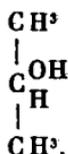
(1) La plupart des formules de constitution qui sont résumées ici ont déjà été indiquées soit par nous-même, soit par MM. Erlemmeyer, Wislicenus, Dossios, Darmstaedter, et particulièrement par M. Wichelhaus dans son intéressant Mémoire sur les acides à trois atomes de carbone (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 1).

voulons entendre, comme toujours, qu'une relation de saturation réciproque. Plus la place sera différente, plus la quantité de chaleur dégagée ou absorbée sera elle-même différente, plus les propriétés physiques et quelques-unes des propriétés chimiques des isomères seront aussi éloignées. C'est ainsi que l'on peut prévoir presque à coup sûr que la chaleur de combustion de l'alcool amylique, dont la stabilité est plus grande, dont la densité est plus forte, dont le point d'ébullition est plus élevé, sera moindre que celle de l'hydrate d'amylène. Il en serait de même, sans doute, à l'égard de l'iodure d'amyle et de l'iodhydrate d'amylène, etc. L'étude comparée de ces relations thermiques et des relations de constitution permettront peut-être de donner une valeur encore plus grande aux formules de constitution, car il n'est pas impossible que de cette étude ressorte la connaissance des lois qui régissent les quantités de chaleur dégagées ou absorbées pour la formation des divers groupements atomiques, et même de celles qui lient les propriétés physiques des corps à ces quantités de chaleur et à la nature des éléments constituants.

Pour le moment, les formules de constitution ne prétendent pas exprimer autant de choses à la fois, et nous croirons qu'elles ont une grande valeur déjà, si, comme cela est en réalité, elles nous indiquent à la fois la composition des corps, les diverses voies par lesquelles on peut arriver à leur synthèse, et leurs propriétés les plus importantes.

---

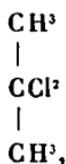
*Alcool isopropylique,*



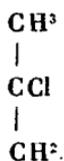
— Cette constitution se déduit immédiatement de celle de

l'acétone, dont l'alcool isopropylique se dérive par fixation directe de  $H^2$ . La précédente formule met en évidence la différence qui existe entre les isoalcools et les alcools primaires, et montre comment ces derniers peuvent fournir, par oxydation d'abord, une aldéhyde, puis un acide, tandis que les premiers peuvent seulement régénérer l'acétone dont ils dérivent. (*Voir plus haut p. 19.*)

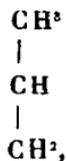
*Méthylchloracétol et propylène chloré.* — L'acétone échangeant O contre  $Cl^2$  pour fournir le méthylchloracétol, ce dernier doit avoir pour formule



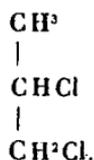
et, par suite, le propylène chloré, qui s'en dérive par l'action de la potasse :



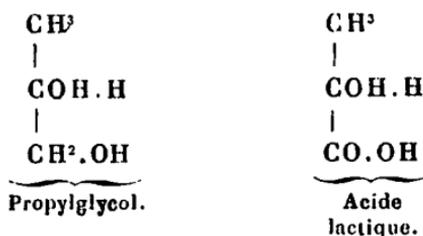
Comme ce dernier corps est identique à celui qui se dérive du chlorure de propylène, nous pouvons en conclure que le propylène est



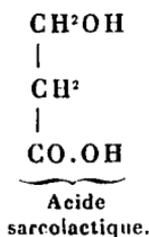
et le chlorure de propylène,



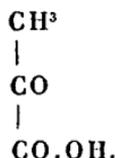
Cette dernière formule s'appuie encore sur la transformation du chlorure de propylène en *propylglycol*, et du propylglycol en *acide lactique* :



Cette dernière formule est vérifiée par de nombreuses expériences, et particulièrement par la synthèse qu'a réalisée M. Wislicenus (1), au moyen du chlorure de MM. Wurtz et Frapolti, et du cyanure de potassium, ainsi qu'avec l'acide cyanhydrique, l'acide chlorhydrique et l'aldéhyde, surtout lorsqu'on met cette synthèse en regard de celle de l'acide *sarcolactique*, dérivé de la monochlorhydrine du glycol, et qui assigne à cet acide la formule



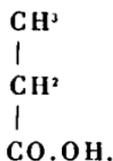
*Acide pyruvique.* — Ce corps, fournissant de l'acide lactique ordinaire par simple fixation d'hydrogène (2), doit avoir pour constitution



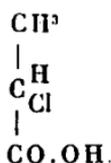
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVIII, p. 1.

(2) WISLICENUS, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVI, p. 225.

*Acide chloropropionique.* — L'acide propionique a pour formule



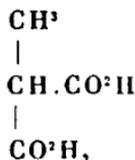
L'acide chloropropionique, qui en dérive par l'action directe du chlore, doit être, puisqu'il fournit de l'acide lactique par substitution de OH à Cl,



L'acide bromopropionique doit avoir une constitution analogue. Quant à l'acide  $\beta$ -chloropropionique et à l'acide iodopropionique, dérivés de l'acide glycérique, ils doivent être

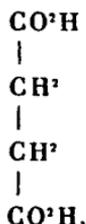


D'après M. Wichelhaus <sup>(1)</sup>, le premier fournit par l'action des cyanures l'acide succinique ordinaire, l'acide chloropropionique ordinaire donnant naissance à un *acide succinique* nouveau, dont la constitution doit être sans doute exprimée par le symbole

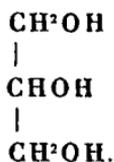


(<sup>1</sup>) *Zeitschrift für Chemie*, 2<sup>e</sup> série, t. III, p. 247. — *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. 1, p. 98

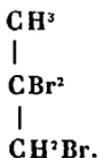
tandis que l'acide succinique ordinaire, qui peut aussi se dériver du bromure d'éthylène (Simpson), a pour formule



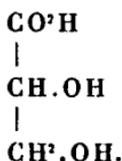
*Glycérine.* — La constitution de la glycérine doit être exprimée par la formule



En effet, on peut en dériver l'alcool isopropylique et l'acide glycérique (et ce dernier donne l'acide  $\beta$ -chloropropionique); d'autre part, on n'a pas réussi à dériver la glycérine d'un bromure



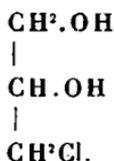
L'acide glycérique sera naturellement



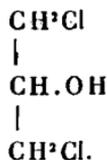
La *monochlorhydrine*, d'après M. Buff <sup>(1)</sup>, donne le

(<sup>1</sup>) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Supp., t. V. p. 247.

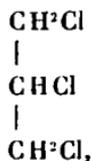
propylglycol par substitution de H à Cl; elle sera donc



La *dichlorhydrine*, qui, d'après le même chimiste, se transforme en alcool isopropylique par la même substitution, doit être



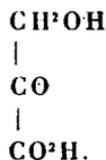
La *trichlorhydrine*, ou trichlorure d'allyle, sera



et la tribromhydrine aura une formule correspondante.

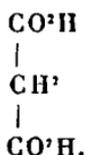
Nous passons maintenant aux acides qui sont en relation avec l'acide glycérique.

L'*acide carbacétoxylique* de M. Wichelhaus a été obtenu en traitant l'acide  $\beta$ -chloropropionique, dérivé de l'acide glycérique, par l'oxyde d'argent; sa constitution est exprimée par la formule



Il est en effet monobasique et réductible en acide pyruvique, comme l'acide sarcolactique est réductible en acide propionique.

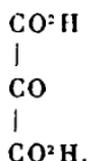
Son isomère, l'*acide malonique*, qui est bibasique, ne peut être que



L'*acide tartronique* ne peut s'écrire que



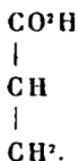
et l'*acide mésoxalique*, enfin, ne peut être formulé que



Ce dernier doit pouvoir se transformer en *acide tartro-*  
*nique* par fixation d'hydrogène.

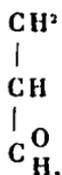
Il nous reste à parler d'un certain nombre de composés non saturés, dont les constitutions sont plus douteuses que les précédentes, à cause des places variables qui peuvent rester libres par suite de la saturation incomplète de certains atomes.

Il est probable que l'*acide acrylique* est constitué de la manière suivante :

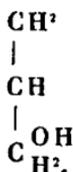


Il est susceptible de donner, par fixation directe de 2 atomes de brome, un *acide bibromopropionique*; mais ce dernier est probablement différent de celui qu'on obtient par l'action directe du brome sur l'*acide propionique*.

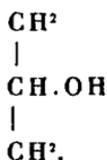
Si la formule précédente appartient à l'acide acrylique, celle de l'*acroléine* sera



et celle de l'*alcool allylique* devra être

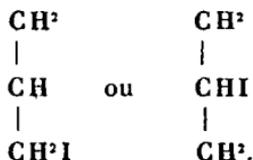


S'il était vrai, comme il a été dit, que l'alcool allylique se changeât en alcool isopropylique par fixation d'hydrogène, il y aurait lieu de remplacer cette formule par cette autre :



Mais, d'une part, cette transformation paraît au moins douteuse, et, d'autre part, on ne comprendrait plus bien les relations existant entre l'alcool allylique, l'acroléine et l'acide acrylique.

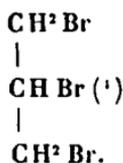
On aurait pour l'iodure d'allyle les formules



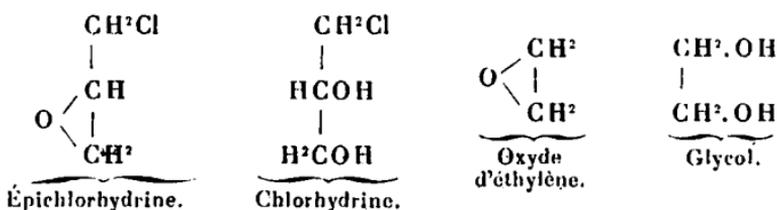
La première s'accorderait avec celle qu'assigne au chlorure d'allyle sa transformation, par l'action de l'acide sulfurique, en propylglycol chlorhydrique (1).

(1) OPPENHEIM, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXV, p. 355.

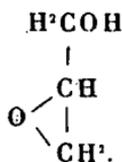
D'une manière comme de l'autre, le tribromure d'allyle serait



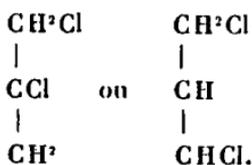
L'*épichlorhydrine*, qui est à la chlorhydrine ce que l'oxyde d'éthylène est au glycol, peut être représentée par le symbole



Le *glycide*, qui, dans un certain nombre de réactions, par exemple celle du perchlorure de phosphore, dans laquelle il donne la trichlorhydrine, se comporte à la fois comme un alcool monoatomique et comme un oxyde, doit être



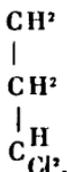
Le *glycide dichlorhydrique* est peut-être



Il est différent du chlorure d'acroléine de M. Geuther,

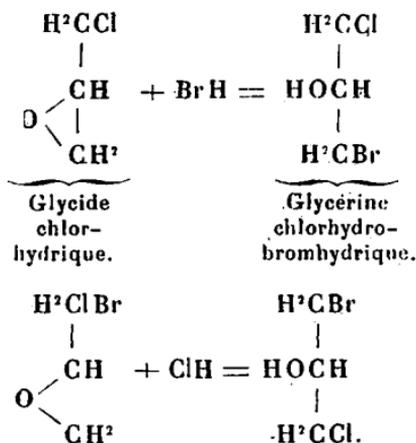
(<sup>1</sup>) Des différences ont été signalées entre la tribromhydrine et le tribromure d'allyle; mais il est probable qu'une comparaison plus attentive ferait reconnaître qu'elles étaient dues à un manque de pureté de l'un ou l'autre des produits.

dont la formule doit être

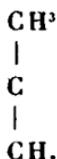


d'après son mode de génération.

La formule que nous avons assignée à l'épichlorhydrine et, par suite, à l'épibromhydrine permet de comprendre comment, ainsi que l'a fait voir M. Reboul (<sup>1</sup>), la glycérine chlorhydrobromhydrique obtenue par fixation de l'acide bromhydrique sur le glycide chlorhydrique est identique à la glycérine bromhydrochlorhydrique, obtenue par fixation de l'acide chlorhydrique sur le glycide bromhydrique :



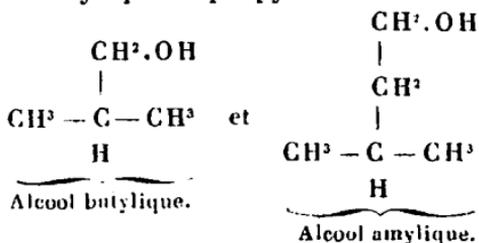
Enfin l'*allylène* est probablement, en raison de sa dérivation du propylène bromé,



On pourrait prolonger cette énumération en passant à

(<sup>1</sup>) *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. LX, p 28 et 32.

des composés renfermant un nombre plus grand d'atomes de carbone, et dans la structure desquels il est démontré ou probable qu'il entre un groupe isopropyle. Nous ne citerons que les alcools butylique et amylique de fermentation, qui, d'après M. Erlenmeyer, seraient des alcools méthylique et éthylique isopropylés :



Ce qui donne un appui à cette opinion, c'est que M. Butlerow <sup>(1)</sup> est parvenu à obtenir par l'action de l'acide hypochloreux sur le butylène dérivé du triméthylcarbinol, et par celle de l'hydrogène naissant sur la chlorhydrine produite, un alcool butylique, qu'il considère comme identique avec l'alcool de fermentation, et auquel il assigne, d'après son mode de génération, la formule que nous avons indiquée. D'ailleurs l'oxydation de cet alcool fournit l'acide isobutyrique que M. Morkownikoff a préparé en partant du cyanure d'isopropyle. D'autre part, l'oxydation de l'amylène fournit de l'acétone, ce que l'on comprendrait difficilement, si cet hydrocarbure ne renfermait pas déjà un groupe isopropyle. D'ailleurs, MM. Frankland et Duppa <sup>(2)</sup> ont obtenu, par l'action de l'iodure d'isopropyle sur l'éther sodacétique, un acide qui paraît être identique avec l'acide valérique.

En terminant, nous ferons remarquer l'accord qui règne entre toutes ces formules et la simplicité de l'hypothèse qui sert de base à ces déductions. Pour quelques composés, une seule réaction, un seul mode de formation, nous ont servi à établir leur constitution. Pour un beaucoup plus

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIV, p. 1.

(2) *Journal of the Chemical Society*, t. V, p. 101.

grand nombre d'autres, plusieurs réactions différentes, plusieurs modes de synthèse auraient pu donner des résultats contradictoires, si l'hypothèse dont nous sommes parti n'avait pas un fondement réel. Il nous semble qu'il y a là, sinon une preuve au sens strict, au moins ce qu'on pourrait appeler un commencement de preuve, et qu'une théorie qui permet de coordonner les faits avec autant de simplicité et de clarté, et qui les a fait prévoir dans un grand nombre de cas, mérite tout au moins de subir cette épreuve dange-reuse, d'être poussée à ses dernières conséquences.

---

## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

---

### ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE SUR LES ACÉTONES.

M. Cahours <sup>(1)</sup> a montré que l'hydrure de benzoyle est transformé par l'action du perchlorure de phosphore en chlorobenzol  $C^7H^6Cl^2$ , un atome d'oxygène étant remplacé par deux atomes de chlore. D'un autre côté, M. Chancel <sup>(2)</sup> a obtenu, en traitant le butyral de la même manière, un chlorure ne renfermant qu'un atome de chlore  $C^4H^7Cl$ . L'acétone devait-elle fournir un produit analogue au chlorobenzol ou au chlorure de M. Chancel ?

L'expérience a prouvé qu'il se produit à la fois les correspondants de ces deux composés.

On a introduit dans une fiole une certaine quantité de perchlorure de phosphore. Le bouchon de la fiole était traversé par deux tubes : l'un surmonté d'un entonnoir et recourbé à l'intérieur du vase, de manière qu'une partie du liquide qu'on y versait restât dans le tube pour le fermer :

---

<sup>(1)</sup> *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XXIII, p. 321 (1848).

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 1023, et t. XX, p. 869 (1844 et 1845).

et l'autre recourbé deux fois à angle droit, et plongeant dans un matras à long col refroidi avec de la glace ou avec un mélange réfrigérant. L'acétone a été versée peu à peu sur le perchlorure. Une action très-vive s'est produite d'abord, et l'on a vu se dégager des fumées d'acide chlorhydrique. Peu à peu, l'intensité de la réaction s'est calmée, et, à la fin, il a fallu compléter cette dernière en chauffant doucement la fiole. Il est bon de ne pas élever la température assez haut pour faire distiller dans le récipient une quantité notable du produit, et de s'arrêter dès que le col de la fiole atteint la température de 50 à 60 degrés.

Quand tout le perchlorure de phosphore a disparu, on traite séparément par l'eau le mélange resté dans la fiole et la quantité relativement moindre du liquide condensé dans le récipient. Ce dernier produit est formé d'une petite quantité d'oxychlorure de phosphore entraîné par les vapeurs des autres liquides et par l'acide chlorhydrique, mélangé avec de l'acétone et avec les deux chlorures qui ont pris naissance dans la réaction. L'un de ces corps étant très-volatil, il faut avoir soin de refroidir le matras à long col, quand on y verse l'eau pour décomposer l'oxychlorure de phosphore, et de prolonger le contact assez longtemps pour que cette décomposition soit complète malgré la basse température.

La décomposition achevée, on décante l'eau acide du liquide surnageant à l'aide d'une pipette effilée, et on lave encore deux ou trois fois avec de l'eau refroidie. Puis on dessèche le produit avec du chlorure de calcium fondu et on le distille. Il commence à bouillir vers 25 degrés, et la plus grande partie passe entre cette température et 30 degrés. Le thermomètre s'élève ensuite jusque vers 70 degrés, température à laquelle on recueille une certaine quantité d'un autre produit. Deux ou trois distillations suffisent pour séparer ces deux corps.

Le deuxième a été obtenu en quantité beaucoup plus considérable en versant par petites portions, dans une

grande fiole remplie d'eau, le liquide resté dans le vase dans lequel s'était faite la réaction du perchlorure sur l'acétone, décantant la liqueur acide de la matière huileuse indécomposable par l'eau, qui reste au fond de la fiole, après la décomposition complète de l'oxychlorure, lavant à plusieurs reprises, séchant avec du chlorure de calcium et distillant. Presque tout le liquide ainsi isolé passe entre 70 et 75 degrés, et après deux ou trois distillations on peut le regarder comme pur.

Il a donné à l'analyse les nombres suivants :

I. Matière employée . . . . .	0,466 <sup>gr</sup>
Acide carbonique . . . . .	0,557
Eau . . . . .	0,232
II. Matière employée . . . . .	0,3185
Acide carbonique . . . . .	0,374
Eau . . . . .	0,1545
III. Matière employée . . . . .	0,232
Chlorure d'argent . . . . .	0,589

ou en centièmes :

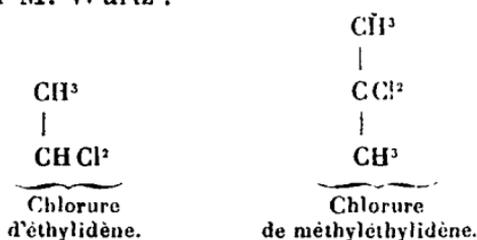
	I.	II.	III.	C <sup>3</sup> H <sup>6</sup> Cl <sup>2</sup> .
C . . . .	32,61	32,02	"	31,85
H . . . .	5,33	5,38	"	5,30
Cl . . . .	"	"	62,80	62,83

On a trouvé sa densité à 0 degré = 1,117. Point d'ébullition, 70 degrés. La densité de sa vapeur est de 4,08. La théorie exige 3,92 pour la formule C<sup>3</sup>H<sup>6</sup>Cl<sup>2</sup> = 2 vol. Voici les nombres donnés par l'expérience :

Poids du ballon . . . . .	36 <sup>gr</sup> ,730
Poids du ballon plein de vapeur . . . . .	37 <sup>gr</sup> ,528
Capacité du ballon . . . . .	361 <sup>cc</sup>
Température de la balance . . . . .	12°
Hauteur barométrique . . . . .	765 <sup>mm</sup>
Température du bain . . . . .	148°
Air restant . . . . .	1 <sup>cc</sup>

Ces résultats assignent au chlorure analysé la formule

$C^3H^6Cl^2$  et montrent qu'il est à l'acétone ce que le chlorobenzol est à l'hydrure de benzoyle. Il est d'ailleurs isomérique avec le chlorure de propylène, qui bout de 95 à 98 degrés et dont les réactions sont entièrement différentes, ainsi qu'on le verra plus loin. L'acétone étant considérée comme le méthylacétyle, on pourra l'appeler par analogie *méthylchloracétol*; on pourrait encore l'appeler chlorure de méthyléthylidène, pour rappeler à la fois sa constitution et son analogie avec le chlorure d'éthylidène découvert par M. Wurtz :



Quant au chlorure plus volatil, nous y trouvons l'analogue du corps découvert par M. Chancel; en effet, en analysant la partie bouillant entre 25 et 30 degrés, on a trouvé :

	<sup>gr</sup>
I. Matière.....	0,177
Acide carbonique.....	0,3095
Eau.....	0,115
II. Matière employée.....	0,423
Acide carbonique.....	0,732
Eau.....	0,2605
III. Matière employée.....	0,247
Chlorure d'argent.....	0,463

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	$C^3H^6Cl.$
C....	47,64	47,19	»	47,05
H....	7,21	6,85	»	6,53
Cl...	»	»	46,37	46,40
Densité à 0°.....	0,9307			
Point d'ébullition.....	25°,5			

On a trouvé pour la densité de vapeur 2,83 ; la théorie exige 2,65.

Voici les données de l'expérience :

Poids du ballon plein d'air.....	53 <sup>gr</sup> ,6715
Poids du ballon plein de vapeur.	54 <sup>gr</sup> ,122
Température de la balance.....	12°
Hauteur barométrique.....	758 <sup>mm</sup> ,8
Température du bain.....	92°
Air restant .....	0 <sup>cc</sup>

Ces nombres conduisent à la formule  $C^3H^5Cl$ .

La production de ce corps dans la réaction du perchlore de phosphore sur l'acétone, est évidemment liée au dégagement de l'acide chlorhydrique. Il provient de la décomposition du méthylchloracétol. Il est d'ailleurs facile de le préparer à l'aide de ce chlorure : en traitant celui-ci par l'alcool sodé à une température ne dépassant pas 100 degrés, par la potasse alcoolique, par l'acétate d'argent, et par l'ammoniaque, on n'a pas obtenu autre chose que le chlorure  $C^3H^5Cl$ .

Lorsqu'on traite le méthylchloracétol par le sodium, ainsi que nous l'avons fait, mon ami M. Ladenburg et moi, on obtient un dégagement gazeux. Le gaz dégagé est en grande partie absorbable par le brome et fournit un bromure qui, après plusieurs distillations, bout de 141 à 143 degrés, et qui ne diffère pas du bromure de propylène.

Il a donné à l'analyse :

Matière employée.....	0,3728 <sup>gr</sup>
Bromure d'argent.....	0,6938
Argent réduit.....	0,0012

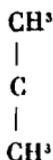
ou  $Br = 79,42$  pour 100 ;  $C^3H^6Br^2$  exige 79,20 pour 100.

On a trouvé, pour la densité à zéro, 1,9586, et, à 20 degrés, 1,9256. M. Linnemann a trouvé, à 16 degrés, 1,950.

Les nombres précédents donnent un coefficient de dilatation de 0,001805 entre zéro et 20 degrés.

On a comparé ces densités avec celles d'un bromure de propylène préparé avec l'iodure d'allyle, et on a trouvé, à zéro, 1,9710, et, à 20 degrés, 1,9383; d'où, un coefficient de dilatation, entre zéro et 20 degrés, de 0,001785.

Le bromure obtenu est donc bien identique avec le bromure de propylène ordinaire, et l'action du sodium ne met pas en liberté le propylidène



que l'on peut considérer comme existant dans le méthylchloracétol.

Lorsqu'on veut préparer une grande quantité des chlorures dérivés de l'acétone, il est préférable, au lieu d'opérer comme il a été indiqué plus haut, d'employer un appareil composé d'un grand ballon disposé dans un bain-marie de manière à pouvoir être refroidi ou chauffé suivant qu'il est nécessaire. Ce ballon qui renferme le perchlore de phosphore est fermé par un bouchon traversé par le tube d'un entonnoir à robinet, et par un autre tube qui le met en communication avec une fiole vide, puis avec deux autres fioles remplies d'eau et enfin avec un matras à long col refroidi à la glace. Par cette disposition, on évite le dégagement d'acide chlorhydrique qui entraîne nécessairement avec lui une grande partie du chlorure bouillant à 25 degrés, et l'on décompose à mesure l'oxychlorure de phosphore qui passe avec les produits. Il est bon de refroidir les fioles qui contiennent l'eau, surtout la deuxième. La fiole vide sert à empêcher les absorptions qui pourraient sans cela se produire facilement. On opère d'ailleurs comme il a été indiqué. L'appareil tel qu'il est monté peut

servir avantageusement pour la décomposition du mélange de perchlorure de phosphore et de méthylchloracétol resté dans le ballon, opération qui est très-pénible, lorsqu'on se contente de verser le mélange dans un vase rempli d'eau. Elle se fait sans incommoder l'opérateur lorsqu'on remplit d'eau le ballon qui primitivement avait contenu le perchlorure, et que l'on introduit le liquide à décomposer dans l'entonnoir à robinet, clos lui-même par un bouchon. Nous avons pu de la sorte, M. Ladenburg et moi, préparer plusieurs centaines de grammes de méthylchloracétol et de chlorure volatil, en une seule opération.

*Identité du chlorure volatil avec le propylène chloré.*

Le méthylchloracétol étant isomérique avec le chlorure de propylène, il était intéressant d'examiner si le chlorure qui en dérive par soustraction d'acide chlorhydrique est isomérique avec le propylène chloré, ou identique avec lui.

Pour comparer les deux produits, on a préparé du chlorure de propylène par l'action du chlore sur les gaz provenant de la décomposition de l'alcool amylique passant en vapeur dans un tube de porcelaine chauffé au rouge. En fractionnant un grand nombre de fois, par distillation, les produits obtenus, on a séparé un liquide bouillant entre 93 et 98 degrés, et qui a donné à l'analyse les nombres suivants :

Matière employée.....	0,341	gr
Acide carbonique.....	0,3705	
Eau.....	0,1605	

soit en centièmes :

		$C^3H^5Cl^2$ .
C.....	31,20	31,85
H.....	5,23	5,20
Cl.....	»	62,83

C'est donc bien du chlorure de propylène. Le point

d'ébullition indiqué est un peu inférieur à celui qu'a trouvé M. Cahours (1). Il s'accorde avec celui du chlorure de propylène obtenu par M. Wurtz (2) dans l'action du perchlorure de phosphore sur le propylglycol.

Le chlorure de propylène ainsi préparé ayant été porté à l'ébullition avec une dissolution alcoolique de potasse, on a recueilli, dans un matras refroidi avec de la glace, un liquide qui, lavé à l'eau, séché et distillé, a passé en grande partie à la distillation entre 30 et 40 degrés et a donné à l'analyse les nombres suivants :

Matière employée.....	0,413 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,7075
Eau.....	0,251

soit en centièmes :

		$C^3H^5Cl$ .
C.....	46,72	47,05
H.....	6,74	6,53

Pour pousser plus loin la comparaison, on a fait passer dans une fiole renfermant du brome les vapeurs du corps  $C^3H^5Cl$  dérivé de l'acétone ; on a obtenu ainsi un liquide très-dense, bouillant entre 170 et 175 degrés, et dont la composition répond à la formule  $C^3H^5ClBr^2$ , ainsi que le prouvent les dosages suivants :

I. Matière employée.....	0,515 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,2845
Eau.....	0,101
II. Matière employée.....	0,4925
Mélange de chlorure et de bromure d'argent.....	1,0905
III. Matière employée.....	0,314
Mélange de chlorure et de bromure d'argent.....	0,704

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXI, p. 292.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. LV, p. 451.

De ce mélange on a pris 0<sup>gr</sup>,687, qui, chauffés dans un courant de chlore, se sont réduits à 0<sup>gr</sup>,571. Les 0<sup>gr</sup>,704 auraient donc perdu 0<sup>gr</sup>,119.

Ces chiffres donnent en centièmes :

	I.	II.	III.	C <sup>3</sup> H <sup>4</sup> ClBr <sup>1</sup> .	
C. . . .	15,06	»	»	15,22	
H. . . .	2,17	»	»	2,11	
Cl . . .	»	} 82,96 <sup>(1)</sup>	15,93	15,01	} 82,66
Br. . .	»		68,03	67,65	

On a pris la densité de vapeur de ce liquide et l'on a trouvé :

Poids du ballon plein d'air. . . . .	53 <sup>gr</sup> ,120
Poids du ballon plein de vapeur..	54 <sup>gr</sup> ,1845
Température de la balance. . . . .	13°
Température du bain d'huile . . .	221°
Hauteur barométrique. . . . .	768 <sup>mm</sup> ,8
Capacité du ballon. . . . .	225 <sup>cc</sup>
Air restant. . . . .	2 <sup>cc</sup>

La densité qui ressort de ces nombres est 8,22. La théorie exige 8,068. La matière restant dans le ballon était très-légerement décomposée.

Densité à zéro. . . . . 2,064

En traitant ce chlorobromure par la potasse alcoolique, et en essayant de le faire réagir sur l'acétate d'argent, on lui a enlevé HBr, et il s'est transformé en un liquide bouillant entre 100 et 110 degrés, et dont la composition répond à la formule C<sup>3</sup>H<sup>4</sup>ClBr, ainsi que le prouve l'analyse suivante :

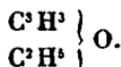
Matière employée. . . . .	0,348 <sup>gr</sup>
Acide carbonique. . . . .	0,2995
Eau. . . . .	0,0895

(<sup>1</sup>) En supposant que le mélange de chlorure et de bromure d'argent fût dans les mêmes proportions que dans l'analyse III.

ou en centièmes :

		C <sup>3</sup> H <sup>4</sup> Cl Br.
C. . . . .	23,47	23,15
H. . . . .	2,85	2,57

M. Oppenheim (1) a fait voir depuis qu'en chauffant longtemps ce chlorobromure avec une solution alcoolique d'acétate de potasse, on obtient de l'éther propargylique



Le propylène chloré a fourni de même un chlorobromure bouillant vers 170 degrés. On n'a pas réussi à l'obtenir tout à fait pur; il renfermait peut-être une petite quantité d'un produit de substitution plus avancé. Toutefois, les analyses suivantes, faites sur des produits soumis chaque fois à une nouvelle distillation, suffisent pour prouver que l'on avait bien affaire au corps C<sup>3</sup>H<sup>5</sup>Cl Br<sup>2</sup>.

## I. Partie bouillant entre 168 et 175 degrés :

Matière employée. . . . .	0,368 <sup>gr</sup>
Acide carbonique. . . . .	0,188
Eau. . . . .	0,066

## II. Partie recueillie entre 165 et 175 degrés :

Matière employée. . . . .	0,635 <sup>gr</sup>
Acide carbonique. . . . .	0,3245
Eau. . . . .	0,114

## III. Partie recueillie entre 165 et 170 degrés :

Matière employée. . . . .	0,4085 <sup>gr</sup>
Acide carbonique. . . . .	0,2085
Eau. . . . .	0,0735

## IV. Partie recueillie entre 165 et 170 degrés :

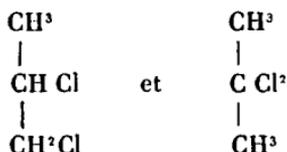
Matière employée. . . . .	0,395 <sup>gr</sup>
Mélange de chlorure et de bromure d'argent. . .	0,886

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXV, p. 409.

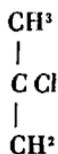
De ce mélange, 0<sup>gr</sup>,853, traités par le chlore, se sont réduits à 0<sup>gr</sup>,712, soit en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> Cl Br <sup>2</sup> .
C. . . .	13,92	13,93	13,91	"	15,22
H. . . .	1,99	1,99	1,99	"	2,11
Cl . . .	"	"	"	16,70	15,01
Br . . .	"	"	"	66,76	67,65

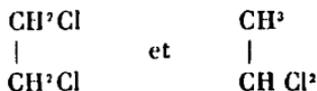
Il résulte de ces faits que le chlorure C<sup>3</sup>H<sup>5</sup>Cl, dérivé de l'acétone, ne diffère pas du propylène chloré et que les deux chlorures isomériques différents C<sup>3</sup>H<sup>6</sup>Cl<sup>2</sup>, le méthylchloracétol et le chlorure de propylène, fournissent, par l'action de la potasse alcoolique, un dérivé identique. Un fait analogue a été signalé dans la série de l'éthylène, par MM. Wurtz et Frapolli, qui ont fait connaître l'identité du corps C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>Cl dérivé du chlorure d'éthylidène, avec celui produit par l'action de la potasse sur le chlorure d'éthylène. Il est d'ailleurs facile de se rendre compte de cette identité, en admettant pour le chlorure de propylène et pour le méthylchloracétol les formules



On voit qu'en enlevant H Cl de part et d'autre, on peut tomber sur le même chlorure



Des formules analogues montrent qu'il en est de même pour les chlorures d'éthylène et d'éthylidène :



qui peuvent fournir l'un et l'autre



Depuis ces expériences, M. Linnemann <sup>(1)</sup> a réussi à transformer le propylène bromé dérivé du bromure de propylène en acétone, à l'aide de l'acide hypochloreux et de l'oxyde de mercure, ou de l'acétate de mercure et de l'acide acétique cristallisable. M. Oppenheim <sup>(2)</sup>, d'autre part, a fait voir que le corps  $\text{C}^3\text{H}^3\text{Cl}$ , dérivé de l'acétone, régénère ce composé par l'action de l'acide sulfurique : c'est une preuve nouvelle de l'identité des deux corps, quelle que soit leur origine.

*Action de l'alcoolate de soude sur le propylène chloré.*

Le propylène chloré, sur lequel l'alcoolate de soude n'exerce aucune action à la température du bain-marie, se dédouble en présence de ce réactif à une température plus élevée, en perdant de l'acide chlorhydrique et en fournissant du gaz allylène. On sait que le propylène bromé a fourni, pour la première fois, par une réaction analogue, le même gaz au regrettable Sawitsch.

Ayant scellé dans un tube, refroidi avec de la glace, du propylène chloré avec excès d'alcool sodé, et ayant chauffé le mélange pendant dix-huit heures environ, à la température de 120 degrés, on a remarqué la formation d'un dépôt abondant de chlorure de sodium. La pointe très-effilée du tube ayant été ouverte à la lampe, et engagée immédiatement dans un tube en caoutchouc, disposé de manière à conduire le gaz dans un flacon rempli d'eau salée, et renversé sur une terrine renfermant le même liquide, on a vu se produire un dégagement de gaz très-régulier, et on a

(<sup>1</sup>) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 122.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 354.

pu recueillir un litre environ de gaz, en ayant soin de chauffer légèrement le tube quand le dégagement s'était ralenti, afin d'expulser le gaz qui avait pu rester en dissolution dans l'alcool.

Le gaz recueilli avait l'odeur de l'allylène ; agité avec une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre, il a donné le précipité jaune-serin caractéristique. Avec l'azotate d'argent ammoniacal, il a fourni de même un précipité blanc, devenant rapidement rose à la lumière.

Le propylène chloré fournit donc de l'allylène aussi facilement que le propylène bromé. Il peut servir avantageusement pour la préparation de cet hydrocarbure et revient beaucoup moins cher, la principale dépense consistant en perchloreure de phosphore. M. Oppenheim s'est à plusieurs reprises, et en grand, servi de cette méthode pour préparer l'allylène qui a servi à ses expériences.

*Action du perbromure de phosphore sur l'acétone.*

Cette action est loin d'être nette comme celle du perchloreure. Il se forme des produits très-colorés et dont les vapeurs exercent sur les yeux une action extrêmement irritante. Ces derniers sont sans doute les mêmes que ceux qui prennent naissance dans la réaction du brome sur l'acétone.

M. Linnemann est parvenu à isoler une petite quantité d'un bromure qu'il n'a pas obtenu à l'état de pureté et qui bouillait entre 115 et 118 degrés. Sa densité était de 1,39.

Nous avons obtenu le même bromure, M. Ladenburg et moi, en mettant l'acétone en contact avec du chlorobromure de phosphore  $\text{PbCl}^3\text{Br}^2$ . Ce réactif se prépare en mélangeant quantités convenables de brome et de trichloreure de phosphore. Il agit à la manière du perchloreure de phosphore, quoique ne paraissant pas homogène et montrant deux couches de densité différente, qui pourtant cristallisent toutes deux quand on les refroidit avec de la glace. Il réagit vivement sur l'acétone et donne, après qu'on a

décomposé avec précaution l'oxychlorure de phosphore par l'eau, un bromure qui, distillé plusieurs fois, a passé entre 113 et 116 degrés, mais en paraissant se décomposer un peu. M. Linnemann a indiqué 118 degrés comme point d'ébullition du méthylbromacétol. Ce produit a donné à l'analyse :

I. Matière employée.....	0,4141 <sup>gr</sup>
Bromure d'argent.....	0,7535
Argent réduit.....	0,0045
II. Matière employée.....	0,2178
Bromure d'argent.....	0,3915
Argent réduit.....	0,0052

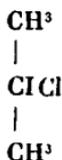
ou en centièmes :

	I.	II.	C <sup>o</sup> H <sup>o</sup> Br <sup>o</sup> .
Br.....	78,24	78,30	79,20

M. Linnemann a trouvé des nombres s'éloignant encore plus de la théorie.

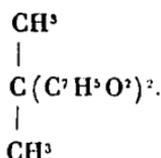
Nous avons pris la densité à zéro, point où elle était de 1,8149, et à 20 degrés où elle était réduite à 1,7825, ce qui donne un coefficient de dilatation de 0,00162.

Ce bromure, chauffé avec de l'eau à 160 degrés, régénère de l'acétone. Chauffé à 100 degrés avec du benzoate d'argent, il fournit une petite proportion d'un benzoate en beaux cristaux clinorhombiques, identiques avec ceux qu'a fournis à M. Oppenheim l'action de l'iodhydrate de propylène chloré sur le benzoate d'argent et que j'ai mesurés (1). Ceci montre bien que M. Oppenheim ne s'était pas trompé en assignant à son iodhydrate la formule

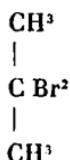


(1) *Mémoires de l'Académie de Berlin*, 1867.

et au benzoate la suivante :



Ce dernier doit évidemment se former lorsqu'on part du méthylbromacétol



L'iodure de phosphore n'a pas donné, avec l'acétone, de produit isolable : il s'est formé des corps bruns irritant fortement les yeux.

*Action du perchlorure de phosphore sur diverses autres acétones.*

*Butyrene.* — En traitant la butyrene  $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}$  par le perchlorure de phosphore, en décomposant par l'eau le mélange d'oxychlorure de phosphore avec les autres produits de la réaction, et en distillant ces derniers après les avoir convenablement lavés et séchés, on a pu séparer un premier liquide bouillant vers 140 degrés et qui a donné à l'analyse les nombres suivants :

I. Produit bouillant entre 140 et 150 degrés :

Matière employée.....	<sup>gr</sup> 0,2925
Acide carbonique .....	0,673
Eau.....	0,262

II. Même produit :

Matière employée.....	<sup>gr</sup> 0,3525
Chlorure d'argent.....	0,3755

## III. Produit recueilli entre 135 et 140 degrés :

Matière employée.....	0,3205 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,7395
Eau.....	0,2875

soit en centièmes :

	I.	II.	III.	C <sup>7</sup> H <sup>13</sup> Cl.
C.....	62,74	»	62,97	63,39
H.....	9,95	»	9,97	9,81
Cl.....	»	26,35	»	26,79

On a essayé de prendre la densité de vapeur du chlorure analysé; mais à la température de 209 degrés à laquelle on avait porté le bain d'huile, il y a eu une décomposition notable du produit, manifestée par la coloration brune du liquide resté dans le ballon, et par la présence dans ce dernier d'une proportion notable de gaz.

On n'a pas réussi non plus à isoler le second chlorure, qui aurait dû se produire dans la réaction. Une petite quantité de liquide recueillie entre 160 et 180 degrés, a donné à l'analyse les nombres suivants, qui paraissent indiquer qu'on avait entre les mains un mélange des deux composés C<sup>7</sup>H<sup>13</sup>Cl et C<sup>7</sup>H<sup>14</sup>Cl<sup>2</sup> :

I. Matière employée.....	0,301 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,6025
Eau.....	0,2295

Après une nouvelle distillation, le liquide passant entre 165 et 180 degrés, a donné :

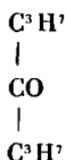
II. Matière employée.....	0,222 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,4565
Eau.....	0,177

ou en centièmes :

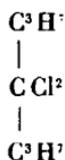
	I.	II.	C <sup>7</sup> H <sup>13</sup> Cl.	C <sup>7</sup> H <sup>14</sup> Cl <sup>2</sup> .
C.....	54,58	56,08	63,39	49,70
H.....	8,02	8,85	9,81	8,28

La simple distillation décompose le produit bichloré; il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il se forme en même temps une nouvelle proportion du produit monochloré. On pourrait sans doute réussir à isoler le premier en opérant sur une quantité suffisante de matière et en fractionnant dans le vide. Mais il suffit d'avoir montré que la réaction du perchlorure de phosphore sur la butyronc est entièrement analogue à celle sur l'acétone.

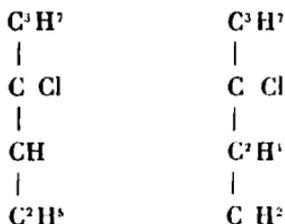
Quant à la constitution des produits obtenus, la butyronc étant



le composé bichloré doit être



Le composé monochloré, qui est un *heptylène chloré*, doit renfermer le chlore uni à un atome de carbone, qui n'est saturé par aucun atome d'hydrogène; mais les données manquent pour qu'il soit possible de déterminer où peut être enlevé l'atome d'hydrogène qui s'en va avec le chlore. L'une ou l'autre des deux formules suivantes exprime probablement sa constitution :



*Méthylbenzoyle*. — Cette acétone mixte (1), chauffée

avec du perchlorure de phosphore jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction, fournit un premier chlorure distillable, sans décomposition et bouillant à 190 degrés. L'analyse de ce corps a donné :

I. Matière employée.....	0,379 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,9525
Eau.....	0,181
II. Matière employée....	0,293
Chlorure d'argent.....	0,2985

ou en centièmes :

	I.	II.	C <sup>g</sup> H <sup>g</sup> Cl.
C.....	68,54	»	69,31
H.....	5,30	»	5,05
Cl.....	»	25,18	25,63

Il a la composition du styrol monochloré ou chlorocinnamène; mais il peut en être différent, quoique fournissant comme lui, ainsi qu'on le verra plus bas, de l'acéténylbenzène.

Les produits bouillant plus haut et ne distillant pas entièrement sans décomposition, ont donné :

I. Produit recueilli entre 220 et 230 degrés :

Matière employée.....	0,394 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,799
Eau.....	0,130

II. Produit recueilli entre 230 et 235 degrés :

Matière employée....	0,3525 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,713

L'eau a été perdue.

III. Produit recueilli entre 235 et 240 degrés :

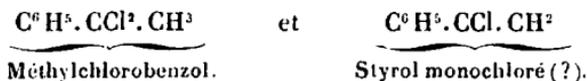
Matière employée.....	0,3115 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,614
Eau.....	0,097

(<sup>1</sup>) Voir plus bas la préparation de ce produit.

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	$C^6H^6Cl^2$ .	$C^6H^6Cl$ .
C. . . .	55,30	55,14	53,74	54,85	55,49
H. . . .	3,66	"	3,46	4,57	3,46

Les deux analyses I et II s'accordent mieux avec la formule  $C^6H^6Cl^2$ , qu'avec celle du méthylchlorobenzol  $C^6H^5Cl^2$ . Il est très-possible en effet que le chlorure  $C^6H^7Cl$ , maintenu longtemps en contact avec le perchlore de phosphore, perde un atome d'hydrogène qui soit remplacé par du chlore. Cette supposition est rendue probable par l'analyse III, qui indique le mélange d'un corps encore plus chloré en petite quantité. Le manque de matière n'a pas permis de poursuivre l'étude de ces composés, auxquels appartiennent les formules de constitution suivantes :



*Action de la potasse alcoolique sur les chlorures dérivés du méthylbenzoyle.*

En chauffant à 120 degrés environ avec un excès d'une solution concentrée de potasse dans l'alcool, le produit de l'action du perchlore de phosphore sur le méthylbenzoyle, on a obtenu un liquide insoluble dans l'eau, d'une odeur aromatique, ayant tous les caractères de l'acéténylbenzine de M. Glaser <sup>(1)</sup>. Il donnait comme elle, avec le protochlorure de cuivre ammoniacal, un précipité jaun-serin, et avec l'azotate d'argent ammoniacal un précipité blanc.

Le méthylbenzoyle, qui peut aussi être considéré comme de l'acétylphényle, renferme, de même que l'acétone, le radical acétyle; on voit que dans la transformation de ces

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVII, p. 908.

deux acétones en chlorures et dans celle que fait subir aux chlorures la potasse alcoolique ou l'alcool sodé, le radical acétyle est transformé en acétényle,  $(C-C-H)'$ , si on donne ce nom au résidu monoatomique de l'acétylène auquel on a enlevé H. Cette suite de réactions est donc propre à fournir d'une manière générale une série de dérivés de l'acétylène, dans lesquels un atome d'hydrogène de ce carbure est remplacé par un radical monoatomique.

*Valéral et méthylbutyryle.* — Il restait une question à résoudre relativement aux chlorures à deux atomes de chlore dérivés des acétones. Nous avons fait voir que ceux à un atome de chlore se confondent, au moins pour l'acétone ordinaire, avec les hydrocarbures correspondants monochlorés. M. Beilstein <sup>(1)</sup> a démontré d'un autre côté que le chlorure d'éthylidène obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'aldéhyde est identique avec le chlorure d'éthyle chloré préparé en faisant agir le chlore sur le chlorure d'éthyle.

Il y avait lieu de se demander si cette identité s'étendait à tous les termes de la série, et d'étudier les relations des chlorures dérivés des acétones avec ceux des aldéhydes isomériques. Ce que nous savons de la constitution des acétones et des aldéhydes permettait de prévoir que les chlorures dérivés seraient isomériques et non identiques, et c'est en effet ce que l'expérience a confirmé.

On s'est proposé de comparer le chlorure d'amyle chloré, avec le chlorovalérol et avec le méthylchlorobutyrol. Pour cela, on a commencé par préparer le chlorure d'amyle chloré, par l'action du chlore sur le chlorure d'amyle à chaud.

On a isolé, après un très-grand nombre de distillations fractionnées, un liquide bouillant vers 160 degrés, et qui a donné à l'analyse les nombres suivants :

---

(<sup>1</sup>) *Bulletin de la Société Chimique*, 1<sup>re</sup> série, t. I, p. 62 (1859).

## I. Produit recueilli entre 150 et 160 degrés :

Matière employée.....	0,322 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,507
Eau.....	0,2105

## II. Produit recueilli entre 155 et 165 degrés :

Matière employée.....	0,2755 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,433
Eau.....	0,177

## III. Produit recueilli entre 160 et 170 degrés :

Matière employée.....	0,349 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,5405
Eau.....	0,229

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	C <sup>5</sup> H <sup>10</sup> Cl <sup>2</sup> .
C. . . . .	42,94	42,86	42,26	42,55
H. . . . .	7,26	7,13	7,28	7,09

On peut donc admettre que le point d'ébullition du chlorure d'amyle chloré est situé vers 160 degrés.

D'un autre côté, on a préparé du valéral, par l'oxydation de l'alcool amylique au moyen du bichromate de potasse ; on a isolé les aldéhydes à l'aide du bisulfite de soude ; on a décomposé le bisulfite de valérylsodium par l'ébullition avec du carbonate de soude, et enfin on a distillé en fractionnant. Le valéral recueilli entre 95 et 105 degrés a donné à l'analyse :

Matière employée.....	0,277 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,702
Eau.....	0,301

ou en centièmes :

		C <sup>5</sup> H <sup>10</sup> O.
C.....	69,11	69,76
H.....	12,07	11,62

Ce valéral, ayant été traité par le perchlore de phos-  
8.

phore, s'est transformé par une réaction très-vive, et qu'il a fallu modérer en refroidissant le vase, en un liquide qui a été soumis à la distillation fractionnée, après que l'oxychlorure de phosphore eut été décomposé par l'eau, et la substance huileuse non décomposable lavée et séchée.

L'analyse a donné :

I. Pour la partie recueillie de 120 à 130 degrés :

Matière employée.....	0,232 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,388
Eau.....	0,158

II. Pour la partie recueillie entre 130 et 140 degrés :

Matière employée.....	0,282 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,4575
Eau.....	0,193

III. Pour la partie recueillie entre 130 et 135 degrés :

Matière employée.....	0,2075 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,331
Eau.....	0,140

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	C <sup>8</sup> H <sup>10</sup> Cl <sup>2</sup> .
C....	45,52	44,24	43,50	42,55
H....	7,56	7,60	7,49	7,09

On a pensé que l'excès permanent de carbone trouvé dans ces analyses pouvait provenir de l'existence d'une petite quantité de valéral non attaqué resté mélangé au produit. On a donc chauffé doucement le liquide avec une quantité suffisante de perchlorure de phosphore; on a lavé, séché et distillé de nouveau. Cette fois, l'analyse a donné les nombres suivants :

I. Produit bouillant de 125 à 132 degrés :

Matière employée.....	0,266 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,4195
Eau.....	0,1745

## II. Produit bouillant de 130 à 135 degrés :

Matière employé.....	gr 0,264
Acide carbonique.....	0,4095
Eau.....	0,1715

## III. Produit recueilli de 130 à 135 degrés :

Matière employée.....	gr 0,227
Chlorure d'argent.....	0,4685

## IV. Le liquide I ayant été redistillé et recueilli entre 126 et 130 degrés, a donné à l'analyse :

Matière employée.....	gr 0,2995
Acide carbonique.....	0,5105
Eau.....	0,199

ce qui indique une décomposition notable en acide chlorhydrique et amylène chloré; en effet, on a en centièmes :

	I.	II	III.	IV.	C <sup>5</sup> H <sup>10</sup> Cl <sup>2</sup> .
C.....	43,00	42,30	"	46,48	42,55
H.....	7,28	7,21	"	7,30	7,09
Cl.....	"	"	51,05	"	50,35

On voit que le point d'ébullition du chlorovalérol est situé vers 130 degrés, et par conséquent distant de 30 degrés environ de celui du chlorure d'amyle chloré. Quelque part que l'on veuille faire à l'incertitude des points d'ébullition de substances isolées par distillation fractionnée, comme le chlorure d'amyle chloré, il est impossible de ne pas admettre que les deux produits examinés sont différents. Nous pensons donc qu'il y a lieu de conclure que la relation observée par M. Beilstein n'est pas générale et qu'elle se borne au premier terme de la série.

Il nous reste à parler du produit de l'action du perchlore de phosphore sur le méthylbutyryle. L'opération ayant été conduite comme d'ordinaire, on a séparé par la distillation deux liquides bouillant, l'un entre 120 et

130 degrés, et l'autre entre 90 et 100 degrés. L'analyse a prouvé que le dernier est un amylène chloré :

Matière employée.....	0,2185 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,456
Eau.....	0,169

ou en centièmes :

		C <sup>5</sup> H <sup>10</sup> Cl.
C.....	56,91	57,41
H.....	8,61	8,61

Quant au premier, il était sans doute un mélange d'amylène chloré et du chlorure C<sup>5</sup>H<sup>10</sup>Cl<sup>2</sup> : les chiffres trouvés dans l'analyse s'accordent tout à fait avec cette supposition. Mais on n'a pas réussi à isoler le méthylchlorobutyrol, la quantité de produit n'étant pas assez grande et la décomposition en acide chlorhydrique et amylène chloré trop facile. Nous n'avons pas pu d'ailleurs opérer sur de très-grandes quantités de méthylbutyryle, la préparation de cette acétoné mixte à l'état de pureté étant très-longue et pénible, et le rendement des opérations peu avantageux.

Nous ne pouvons donc pas déterminer le point d'ébullition du méthylchlorobutyrol. Toutefois, d'après le point d'ébullition même du mélange analysé, il y a lieu de croire que celui du produit pur est supérieur à 130 degrés, c'est-à-dire au point d'ébullition du chlorovalérol. En supposant qu'il existe entre les points d'ébullition du méthylchlorobutyrol et de l'amylène chloré, la même différence (45 degrés) qu'entre ceux du méthylchloracétol et du propylène chloré, on tomberait sur 140 degrés. Cette comparaison, que nous n'avons pu achever faute de matière, ainsi que celle des dérivés monochlorés, mériterait d'être reprise, en y joignant celle des chlorures dérivés de la propione, du méthylisobutyryle, etc. Elle serait à peine nécessaire pour démontrer la non-identité de ces chlorures ; mais elle offrirait de l'intérêt à cause des relations qu'elle pourrait faire

apercevoir entre la constitution de ces nombreux isomères et leurs propriétés physiques et chimiques.

*Action de la potasse alcoolique sur les chlorures dérivés du méthylbutyryle.*

Le méthylbutyryle renferme, comme l'acétone et comme le méthylbenzoyle, le groupe acétyle. Il doit donc être susceptible de fournir un dérivé de l'acétylène. En effet, en chauffant à 140 degrés le mélange de chlorures qu'on obtient par l'action du perchlorure de phosphore sur le méthylbutyrique avec de la potasse alcoolique concentrée, et en traitant le produit par l'eau, on isole un hydrocarbure volatil d'une odeur alliagée, bouillant vers 50 degrés. Ce corps donne avec le protochlorure de cuivre ammoniacal un composé jaune clair, et avec l'azotate d'argent ammoniacal un précipité blanc ressemblant tout à fait à ceux fournis par l'allylène. Le composé cuivreux, traité par l'acide chlorhydrique, régénère l'hydrocarbure primitif susceptible de se combiner de nouveau avec le cuivre. Chauffé sur une lame de platine, il commence par brunir, puis se décompose rapidement, mais sans détoner, en dégageant des vapeurs brunes.

L'hydrocarbure obtenu doit avoir une constitution exprimée par la formule  $C^3H^7-C-CH$ ; on peut le désigner par le nom de *propylacétylène*. On voit qu'il est un homologue de l'acétylène à un tout autre titre que d'autres hydrocarbures de même formule brute, mais qui ne renferment pas le groupe  $(C-CH)'$ , auquel paraît appartenir la propriété d'échanger H contre  $\frac{1}{2}(Cu^2)$ . Il nous paraît important de faire cette distinction et de séparer ainsi des carbures acétyléniques le valérylène de M. Reboul, le crotonylène de M. Caventou, et les autres carbures tétratomiques obtenus par M. Truchot.

## ACÉTONES MIXTES.

On peut appeler *acétone normale* d'un acide celle qui présente avec lui les mêmes relations qui lient l'acétone proprement dite à l'acide acétique, c'est-à-dire qui renferme le radical de l'acide uni au radical alcoolique contenant 1 atome de carbone de moins que l'acide, ou encore qui est formée par l'union du carbonyle à deux fois le même radical alcoolique :

Acide acétique.



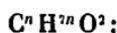
Acétone.



ou



Acide.



Acétone normale.

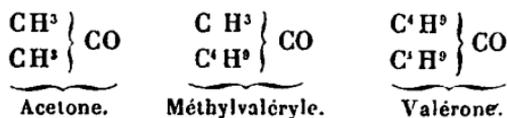


ou



Toute acétone renfermant deux radicaux hydrocarbonés différents peut être considérée comme une acétone mixte.

Les acétones mixtes ont été découvertes par M. Williamson (<sup>1</sup>); ce chimiste distingué, guidé par la même idée qui lui avait fait découvrir les éthers mixtes, ayant distillé ensemble un mélange d'acétate et de valérate de potasse, a obtenu un produit intermédiaire entre les acétones correspondant aux acides employés :



Comme il était facile de le prévoir, la réaction découverte par M. Williamson est générale, et s'applique, non-seulement à toute la série des acides gras, mais encore à

(<sup>1</sup>) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXI, p. 86 (1851).

celle des acides aromatiques. Elle offre cet intérêt particulier qu'elle permet de réaliser la synthèse de certains hydrocarbures, car, ainsi que nous l'avons montré dans le Chapitre précédent, tous les atomes de carbone contenus dans l'acétone forment un groupement stable qui n'est détruit que par des actions oxydantes énergiques; et, en remplaçant préalablement l'oxygène de l'acétone par du chlore, on peut passer par substitution inverse de l'acétone à l'hydrocarbure correspondant.

*Méthylbenzoyle.* — Pour obtenir une acétone mixte appartenant à la fois aux séries des acides gras et aromatiques, on a fait un mélange intime de benzoate et d'acétate de chaux, en pesant quantités équivalentes de ces deux acides et en saturant le mélange par un lait de chaux, puis évaporant et desséchant. La matière ainsi préparée, distillée par petites portions dans des cornues de verre lutées, a fourni un produit liquide composé de deux couches. La couche huileuse plus légère, séparée du liquide aqueux, séchée et soumise à la distillation fractionnée, a donné des produits bouillant depuis 60 degrés jusqu'au-dessus de 300 degrés. Par des distillations répétées et en s'aidant de la solubilité dans l'eau de l'un des produits, on a réussi à isoler de l'acétone, de la benzine, puis un liquide bouillant vers 198 degrés. Les portions distillant au-dessus de cette température formaient un liquide brun et visqueux, dans lequel, au bout d'un temps très-long, ont fini par se déposer des cristaux de benzophénone.

Quant au produit bouillant vers 198 degrés, l'analyse a montré que c'était le corps cherché, l'acétone mixte acéto-benzoïque, ou *méthylbenzoyle*.

#### I. Liquide bouillant vers 198 degrés :

Matière employée . . . . .	0,353 <sup>gr</sup>
Acide carbonique . . . . .	1,0355
Eau . . . . .	0,2355

## II. Liquide recueilli de 195 à 200 degrés :

Matière employée.....	0,2625 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,7715
Eau.....	0,1625

ou en centièmes :

	I.	II.	C <sup>6</sup> H <sup>8</sup> O.
C.....	80,00	80,15	80,00
H.....	7,41	6,87	6,66

ce qui s'accorde avec la formule



ou



ou encore



La densité du liquide a été trouvée de 1,032 à 15 degrés.

Les nombres suivants donnent pour la densité de vapeur 4,27, la théorie exigeant 4,15 :

Poids du ballon plein d'air....	60 <sup>gr</sup> ,421
Poids du ballon plein de vapeur.	60 <sup>gr</sup> ,8656
Température de la balance.....	14°
Hauteur barométrique.....	754 <sup>mm</sup> ,5
Capacité du ballon.....	289 <sup>cc</sup> ,5
Température du bain.....	274°
Air restant.....	0 <sup>cc</sup>

Le méthylbenzoyle cristallise en grandes et belles lames qui paraissent appartenir au type clinorhombique. Elles fondent à 15 degrés et se solidifient à 10 degrés; mais sont susceptibles de rester liquides pendant longtemps même à 0 degré. Son odeur est suave et ressemble beaucoup à celle de l'essence d'amandes amères. Il est insoluble dans l'eau; miscible à l'alcool et à l'éther.

Il ne se combine pas avec le bisulfite de soude. Nous avons dit plus haut comment il se comporte en présence du perchlorure de phosphore.

*Méthylbutyryle*. — En opérant de même avec l'acide butyrique et l'acide acétique, on a constaté un dégagement abondant de gaz, et on a obtenu également deux couches de liquide. La couche surnageante, décantée, desséchée à l'aide du chlorure de calcium et soumise à la distillation, a fourni une série de produits bouillant depuis 56 degrés environ et jusqu'au-dessus de 150 degrés. En fractionnant méthodiquement ces produits par distillation, on arrive à isoler trois parties bouillant entre 65 et 75 degrés, entre 105 et 115 degrés, et entre 125 et 150 degrés.

La portion bouillant entre 105 et 115 degrés est l'acétone mixte acétobutyrique, ou *méthylbutyryle*, ainsi que le prouvent les analyses suivantes :

I. Produit bouillant entre 105 et 115 degrés :

Matière employée.....	0,236 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,601
Eau.....	0,2545

II. Produit bouillant entre 100 et 110 degrés :

Matière employée.....	0,315 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,7995
Eau.....	0,334

III. Produit bouillant de 103 à 113 degrés :

Matière employée.....	0,2815 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,720
Eau.....	0,2935

IV. Produit resté dans le ballon à densité de vapeur :

Matière employée.....	0,237 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,606
Eau perdue.	

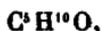
V. Produit bouillant de 100 à 110 degrés :

Matière employée.....	0,229 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,5825
Eau.....	0,237

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.	C <sup>2</sup> H <sup>10</sup> O.
C.....	69,44	69,22	69,75	69,75	69,37	69,76
H....	11,98	11,78	11,57	"	11,49	11,62

Le produit a donc bien pour formule :



ou, d'après son mode de formation,



ou encore



La densité du méthylbutyryle à 0 degré est de 0,837.

On a trouvé pour la densité de vapeur 2,97. C'est le nombre même exigé par la théorie.

Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon.....	0 <sup>gr</sup> , 2745
Température de la balance.....	20°
Température du bain.....	216°, 5
Hauteur barométrique... ..	761 <sup>mm</sup> , 4
Capacité du ballon.....	287 <sup>cc</sup> , 5
Air restant.....	0 <sup>cc</sup> , 3

Le liquide resté dans le ballon a été analysé (IV) et a fourni la proportion de carbone appartenant au méthylbutyryle. Une autre densité de vapeur, faite avec un produit un peu moins pur, a donné le chiffre de 3,14 :

Excès de poids du ballon.....	0 <sup>gr</sup> , 4305
Température de la balance.....	26°
Hauteur barométrique.....	765 <sup>mm</sup> , 0
Température du bain.....	199°
Capacité du ballon.....	268 <sup>cc</sup>
Air restant.....	1 <sup>cc</sup> , 2

Le méthylbutyryle est un liquide étheré d'une odeur assez agréable; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

On a essayé de préparer une acétone mixte acétopalmitique; mais on n'a réussi à isoler dans les produits de la distillation qu'un corps solide cristallisable, bouillant entre 300 et 350 degrés, et en outre une petite quantité d'un hydrocarbure également solide et plus soluble dans l'alcool à froid.

L'analyse a montré que le premier corps était de la palmitone.

## I. . . .

Matière employée.....	8 <sup>r</sup> 0,290
Acide carbonique.....	0,872
Eau.....	0,3615

II. Produit traité par la potasse et cristallisé dans l'alcool :

Matière employée.....	8 <sup>r</sup> 0,2445
Acide carbonique.....	0,739
Eau.....	0,3085

ou

	I.	II.	C <sup>21</sup> H <sup>32</sup> O.
C.....	82,06	82,43	82,66
H.....	13,86	14,01	13,77

Les produits bouillant à une température inférieure à la palmitone étaient souillés d'hydrocarbures dont on n'a pu la débarrasser. On n'en a d'ailleurs obtenu qu'une très-petite proportion; la raison de ce fait sera indiquée plus bas.

*Production des acétones mixtes dans la distillation d'un seul sel de chaux.* — Ayant distillé du butyrate de chaux pour préparer la butyrone, on a remarqué qu'en outre de ce dernier produit, et du butyral dont la formation a été signalée par M. Chancel (1), on obtient une quantité

(1) *Journal de Chimie et de Pharmacie*, 3<sup>e</sup> série, t. VII, p. 113.

considérable de liquides bouillant à des températures intermédiaires. En soumettant les produits à des distillations fractionnées méthodiques et répétées un grand nombre de fois, on a reconnu que vers les températures de 105 à 115 degrés, et surtout de 127 à 130 degrés, on recueillait une quantité beaucoup plus grande de produits, qu'aux températures intermédiaires.

Le liquide bouillant de 127 à 130 degrés a donné à l'analyse :

I. ...

Matière employée.....	0,325 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,8575
Eau.....	0,3535

II. Produit bouillant de 129 à 131 degrés :

Matière employée.....	0,2805 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,741
Eau.....	0,307

ou en centièmes :

	I.	II.	C <sup>6</sup> H <sup>12</sup> O.
C.....	71,93	72,08	72,0
H.....	12,08	12,15	12,0

La densité à 0 degré a été trouvée de 0,833.

On a obtenu pour la densité de vapeur les nombres suivants :

Excès de poids du ballon.....	0 <sup>gr</sup> , 398
Température de la balance.....	20 <sup>o</sup>
Température du bain.....	223 <sup>o</sup>
Hauteur barométrique.....	757 <sup>mm</sup> , 4
Capacité du ballon.....	320 <sup>cc</sup>
Air restant.....	11 <sup>cc</sup> , 6

Ces données conduisent à une densité de 3,58.

La formule C<sup>6</sup>H<sup>12</sup>O exige 3,43.

Quant au produit bouillant entre 105 et 115 degrés, il a donné à l'analyse :

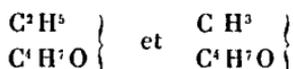
Matière employée.....	0,299	<sup>5r</sup>
Acide carbonique.....	0,763	
Eau.....	0,3205	

ou en centièmes :

		C <sup>5</sup> H <sup>10</sup> O.
C.....	69,64	69,76
H.....	11,92	11,62

Les propriétés de ce dernier se confondent avec celles du méthylbutyryle obtenu par la distillation d'un mélange d'acétate et de butyrate de chaux, et celles du précédent produit s'en rapprochent beaucoup.

Les liquides isolés ont donc une composition qui est exprimée par les formules C<sup>6</sup>H<sup>12</sup>O et C<sup>5</sup>H<sup>10</sup>O ; ce sont deux acétones mixtes, l'éthylbutyryle et le méthylbutyryle,



Leur mode de formation est aisé à comprendre : en effet, dans la distillation sèche du butyrate de chaux, il se dégage, ainsi que l'a fait voir M. Berthelot (1), des hydrocarbures de nature très-diverse. Une partie de ces hydrocarbures, au lieu de se dégager, se combine avec le radical butyrique mis en liberté, et donne ainsi lieu à la formation d'acétones mixtes. La formation du butyral, signalée par M. Chancel, aurait pu faire prévoir celle des acétones mixtes.

Le méthylbutyryle et l'éthylbutyryle ne sont d'ailleurs pas les seules acétones mixtes qui prennent naissance dans ces circonstances. Depuis la première publication des faits qui précèdent, M. Limpricht (2) a trouvé dans les produits

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. LIII, p. 158.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVIII, p. 183.

de la distillation sèche du butyrate de chaux, des composés qu'il a reconnus être des acétones mixtes, et auxquels il a donné les noms de méthylbutyrone, éthylbutyrone, propylbutyrone et butylbutyrone.

M. Fittig <sup>(1)</sup> a constaté qu'il se forme des produits analogues, la *méthylacétone* et l'*éthylacétone*, dans la distillation des acétates, en même temps que la dumasine signalée par M. Kane.

La production plus ou moins abondante des produits supérieurs paraît dépendre de la rapidité plus ou moins grande de la décomposition et de la masse du butyrate mise en œuvre à la fois. On sait que les préparations d'acétones donnent des rendements plus avantageux lorsqu'elles sont faites sur de très-petites quantités. C'est ce qui a été réalisé dans les expériences précédentes et on n'a obtenu qu'une quantité relativement très-faible de produits bouillant à une température plus élevée que la butyrone.

Quant au butyral, on a recueilli vers 70 degrés une petite quantité d'un liquide dont la composition, ainsi que le prouve l'analyse suivante, se rapprochait de celle de ce composé :

Matière employée.....	0,3385
Acide carbonique.....	0,816
Eau.....	0,347

ou en centièmes :

		C <sup>1</sup> H <sup>1</sup> O.
C.....	65,74	66,66
H.....	11,38	11,11

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CX p. 17.

ACTION DE L'HYDROGÈNE NAISSANT SUR LES ALDÉHYDES  
ET SUR LES ACÉTONES.

*Hydrure de benzoyle.* — Peu de temps après que M. Wurtz (1) eut reconnu que l'hydrogène à l'état naissant pouvait se fixer sur l'oxyde d'éthylène et le transformer en alcool, je tentai de réaliser une transformation analogue avec l'hydrure de benzoyle. M. Wurtz avait essayé déjà, mais en vain, de combiner avec l'aldéhyde l'hydrogène dégagé par l'action du zinc sur l'acide sulfurique étendu. Il n'avait pas employé dès l'abord l'amalgame de sodium, ainsi qu'il l'a fait depuis avec succès, dans la crainte que l'aldéhyde ne fût résinifié par la soude formée.

Avec l'hydrure de benzoyle, la réaction se produit très-facilement. On laisse en contact pendant quelques jours l'hydrure avec de l'eau et avec de l'amalgame de sodium, qu'on renouvelle de temps à autre. Au bout de ce temps, on décante la couche huileuse surnageante, et on l'agite avec du bisulfite de soude en solution saturée. On remarque dès l'abord que l'huile ne se combine plus entièrement avec le bisulfite. On laisse le mélange d'huile et de cristaux en contact pendant quelques heures avec le bisulfite, en agitant encore de temps à autre, puis on ajoute de l'eau. Le bisulfite de benzoylsodium se dissout et la solution est recouverte d'une couche d'un liquide huileux qu'on décante à l'aide d'un entonnoir. Ce produit peut être traité une seconde fois par le bisulfite; mais ce deuxième traitement n'est pas nécessaire, si le premier a été fait avec assez de soin.

Le liquide lavé avec de l'eau pure est desséché à l'aide de la baryte caustique, puis distillé. Il entre en ébullition à 203 degrés et passe presque entièrement à la distillation

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIV, p. 280.

avant 210 degrés (1). Son odeur est très-différente de celle de l'essence d'amandes amères, et l'analyse prouve que c'est l'hydrate de benzyle  $C^7H^8O$  :

Matière employée.....	0,2435 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,695
Eau.....	0,165

ou en centièmes :

		$C^7H^8O$ .	$C^7H^8O$ .
C.....	77,83	77,77	79,24
H.....	7,53	7,40	5,66

Ainsi, comme pour l'oxyde d'éthylène, deux atomes d'hydrogène se sont fixés sur une molécule d'aldéhyde benzoïque, pour donner naissance à l'alcool correspondant.

Cette réaction peut être employée avec avantage pour la préparation de l'alcool benzoïque. L'hydrure de benzoyle non transformé et dissous à l'état de combinaison avec le bisulfite de soude, est facilement isolé ; il suffit de chauffer la liqueur aqueuse avec addition de carbonate de soude ; il peut ensuite fournir une nouvelle proportion d'hydrate de benzyle.

La fixation de l'hydrogène naissant sur l'essence d'amandes amères a lieu également dans une solution acide ; mais on ne peut pas remplacer l'amalgame de sodium par le zinc, l'hydrure de benzoyle ayant la propriété d'arrêter la dissolution du zinc dans l'acide sulfurique. Dans une expérience qu'on a faite, on a vu le métal se couvrir de grosses bulles d'hydrogène, mais le dégagement du gaz était à peine appréciable ; au bout de plusieurs semaines, les lames de zinc quoiqu'un peu corrodées, se trouvaient encore entières dans une liqueur fortement acide. En même

---

(1) La petite quantité de liquide bouillant au-dessus de cette température, est sans doute identique avec l'hydrobenzoïne de M. Zinin (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 125), dont la formation doit être analogue à celle de la pinakone. La très-faible proportion de ce produit qui a pris naissance n'a pas permis de le comparer avec l'hydrobenzoïne.

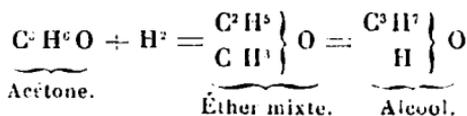
temps, il s'était formé des cristaux d'acide benzoïque, par l'action de l'air sur l'aldéhyde benzoïque.

*Hydrure de valéryle.* — Ayant traité par l'amalgame de sodium et par l'eau l'hydrure de valéryle préparé par l'action de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse, et ayant ensuite mélangé le produit avec une petite quantité d'acide sulfurique ; puis ayant étendu d'eau, au bout de quelques heures, et ayant saturé la liqueur acide par du carbonate de baryte, j'ai obtenu en filtrant et en évaporant, des cristaux d'amylsulfate de baryte, en tout semblables à ceux que fournit l'alcool amylique. Y ayant dosé la baryte, j'ai trouvé que 0<sup>gr</sup>, 290 du sel ont fourni 0<sup>gr</sup>, 152 de sulfate de baryte, ce qui correspond à 30,84 pour 100 de baryum. La formule  $(\text{SO}^2 \text{C}^2 \text{H}^5 \text{O})^2 \text{O}^2 \text{Ba}$  exige 31, 20 pour 100.

M. Wurtz a fait voir depuis que le valéral préparé par distillation du formiate et du valérate de chaux fournit aussi de l'alcool amylique.

Il s'était donc formé de l'alcool amylique, et l'on peut conclure de ce fait et du précédent, ainsi que de la transformation de l'aldéhyde vinique en alcool, que les aldéhydes en général sont susceptibles de fixer 2 H pour se transformer en alcools, de même qu'elles peuvent fixer O pour se transformer en acides. Il résulte de cette dernière propriété qu'elles donnent des alcools proprement dits auxquels correspond un acide et non des isoalcools. (*Voir plus bas.*)

*Acétone.* — La transformation des aldéhydes en alcools étant constatée, il devenait intéressant de rechercher si les acétones, participant à la plus grande partie des propriétés des aldéhydes, ne seraient pas, elles aussi, susceptibles de s'hydrogéner de la même manière et de fournir soit un éther, soit un alcool :



Comme on pouvait le prévoir en raison de la stabilité du groupement  $C^3$  dans l'acétone, stabilité démontrée par l'action du perchlorure de phosphore, c'est la deuxième hypothèse qui s'est trouvée conforme aux faits.

On fait réagir l'amalgame de sodium sur l'acétone mélangée avec une grande quantité d'eau, dans une fiole fermée par un bouchon que traverse un tube simplement effilé, ou doublement recourbé et plongeant dans une éprouvette pleine d'eau. On ajoute de temps à autre de l'amalgame frais. Lorsque la réaction a marché pendant quelques jours, on voit se séparer à la surface du liquide une couche plus légère, qui augmente lorsqu'on ajoute au mélange une certaine quantité de carbonate de potasse. Cette couche, décantée à l'aide d'un entonnoir, déshydratée au moyen du carbonate de potasse et soumise à la distillation, commence à bouillir vers 75 degrés ou même vers 80 degrés, lorsque la réaction a été suffisamment prolongée. Une grande partie passe entre 80 et 90 degrés ; beaucoup moins entre 90 et 100 degrés, et à partir de cette température, le thermomètre s'élève rapidement jusqu'à 175 degrés, où l'on recueille une proportion notable d'un liquide visqueux.

Le produit qui a distillé entre 80 et 90 degrés est formé d'un mélange d'acétone, d'eau et d'un alcool ayant la composition de l'alcool propylique. On peut isoler ce dernier en agitant le liquide avec du bisulfite de soude en solution saturée et en le laissant digérer longtemps avec ce réactif. On filtre ensuite la partie non combinée ou bien on la sépare des cristaux de bisulfite d'acétone-sodium en distillant dans le vide. La distillation se fait à une température où l'on n'a pas à craindre que la combinaison de bisulfite et d'acétone se décompose. Le liquide filtré ou distillé est ensuite rectifié plusieurs fois sur la baryte et bout d'une manière presque constante entre 84 et 86 degrés, mais il renferme encore de l'eau. Ce produit paraît former un

hydrate défini ; il présente une composition à peu près constante, et, chose curieuse, cette composition est celle de l'alcool ordinaire :

I. Produit bouillant de 80 à 85 degrés :

Matière employée.....	0,253 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,4853
Eau.....	0,286

II. Produit distillé sur la baryte et bouillant de 84 à 86 degrés :

Matière employée.....	0,255 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,4815
Eau.....	0,297

III. Produit bouillant de 84 à 87 degrés, distillé sur la baryte plusieurs fois :

Matière employée.....	0,245 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,467
Eau.....	0,288

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	$C^2H^5O$ .	$C^2H^5O + \frac{1}{2}H^2O$ .	$C^2H^5O$
C. .	52,31	51,49	51,91	52,17	52,17	60,00
H..	12,55	12,94	13,06	13,04	13,08	13,03

Des faits analogues ont été observés pour divers alcools par MM. Berthelot, Erlenmeyer, etc. Pour obtenir l'alcool à l'état anhydre, il a fallu en faire réagir une partie sur le sodium, et distiller le reste sur le produit cristallin qui avait pris naissance. Après cette nouvelle rectification, le liquide a passé à la distillation entre 86 et 88 degrés et a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule  $C^3H^8O$  :

Matière employée.....	0,242 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,535
Eau.....	0,296

soit :

		C <sup>3</sup> H <sup>7</sup> O.
C.....	60,29	60,0
H.....	13,59	13,3

L'alcool obtenu a donc bien avec l'acétone la même relation de composition que l'alcool vinique avec l'aldéhyde ; cette composition est celle de l'alcool propylique, mais nous verrons qu'il est néanmoins différent de l'alcool propylique et qu'il y a donc lieu de le désigner par le nom d'*alcool isopropylique*.

Il est identique avec l'alcool qu'a obtenu M. Berthelot par l'action de l'acide sulfurique sur le propylène (1). Cette identité rendue probable, par le point d'ébullition des deux produits et par la particularité constatée sur tous deux, de pouvoir se dissoudre à froid dans une solution concentrée de chlorure de calcium, et de devenir insoluble à chaud, a été confirmée par l'étude que M. Berthelot a faite des produits d'oxydation de son alcool. Ce dernier fournit, en effet, de l'acétone, comme l'alcool isopropylique (2).

Quoique les procédés que nous venons de décrire puissent donner de l'alcool isopropylique pur, il vaut mieux, lorsqu'on veut être entièrement sûr que le produit ne renferme plus d'acétone, transformer le liquide bouillant entre 80 et 90 degrés en iodure, en y ajoutant du phosphore et de l'iode, comme on fait pour la préparation des éthers iodhydriques. Lorsque l'iode refuse de se dissoudre, et que le mélange dégage d'abondantes vapeurs iodhydriques, on arrête l'opération, et on distille jusqu'à ce que tout l'iodure ait passé. On lave avec une solution étendue de potasse, puis avec de l'eau, on dessèche et on distille. On obtient ainsi un iodure incolore ou légèrement coloré, bouillant entre 90 et 92 degrés, et ayant la composition de l'iodure de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XLIII, p. 399.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVII, p. 797.

propyle. L'analyse a donné :

I. Matière employée.....	0,4305 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,3365
Eau.....	0,161
II. Matière employée.....	0,4095
Acide carbonique.....	0,324
Eau.....	0,162
III. Matière employée.....	0,7425
Iodure d'argent. ....	1,0215

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> I.
C....	21,31	21,57	»	21,17
H....	4,15	4,39	»	4,11
I....	»	»	74,34	74,70

On a trouvé pour la densité à zéro 1,709. La densité de vapeur théorique est de 5,88; on a trouvé 5,97.

Ce chiffre résulte des données suivantes :

Excès du poids du ballon.....	1 <sup>gr</sup> ,079
Température de la balance.....	11°,0
Température du bain.....	143°,0
Hauteur barométrique.....	761 <sup>mm</sup> ,0
Capacité du ballon.....	281 <sup>cc</sup> ,0
Air restant.....	0 <sup>cc</sup>

L'iodure d'isopropyle est identique avec l'iodure que l'on obtient par l'action de l'acide iodhydrique ou de l'iode et du phosphore en proportions convenables sur la glycérine (1).

L'iodure réagit facilement sur l'acétate d'argent, en présence d'un excès d'acide acétique cristallisable. L'opération peut se faire dans des tubes scellés, ou dans un appareil disposé de manière à faire refluer les vapeurs. Lors-

(1) FRIESENMEYER, *Zeitschrift für Chemie*, p. 362 et 673 (1861).

que tout l'iodure est décomposé, on distille à siccité, on lave le produit avec une solution de carbonate de soude et on isole ainsi un liquide insoluble dans l'eau, qui n'est autre chose que l'acétate correspondant à l'iodure, c'est-à-dire l'acétate d'isopropyle. C'est un liquide d'une agréable odeur éthérée, qui, desséché sur le chlorure de calcium, bout de 90 à 93 degrés. Il a donné à l'analyse les nombres suivants :

I. Matière employée.....	5 <sup>r</sup>	0,2195
Acide carbonique.....		0,4685
Eau.....		0,2025

Le même produit a été séché encore une fois et distillé entre les mêmes limites de température; il a donné :

II. Matière employée.....	5 <sup>r</sup>	0,207
Acide carbonique.....		0,4417
Eau.....		0,1888

ou en centièmes :

	I.	II.	C <sup>s</sup> H <sup>10</sup> O <sup>s</sup> .
C.....	58,20	58,19	58,82
H.....	10,25	10,13	9,80

Cet acétate, saponifié par la potasse en vase clos, fournit l'alcool isopropylique pur.

L'iodure d'isopropyle, traité par l'oxyde d'argent humide, laisse dégager une grande quantité de gaz propylène absorbable par l'acide sulfurique, et fournit un liquide formé d'un mélange d'alcool isopropylique et d'oxyde d'isopropyle. Pour préparer l'alcool, il est de beaucoup préférable de passer par l'acétate.

Le butyrate d'isopropyle peut être préparé de la même manière que l'acétate; mais on l'a obtenu en chauffant, dans des tubes scellés, de l'acide butyrique avec de l'alcool isopropylique purifié par le bisulfite de soude. Ainsi pré-

paré et séparé de l'acide et de l'alcool, par des lavages avec du carbonate de soude et de l'eau, puis séché avec du chlorure de calcium, il bouillait entre 124 et 130 degrés, et possédait une agréable odeur de fruits.

Son analyse a donné :

Matière employée.....	0,253
Acide carbonique.....	0,593
Eau.....	0,2465

on en centièmes :

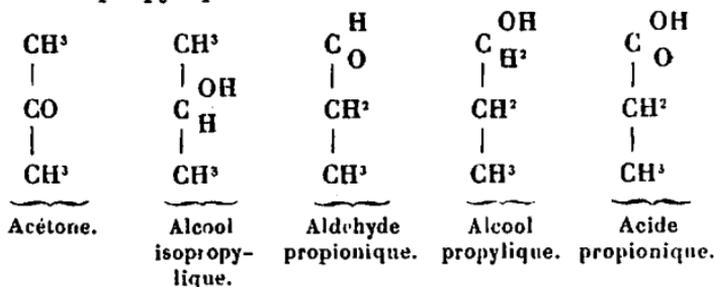
		C <sup>1</sup> H <sup>14</sup> O <sup>1</sup> .
C.....	63,94	64,61
H.....	10,83	10,76

En tout ceci, l'alcool isopropylique se comporte exactement comme les alcools proprement dits. Il possède pour-tant certaines propriétés spéciales, qui, en même temps que son point d'ébullition, le distinguent de l'alcool propylique normal.

Lorsqu'on l'oxyde par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, on recueille un liquide qui, traité convenablement, fournit de l'acétone bouillant à 56 degrés. Cette acétone, chauffée avec de l'oxyde d'argent humide pour voir si elle ne serait pas peut-être mélangée d'aldéhyde propionique, a donné, après élimination de l'argent dissous par l'hydrogène sulfuré, et neutralisation par le carbonate de baryte, un sel de baryte qui a fourni, pour 0<sup>gr</sup>,1565 de matière, 0<sup>gr</sup>,1435 de sulfate de baryte. Il renfermait donc 53,58 pour 100 de baryum et était de l'acétate pur; ce dernier contient en effet 53,72 de baryum.

L'alcool isopropylique régénère donc l'acétone par oxydation, et n'est pas susceptible de donner naissance à un acide renfermant même nombre d'atomes de carbone que lui. On se rend compte de cette propriété, si on remonte à la constitution de l'acétone, et si l'on en déduit celle de

l'alcool isopropylique :



On voit à l'inspection de ces formules que, dans l'alcool isopropylique, le carbone qui est en partie saturé par l'oxhydryle (résidu HO) l'est en même temps par 2 C ; c'est donc ce que M. Kolbe a appelé *alcool secondaire*.

Ces formules montrent en même temps qu'on ne peut pas remplacer dans l'alcool isopropylique H<sup>2</sup> par O, de manière à constituer le groupe CO<sup>2</sup>H, qui fait d'un composé organique un acide, tandis que ce remplacement se conçoit et s'opère facilement dans l'alcool propylique.

Lorsqu'on verse du brome dans de l'alcool isopropylique, on voit la coloration du brome disparaître peu à peu ; quand la coloration devient permanente, on chauffe doucement. Il se dégage un peu d'acide bromhydrique. Le liquide est à ce moment séparé en deux couches, dont l'une est formée d'eau chargée d'acide bromhydrique et renfermant en outre une petite quantité d'alcool isopropylique non attaqué ; l'autre contient un liquide bouillant de 60 à 63 degrés et un corps qui noircit lorsqu'on élève la température, mais qui peut être distillé dans le vide, et qui a passé entre 130 et 150 degrés sous une pression de 2 centimètres de mercure.

L'analyse a montré que le premier produit est du *bromure d'isopropyle* ; on a trouvé :

Matière employée . . . . .	0,255 <sup>gr</sup>
Acide carbonique . . . . .	0,2795
Eau . . . . .	0,136

ou en centièmes :

		C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> Br.
C.....	29,89	29,26
H.....	5,92	5,69

Le second a la composition d'un mélange d'acétone tri-bromée et d'acétone tétrabromée :

## I.

Matière employée.....	0,553 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,2085
Eau.....	0,043

## II.

Matière employée.....	0,639 <sup>gr</sup>
Bromure d'argent.....	1,268

## III. Produit distillé une deuxième fois :

Matière employée.....	0,5535 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,224
Eau.....	0,044

## IV. Même produit :

Matière employée.....	0,4235 <sup>gr</sup>
Bromure d'argent.....	0,8325

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> Br <sup>2</sup> O.	C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> Br <sup>4</sup> O.
C. ...	10,28	»	11,03	»	12,20	9,63
H. ...	0,86	»	0,88	»	1,01	0,53
Br. ...	»	84,44	»	83,64	81,35	85,37

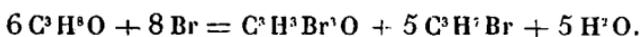
On n'a pas trouvé de bromoforme; M. Linnemann (1) avait indiqué la formation de ce produit. Peut-être cette différence tient-elle à ce que ce chimiste aurait employé un alcool impur renfermant encore de l'acétone et de l'eau, tandis que celui que j'ai consacré à cette expérience était

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 133.

entièrement pur. On sait que l'acétone, en présence de la potasse, est transformée par le brome en bromoforme. En présence de l'acétone et de l'eau, il a pu se produire une réaction oxydante analogue, tandis que la présence d'alcool isopropylique non attaqué, à la fin de mon expérience, prouve que, dans les circonstances où je m'étais placé, il n'a pu y avoir une action oxydante énergique.

Voici comment on peut interpréter la réaction. Le brome réagit sur l'alcool isopropylique en lui enlevant simplement 2 H pour le transformer en acétone. L'acétone s'empare d'une autre portion de brome pour former des produits de substitution bromés, et l'acide bromhydrique mis en liberté convertit une partie de l'alcool isopropylique en bromure d'isopropyle, avec élimination d'eau.

La réaction pourrait être exprimée par l'équation



Elle est analogue à celle qui se passe lorsque l'on fait agir le chlore ou le brome sur l'alcool. On sait que, dans ce cas, il se produit du chloral et du bromal, en même temps que du chlorure ou du bromure d'éthyle, et des produits d'oxydation, comme l'acide acétique, l'acide formique, etc. Or, l'acétone pouvant être considérée comme l'aldéhyde de l'alcool isopropylique, l'acétone tribromée correspond exactement au bromal.

Ces faits rapprochent l'alcool isopropylique des alcools proprement dits, et l'éloignent des hydrates d'hydrocarbures, ou pseudo-alcools, qui, comme l'a fait voir M. Wurtz, sont transformés par le brome, principalement en bromures  $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{Br}^2$  avec élimination d'eau.

L'action du brome sur l'iodure d'isopropyle conduit à des conclusions analogues. Elle s'exerce avec une grande énergie, et chaque goutte de brome, en tombant dans l'iodure, produit un bruit pareil à celui d'un fer chaud. Il se

dégage des vapeurs bromhydriques, et il se dépose, au sein du liquide, une abondante cristallisation d'iode. Lorsque la réaction est terminée, on lave le produit avec de la potasse étendue, on le sèche et on le distille. Il se sépare nettement, après deux distillations, en bromure d'isopropyle formant la très-grande masse du produit, et en un corps bouillant entre 130 et 150 degrés, dont la composition répond à peu près à la formule  $C^3H^6Br^2$ , mais dont on a eu trop peu entre les mains pour pouvoir décider si c'était du bromure de propylène, ou un isomère.

L'analyse de ce produit a donné :

Matière employée.....	0,288 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,204
Eau.....	0,0955

ou

		$C^3H^6Br^2$ .
C.....	19,31	17,84
H.....	3,69	2,97

L'iodure d'éthyle est attaqué par le brome aussi vivement que l'iodure d'isopropyle, mais sans qu'il se dégage sensiblement de vapeurs bromhydriques. Tout l'iodure est transformé en bromure, et lorsqu'on distille le produit, qui commence à bouillir à 41 degrés, à 50 degrés tout a passé.

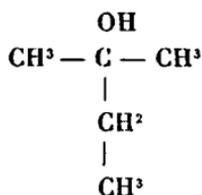
On sait, d'autre part, que M. de Luynes (1), en traitant par le brome l'iodhydrate de butylène, n'a obtenu que du bromure de butylène  $C^4H^8Br^2$ .

Ainsi l'action du brome sur l'iodure d'isopropyle vient encore rapprocher l'alcool isopropylique des alcools proprement dits. On peut dire que, par leurs propriétés, l'alcool isopropylique et probablement les autres alcools dérivés des acétones viennent se placer entre les alcools

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4<sup>e</sup> série, t. II, p. 412.

proprement dits et les hydrates d'hydrocarbures. Ils se rapprochent des premiers par leur manière de se comporter vis-à-vis du brome, et des seconds par la propriété qu'ils ont de fournir, par oxydation, des aldéhydes non susceptibles d'être transformées en acides par simple addition d'oxygène (acétones).

D'après leur constitution, ils se rapprochent davantage de ces derniers, au moins c'est là l'hypothèse la plus probable, car on ne connaît pas encore d'une manière bien certaine la constitution de l'hydrate d'amylène, quoique diverses considérations rendent assez vraisemblable la formule suivante :



qui en ferait un alcool tertiaire.

Nous avons dit plus haut que, quand on distille le produit de l'action de l'hydrogène naissant sur l'acétone, on voit le thermomètre s'arrêter quelque temps vers 100 degrés, puis monter plus ou moins rapidement jusque vers 170 degrés. Il passe, entre ces températures, de l'eau et un produit cristallisable. Entre 170 et 180 degrés, on recueille une quantité notable d'un produit huileux identique avec celui découvert par M. Fittig, dans la réaction du sodium sur l'acétone et nommé par M. Staedeler *pinakone*, parce qu'il est caractérisé par la propriété de former avec l'eau une combinaison cristallisée en belles tables. Lorsqu'au lieu de distiller à feu nu, on a la précaution de distiller les parties supérieures au bain d'huile, le produit que l'on recueille est lui-même cristallisable, quoique susceptible de surfusion au plus haut degré. Cette dernière propriété est sans doute exaltée encore dans le produit huileux, par la présence d'une trace de matière pyrogénée.

M. Staedeler regardait la pinakone, dont la composition répond à la formule  $C^6H^{14}O^2$ , comme étant l'hydrate du corps  $C^6H^{12}O$  formé par doublement et par désoxydation de l'acétone. Il nous paraît plus naturel et plus conforme aux analogies, de le regarder comme produit par fixation d'un atome d'hydrogène sur une molécule d'acétone, et par doublement de l'espèce de radical monoatomique ainsi constitué. Cette manière de voir rapproche la pinakone de l'hydrobenzoïne, qui se forme aussi par doublement de l'essence d'amandes amères et par fixation de 2 H. D'ailleurs les expériences faites depuis semblent prouver que ce mode de formation est général, et que partout où entre en jeu un radical diatomique susceptible de fixer deux atomes d'hydrogène, il peut y avoir fixation de moitié moins d'hydrogène, avec duplication de la molécule. On comprend bien aussi comment le composé formé possède les propriétés d'une sorte de glycol, puisqu'il réunit pour ainsi dire en lui deux molécules d'alcool isopropylique.

L'analyse a donné les résultats suivants :

### I. Produit huileux bouillant de 175 à 180 degrés :

Matière employée.....	0,2565 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,5775
Eau.....	0,281

### II. Le même, autre préparation :

Matière employée . . . . .	0,2425 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,540
Eau.....	0,264

### III. Partie bouillant de 180 à 190 degrés :

Matière employée, .. . . .	0,2757 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,6195
Eau.....	0,3015

IV. Partie distillant de 185 à 190 degrés au bain d'huile et cristallisant :

Matière employée.....	0,236 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,526
Eau.....	0,254

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	C <sup>6</sup> H <sup>14</sup> O <sup>2</sup> .
C....	61,40	60,73	61,28	60,73	61,01
H ...	12,17	12,09	12,14	11,94	11,87

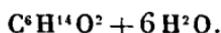
Les cristaux d'hydrate de pinakone, rapidement séchés entre des doubles de papier joseph, ont donné à l'analyse :

Matière employée.....	0,467 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,522
Eau.....	0,500

ou

		C <sup>6</sup> H <sup>14</sup> O <sup>2</sup> + 6H <sup>2</sup> O.
C.....	30,48	31,85
H.....	11,89	11,50

On voit que les nombres trouvés s'accordent aussi bien qu'on peut l'espérer dans ces circonstances avec la formule de l'hydrate :



Cet hydrate perd de l'eau à l'air ; l'ayant abandonné pendant huit jours sur l'acide sulfurique, on a trouvé à l'analyse des nombres se rapprochant beaucoup de ceux qui expriment la composition de la pinakone anhydre :

Matière employée.....	0,2335 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,512
Eau.....	0,248

ou

C.....	59,80
H.....	11,80

La pinakone distillée au bain d'huile peut rester longtemps à l'état de surfusion, ainsi que nous l'avons dit. Lorsqu'on frotte le fond de la fiole avec une baguette, on voit se former des cristaux, et bientôt le tout se prend en une masse cristalline avec dégagement de chaleur. Dans ces circonstances, la température monte à 42 degrés, et reste assez longtemps stationnaire à ce point. M. Linnemann a considéré la pinakone liquide et la pinakone cristallisée comme étant deux corps isomériques. Nous ne pouvons voir dans l'existence de ces deux modifications qu'un phénomène de surfusion. Pour avoir le droit d'appeler ces corps *isomériques*, il faudrait donner la même qualification à la glace et à l'eau amenée à une température inférieure à son point de congélation dans des conditions convenables.

La pinakone hydratée, ayant été fondue, a cristallisé à 46 degrés. Un peu d'eau s'était séparée des cristaux, et, par conséquent, ce point de cristallisation paraît être celui d'un mélange de pinakone et d'hydrate de pinakone.

La pinakone a une odeur légèrement camphrée. Elle se dissout dans une quantité suffisante d'eau, et forme avec moins d'eau l'hydrate cristallisé dont il a été question et qui peut être obtenu en beaux cristaux par évaporation lente de sa solution. Les cristaux de pinakone se dissolvent dans l'eau avec des mouvements analogues à ceux du camphre; puis, quand la quantité d'eau n'est pas trop grande, on voit se former tout à coup des groupes rayonnés de cristaux d'hydrate. La formation de l'hydrate cristallisé est remarquable surtout avec la pinakone huileuse, dont une goutte, mélangée avec une goutte d'eau sur un verre de montre, se prend aussitôt en cristaux.

Les cristaux d'hydrate de pinakone sont des lames appartenant au type du prisme à base carrée. En mettant une pareille lame quadrangulaire sur le porte-objet du microscope polarisant, on voit immédiatement apparaître la croix et les anneaux qui caractérisent les substances biré-

fringentes à un axe. Les mesures cristallographiques sont difficiles à prendre à cause de la très-rapide efflorescence des cristaux, qui en ternit les surfaces. J'ai pu pourtant, en opérant très-vite, mesurer l'angle des faces  $p b^1$ , qui a été trouvé de  $68^{\circ} 4'$  en moyenne, ce qui donne pour les dimensions de la forme primitive

$$b : h = 0,40268.$$

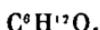
Les cristaux portent, en outre de  $b^1$  et de  $p$ , de petites facettes  $h^1$ .

Quant à la pinakone anhydre, on n'en a pas obtenu de cristaux pouvant être mesurés. Cette substance paraît cristalliser dans le type orthorhombique.

Lorsqu'on distille l'hydrate de pinakone, l'eau s'en sépare et passe dans le récipient, mais non sans entraîner une portion notable du produit qui cristallise avec elle; la température s'élève de 100 degrés jusqu'à celle où bout la pinakone anhydre, c'est-à-dire 180 ou 185 degrés.

Le mode de formation de la pinakone pouvait faire prévoir qu'elle serait une sorte d'alcool, ou plutôt de glycol. C'est aussi ce que montrent les expériences suivantes.

Lorsqu'on la traite à froid par l'acide chlorhydrique gazeux, on obtient un produit chloré, qui se décompose à la distillation, et qui donne, par l'action de la potasse, une huile d'une odeur camphrée et éthérée à la fois. Cette huile, qui bout entre 100 et 110 degrés, et qui se produit aussi lorsqu'on chauffe la pinakone avec l'acide acétique cristallisable, a une composition qui se rapproche de celle correspondant à la formule



L'analyse a donné :

Matière employée.....	0,2385 <sup>RF</sup>
Acide carbonique.....	0,624
Eau.....	0,2545

ou		$C^5H^{12}O.$
	C.....	71,41      72,0
	H.....	11,86      12,0

Ce corps paraît donc être à la pinakone ce que l'oxyde d'éthylène est au glycol; pour la former, la pinakone a perdu  $H^2O$ . Elle ne paraît pas être susceptible de perdre cette molécule d'eau par la simple action de la chaleur. L'ayant chauffée à une température très-élevée, dans un tube scellé, je l'ai retrouvée non décomposée et simplement un peu brunie. Elle ne se comporte donc pas en ce point comme les hydrates d'hydrocarbures de M. Wurtz. Il en est d'ailleurs de même de l'alcool isopropylique qui résiste parfaitement à une température suffisante pour décomposer l'hydrate d'amylène.

Le perchlorure de phosphore agit très-vivement sur la pinakone et la transforme avec dégagement d'acide chlorhydrique ou un chlorure qu'on n'a pas encore réussi à obtenir pur, mais dont la composition paraît être celle du chlorure d'hexylène. Le produit paraissant se décomposer par la distillation sous la pression ordinaire (il bout vers 160 degrés); on l'a distillé dans le vide. Un produit recueilli entre 60 et 65 degrés dans le vide, a donné à l'analyse :

Matière employée.....	<sup>gr</sup> 0,260
Acide carbonique.....	0,456
Eau.....	0,1715

ou en centièmes :

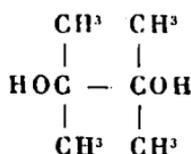
		$C^6H^{12}Cl^2.$
	C.....	47,83      46,45
	H.....	7,30      7,74

Il est probable, et c'est ce que tendent à indiquer aussi d'autres analyses faites avec des produits distillés dans l'air, que le chlorure,  $C^6H^{12}Cl^2$ , se décompose facilement en  $C^6H^{11}Cl$  et  $HCl$ ; il pourrait aussi s'être formé des produits chlorés qui resteraient mélangés avec le chlorure cherché.

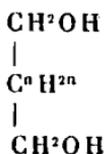
Ces deux circonstances rendraient compte de la difficulté qu'on a éprouvée à obtenir le chlorure,  $C^6H^{12}Cl^2$ , à l'état de pureté.

Lorsqu'on traite par le sodium le chlorure,  $C^6H^{12}Cl^2$ , on obtient un liquide très-fluide bouillant entre 66 et 70 degrés, qui a l'odeur d'un hydrocarbure et qui paraît être un hexylène. On n'a pas réussi non plus encore à l'obtenir pur. Il aurait fallu sans doute opérer sur de plus grandes quantités de matière. Nous nous proposons de revenir sur tous ces composés, qui nous paraissent offrir un intérêt particulier à cause de leur constitution spéciale.

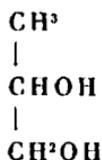
Nous avons déjà dit, en effet, que la pinakone réunit, pour ainsi dire, 2 molécules d'alcool isopropylique. Les faits que nous venons d'énumérer prouvent en outre que ce groupement jouit d'une stabilité assez grande et peut même fournir un hydrocarbure. On ne peut donc pas douter que les 2 molécules d'acétone qui sont venues s'unir en s'hydrogénant pour constituer la pinakone, ne soient unies par une atomieité de carbone; il ressortira de là pour la pinakone la constitution exprimée par le symbole suivant :



et d'après laquelle elle est un isoglycol incapable de fournir un acide par simple remplacement de  $H^2$  par O. C'est ce qui la distingue, en même temps que la constitution même du radical hydrocarboné qu'elle renferme, des glycols proprement dits :



capables de donner deux acides, et des hémipseudoglycols (<sup>1</sup>), tels que le propylglycol :



qui ne peut en donner qu'un.

La formule de la pinakone nous la montre aussi comme de l'éthylglycol tétraméthylé, et l'hexylène qui en dérive comme de l'éthylène tétraméthylé.

*Méthylbutyryle.* — Il y avait un intérêt assez grand à étendre cette étude à des acétones d'un ordre plus élevé. C'est ce que j'ai fait, en m'attachant principalement au méthylbutyryle, qui devait donner un alcool isomérique avec l'alcool amylique et avec l'hydrate d'amylène, et dont les relations avec ces derniers étaient curieuses.

Le méthylbutyryle avait été préparé assez en grand par distillation du butyrate de chaux et de l'acétate de soude. (On a opéré sur 1 kilogramme d'acide butyrique.) Après un grand nombre de fractionnements et de traitements par le bisulfite de soude, afin d'éloigner certains hydrocarbures, on a obtenu le produit dont l'analyse est donnée page 66.

Ce corps étant insoluble dans l'eau, on a pensé que sa transformation par l'amalgame de sodium serait difficile, le contact du produit avec l'hydrogène naissant ne pouvant être très-parfait. On a préféré opérer de la manière suivante, qui a donné de bons résultats et qu'on peut recommander pour des cas analogues. Le méthylbutyryle a été versé dans une fiole renfermant une couche d'eau, et choisie d'une dimension telle, que le méthylbutyryle y for-

(<sup>1</sup>) Dossos, *Bulletin de la Société Chimique*, 2<sup>e</sup> série, t. VIII, p. 208.

mât une couche de 1 centimètre d'épaisseur environ. On a laissé tomber dans le liquide de très-petits fragments de sodium; la petite quantité d'eau dissoute dans le méthylbutyryle, et plus tard l'alcool formé suffisent pour donner lieu à un dégagement d'hydrogène au contact même du produit qu'il s'agit de transformer, le sodium restant dans le méthylbutyryle en raison de sa faible densité.

En continuant l'opération assez longtemps, on arrive à transformer presque entièrement le méthylbutyryle en un alcool. On sépare ce dernier en laissant le mélange pendant longtemps en contact avec du bisulfite de soude, qui se combine avec le méthylbutyryle non transformé.

L'alcool obtenu distille en grande partie de 120 à 123 degrés; il a une odeur qui rappelle plus celle du méthylbutyryle que celle de l'alcool amylique.

L'analyse a donné :

I. Matière employée.....	gr	0,223
Acide carbonique.....		0,5625
Eau .....		0,276
II. Matière employée.....		0,2045
Acide carbonique.....		0,5105
Eau.....		0,2555

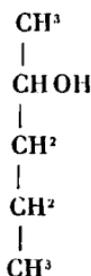
soit en centièmes :

	I.	II.	C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> O.	C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> O.
C.....	68,79	68,08	68,18	69,76
H.....	13,75	13,88	13,63	11,62

Le premier produit avait été purifié avec moins de soin, et renfermait probablement encore une petite quantité de méthylbutyryle.

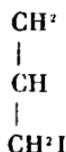
On peut appeler *alcool iso-amylique* le dérivé du méthylbutyryle, de même qu'on a appelé *alcool isopropylique* celui de l'acétone. D'après son mode de formation, sa consti-

tution peut être exprimée par la formule

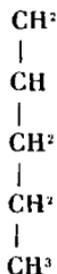


Il est, parmi les alcools isomériques qui renferment C<sup>5</sup>, celui dont la constitution est la plus certaine. Différent de l'alcool amylique et de l'hydrate d'amylène, il est peut-être identique avec l'alcool que M. Wurtz a obtenu en transformant un iodure préparé par l'action de l'acide iodhydrique sur l'éthylallyle.

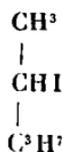
En effet, si l'iodure d'allyle est



l'éthylallyle doit être



et l'iodhydrate d'éthylallyle peut avoir une constitution exprimée par la formule



d'où résulte pour l'alcool de M. Wurtz une constitution identique avec celle de l'alcool iso-amylique. Les propriétés des deux produits sont très-voisines; mais pour prononcer sur des isoméries de cet ordre-là, il faut une étude attentive d'un grand nombre de propriétés des corps, et, dans le cas actuel, les difficultés de préparation sont telles, que jusqu'ici on n'a pas pu obtenir une quantité suffisante de produits purs pour réaliser toutes les expériences nécessaires. Pour l'alcool iso-amylique, la difficulté capitale consiste dans la préparation du méthylbutyryle pur.

En traitant l'alcool iso-amylique par l'iode et le phosphore, on le transforme en un iodure qui bout vers 145 ou 147 degrés, mais qui n'a pu être obtenu entièrement pur. Il a donné à l'analyse :

I. Produit recueilli entre 144 et 149 degrés :

Matière employée.....	0,2415 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,276
Eau.....	0,1275

II. Produit recueilli entre 142 et 147 degrés, après une nouvelle distillation :

Matière employée.....	0,273 <sup>gr</sup>
Acide carbonique.....	0,312
Eau.....	0,145

ou en centièmes :

	I.	II.	C <sup>5</sup> H <sup>11</sup> I.
C.....	31,18	31,16	30,30
H.....	5,86	5,89	5,55

Cet iodure réagit sur l'acétate d'argent en donnant de l'amylène bouillant vers 40 degrés et susceptible de se combiner avec le brome. Il se forme en même temps un éther bouillant de 130 à 135 degrés, d'une agréable odeur acétique

éthérée, et dont l'analyse a donné :

Matière employée.....		gr
Acide carbonique.....		0,218
Eau ... ..		0,510
		0,2055

ou

		$C^7H^{14}O^2$ .
C.....	63,80	64,61
H.....	10,48	10,77

Ces nombres se rapprochent beaucoup de ceux exigés par la formule  $C^7H^{14}O^2$  ou  $C^8H^{11}O.C^3H^3O$ . Le léger écart, ainsi que celui remarqué dans les analyses d'iode, s'explique par la présence d'une très-petite quantité de méthylbutyryle dans les produits.

L'hydrogénation du méthylbutyryle fournit aussi une pinakone. En effet, on a obtenu un liquide visqueux bouillant de 220 à 225 degrés, et qui a donné l'analyse :

Matière employée.....		gr
Acide carbonique.....		0,282
Eau.....		0,726
		0,309

ou

		$C^{10}H^{20}O$ .
C.....	70,21	68,96
H.....	12,17	12,24

Elle pouvait être mélangée de son anhydride  $C^{10}H^{20}O$ , qui est plus riche en carbone.

*Butyrone.* — L'hydrogène naissant réagit de même sur la butyrone et la transforme en un alcool qui, traité par l'iode et le phosphore, fournit un iodure bouillant vers 185 degrés; ce dernier a donné à l'analyse :

Matière employée.....		gr
Acide carbonique.....		0,370
Eau.....		0,516
		0,2285

ou		C <sup>H</sup> <sup>11</sup> L.
	C... ..	38,03      37,16
	H... ..	6,86      6,63

Ici encore on remarque un petit excès de carbone occasionné sans doute par la présence d'une petite quantité de butyrone.

*Méthylbenzoyle.* — On a constaté que le méthylbenzoyle fixe également de l'hydrogène. M. Linnemann a d'ailleurs fait voir qu'il en est de même de la benzophénone.

La réaction de l'hydrogène naissant sur les acétones peut donc être regardée comme générale et comme très-propre à fournir un grand nombre d'alcools secondaires qu'il serait fort difficile d'obtenir autrement. La synthèse de l'hydrocarbure se fait dans la préparation de l'acétoue, et celle-ci, comme on l'a vu, se transforme facilement en un alcool.

#### SYNTHÈSE DE L'ACÉTONE.

L'hypothèse de M. Chancel et de Gerhardt sur la nature des acétones appelait naturellement une vérification directe par voie de synthèse, après toutes les vérifications indirectes qui avaient pu être faites en mettant en évidence les analogies qui lient les acétones aux aldéhydes.

Dès 1858, M. Lieben et moi, nous avons tenté de préparer le corps indiqué dans les *Traité de Chimie* (1) comme acétylure de potassium, afin de faire réagir sur lui l'iodure de méthyle. Nous n'avons pu réussir à obtenir cet acétylure. Le potassium et le sodium attaquent d'abord l'aldéhyde avec une extrême énergie; mais presque aussitôt la réaction s'arrête, et on ne parvient à dissoudre qu'une quantité insignifiante du métal. Une portion de l'aldéhyde

(1) GERHARDT, *Traité de Chimie organique*, t. I, p. 664.

se résinifie. En ajoutant de l'iodure de méthyle et en chauffant, on n'obtient aucun produit ressemblant à l'acétone. On n'arrive pas à un résultat meilleur en ajoutant dès l'abord l'iodure de méthyle, pour modérer la réaction et utiliser immédiatement l'acétylure qui aurait pu se former. Il se produit de petites quantités d'un liquide soluble dans l'eau, séparable par le carbonate de potasse, irritant vivement l'odorat, et qui est probablement identique avec l'acraldéhyde de M. Bauer (1).

Après la découverte des radicaux organométalliques zinc-éthyle et zinc-méthyle, et l'entrée de ces corps précieux dans les usages du laboratoire, des essais devaient être faits naturellement pour reproduire l'acétone par l'action du zinc-méthyle sur le chlorure d'acétyle. En effet, pendant que je m'occupais à étudier cette intéressante réaction, MM. Pebal et Freund (2) la menaient heureusement à fin et reproduisaient non-seulement l'acétone ordinaire, mais encore l'éthyl-acétyle, la propione ou éthylpropionyle et l'éthylbenzoyle.

Toutefois, j'ai été assez heureux, même après le beau travail des deux chimistes allemands, pour trouver un autre procédé de synthèse de l'acétone, et cela en partant d'un composé dans lequel l'acétyle n'est pas tout formé, mais qui se transforme facilement en dérivés de ce radical.

On sait que M. Harnitz-Harnitzky (3) a obtenu, par l'action de l'oxychlorure de carbone sur l'aldéhyde, un chlorure très-intéressant, le *chloracétène*, qui jouit de la propriété de régénérer l'aldéhyde lorsqu'il est mis en contact avec l'eau. J'ai pensé qu'en faisant réagir ce corps sur l'alcool méthylique sodé on devrait obtenir de l'acétone; c'est en effet ce qui a lieu.

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 294.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXV, p. 21, et t. CXVIII, p. 1.

(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLVIII, p. 649 (1859).

Le chloracétène, cristallisable à zéro, a été préparé avec l'aide obligeante de M. Harnitzky, qui a bien voulu me prêter son concours pour cette opération pénible et délicate. L'oxychlorure de carbone était préparé en faisant arriver des courants d'oxyde de carbone et de chlore, réglés de manière que l'oxyde de carbone fût toujours en excès, dans une série de ballons exposés au soleil, au sortir desquels le gaz passait dans une cornue doucement chauffée, dans laquelle venaient se rendre les vapeurs d'aldéhyde distillées d'une fiole. Les produits se condensaient dans une suite de récipients soigneusement refroidis à l'aide d'un mélange réfrigérant. Le liquide recueilli ayant été distillé, pour le séparer d'une certaine quantité de paraldéhyde formée, les parties recueillies vers 50 degrés ont cristallisé lorsqu'on les a refroidies avec de la glace.

Le produit a été pesé; on a pesé d'autre part une quantité correspondante de sodium, qu'on a dissoute dans de l'esprit de bois préparé avec l'oxalate de méthyle, puis distillé sur du sodium d'abord, et ensuite sur de l'acide phosphorique (1). On a chassé par des distillations la plus grande partie de l'excès d'esprit de bois, puis on a ajouté le chloracétène par petites portions. Il est indispensable de faire toutes ces opérations séance tenante, parce que le chloracétène se décompose spontanément du jour au lendemain. La réaction est assez tranquille et s'achève à l'aide d'une douce chaleur; il se dépose du chlorure de sodium. On soumet le mélange à la distillation, et on ajoute au produit recueilli du chlorure de calcium sec réduit en poudre, pour absorber une partie de l'esprit de bois auquel le produit devait être mélangé.

La poudre se transforme rapidement en une bouillie presque solide, sur laquelle nage un liquide limpide. Après

---

(1) Voir Note sur les éthers méthylsiliciques, par MM. Friedel et Crafts [*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LX, p. 972 (1865) et *Bulletin de la Société Chimique*, 2<sup>e</sup> série, t. III, p. 356].

avoir laissé reposer le mélange quelque temps, on a distillé au bain-marie, et on a recueilli tout ce qui passait.

Le produit distillé a été enfin traité par une solution concentrée de permanganate de potasse, afin d'oxyder l'alcool méthylique, qui aurait pu n'être pas complètement retenu par le chlorure de calcium. Péan de Saint-Gilles (1) a fait voir que l'acétone n'est pas facilement attaquée par cet agent.

On a obtenu de la sorte un liquide ayant l'odeur de l'acétone ordinaire, soluble dans l'eau, et qui, desséché à l'aide du chlorure de calcium fondu, passait à la distillation entre 56 et 60 degrés. L'analyse a donné des nombres se rapprochant de ceux qui correspondent à l'acétone, mais avec un déficit sur le carbone et un excès sur l'hydrogène indiquant la présence d'une petite quantité d'alcool méthylique.

Deux nouveaux traitements par le permanganate de potasse et par le chlorure de calcium ont enfin fourni un produit bouillant de 56 à 57 degrés, et donnant à l'analyse :

Matière employée.....		gr
Acide carbonique.....	0,226	
Eau.....	0,510	
	0,219	

ou en centièmes :

		C <sup>H</sup> O.
C. ....	61,49	62,06
H.....	10,76	10,34

Le même produit a servi à une détermination de densité de vapeur par le procédé de Gay-Lussac. On a trouvé :

Matière employée.....	0 <sup>gr</sup> ,1657
Hauteur barométrique.....	764 <sup>mm</sup> ,9
Température extérieure.....	20°
Température du bain.....	100°

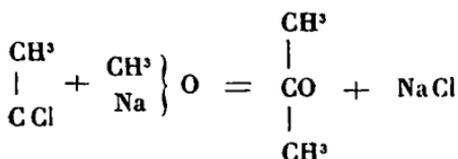
(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLVII, p. 355 (1858).

Volume de la vapeur . . . . . 106<sup>cc</sup>,0  
 Hauteur du mercure dans l'éprouvette. 132<sup>mm</sup>,5

d'où l'on conclut  $D = 1,98$ . Théorie : 2,0085.

Agité avec une solution concentrée de bisulfite de soude, le produit s'y dissout en s'échauffant et se prend avec elle en une masse cristalline formée d'écaillés brillantes et nacrées.

Le produit obtenu est donc bien de l'acétone, et on voit que le chloracétène réagit sur l'esprit de bois sodé suivant l'équation



Le chloracétène échangeant Cl contre OH, pour former de l'aldéhyde, peut aussi échanger le même Cl contre OCH<sup>3</sup> et donner de l'acétone.

Cette synthèse, quoique exécutée par une voie tout à fait différente de celle de MM. Pebal et Freund, conduit aux mêmes conclusions sur la constitution de l'acétone. Il en est de même de celle plus récente de M. Wanklyn, qui a obtenu la propione par l'action de l'oxyde de carbone sur le sodium-éthyle.

*Vu et approuvé :*

Le 8 décembre 1868.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,  
 MILNE EDWARDS.

*Vu et permis d'imprimer :*

Le 8 décembre 1868.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,  
 A. MOURIER.

## SECONDE THÈSE.

---

### SUR LES PROPRIÉTÉS PYRO-ÉLECTRIQUES DES CRISTAUX BONS CONDUCTEURS DE L'ÉLECTRICITÉ.

---

M. Marbach, dans une communication adressée à l'Académie des Sciences en 1857 <sup>(1)</sup>, a signalé un fait remarquable, qu'il a observé sur les cristaux de pyrite cubique et de cobalt gris. Il a reconnu qu'il existe, parmi ces cristaux, deux variétés jouissant de propriétés thermo-électriques opposées; de telle sorte que l'on peut former, avec deux fragments de pyrite convenablement choisis, un couple thermo-électrique ayant un pouvoir électromoteur plus grand qu'un couple bismuth-antimoine, la variété négative étant plus négative que le bismuth, la variété positive plus positive que l'antimoine.

1. Le point de départ du présent travail a été l'espoir de trouver une relation entre ces propriétés électriques et la forme cristalline de la pyrite. J'ai répété, sur un grand nombre de cristaux, les expériences de M. Marbach, et cela surtout en employant le procédé le plus simple, qui consiste à toucher les faces des cristaux avec deux fils de cuivre ou de platine dont l'un est chaud et l'autre froid, et qui sont en communication avec un galvanomètre à fil court. Dans ce cas, les deux variétés de pyrite donnent des

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLV, p. 707.

courants de sens contraire. Je ne suis parvenu à distinguer sur les cristaux des deux variétés aucune différence cristallographique proprement dite. Toutefois, en examinant les beaux cubes que fournissent les mines de Traverselle (Piémont), on remarque à leur surface certaines parties irrégulières, finement striées, tandis que le reste de la surface est lisse ou au moins marqué de stries beaucoup plus espacées. Les plages striées rappellent à l'esprit celles qu'on observe sur certains cristaux de quartz, et font penser à des macles composées de cristaux droits et gauches, comme l'examen optique permet de les reconnaître dans le quartz. Si l'on fait scier les cristaux à la hauteur des parties striées, on voit souvent que les bords de ces dernières sont en rapport avec des fentes qui s'étendent dans l'intérieur du cristal et qui paraissent limiter des macles irrégulières.

En soumettant de pareils cristaux à l'épreuve thermo-électrique, j'ai constaté, ainsi que l'avait indiqué M. Marchal, que les deux variétés de signe thermométrique opposé se rencontrent sur un même cristal. J'ai reconnu de plus que les plages finement striées sont toujours d'un signe électrique opposé à celui des parties brillantes qui les environnent, sans toutefois qu'il y ait liaison entre le sens de la déviation et l'état de la surface. Le seul fait constant est l'opposition de signe entre les parties striées et les parties lisses. Sur le cristal (*fig. 1*) de Traverselle, par exemple, la partie striée A mise en contact avec deux fils de platine, l'un chaud, l'autre froid, donne, avec le galvanomètre que j'ai employé, une déviation de l'aiguille du côté du fil chauffé; cette déviation montre que le courant va du fil froid au fil chaud en passant par le galvanomètre. Les parties brillantes B donnent une déviation du côté du fil froid, c'est-à-dire un courant allant du fil chaud au fil froid à travers le galvanomètre.

Ici la limite des parties striée et lisse est très-nette et régulière; souvent elle l'est beaucoup moins, comme sur

la *fig. 2*, qui représente un autre cristal de la même localité. Sur cet échantillon, la partie striée A donne des déviations du côté du fil froid, et la partie lisse, du côté du fil

Fig. 1.



Fig. 2.



chaud. Quand les parties striées sont peu étendues, comme dans ce dernier cas, on obtient quelquefois des déviations contradictoires, la masse sous-jacente intervenant à son tour après la surface, et souvent très-rapidement.

Ce fait, joint à l'hémiédrie des cristaux de pyrite, pourrait conduire à supposer que l'existence des deux variétés thermo-électriques est liée à celle des cristaux hémiédres de droite et hémiédres de gauche, superposables et, partant, cristallographiquement identiques quand ils sont séparés, mais se traduisant néanmoins dans leurs macles par une différence d'éclat.

2. Un point qu'il importe de remarquer, c'est que sans trouver de formes nouvelles sur la pyrite, et étant donné simplement le cube, avec les modifications produites par les divers dodécaèdres pentagonaux et par les hémihexoctaèdres à faces parallèles, il aurait été possible de rencontrer des cristaux non superposables. Il aurait suffi pour cela qu'un même hémihexoctaèdre à faces parallèles fût combiné successivement avec un dodécaèdre pentagonal de droite et avec un dodécaèdre pentagonal de gauche.

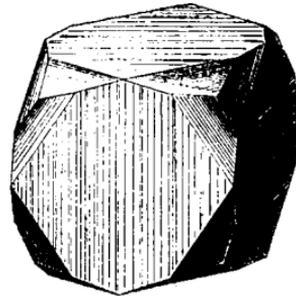
Pour plus de simplicité, remplaçons le dodécaèdre pentagonal par le cube strié qu'Haüy a appelé *triglyphe*; la

direction des stries nous indique celle des arêtes du dodécaèdre pentagonal parallèles aux faces du cube, et partant la position de ce dodécaèdre. Si nous modifions les angles de deux cubes striés par les trois faces d'un hémihexoctaèdre à faces parallèles, et cela en ayant soin de faire porter sur les deux cubes les faces du même hémihexoctaèdre, celui de droite ou celui de gauche, et de supposer les cubes striés l'un parallèlement aux arêtes du dodécaèdre pentagonal de droite et l'autre parallèlement au dodécaèdre pentagonal de gauche, nous aurons les deux *fig. 3* et *4*. L'in-

Fig. 3.



Fig. 4.



spection seule de ces figures montre qu'elles ne sont pas superposables, et de quelque manière que nous retournerions les cristaux, nous ne pourrions superposer les cubes (en tenant compte de la direction des stries), qu'en plaçant les hémihexoctaèdres dans une position telle, qu'ils ne se superposeraient plus, et réciproquement. Il y a là quelque chose d'analogue à ce que M. Marbach a fait connaître pour les cristaux de chlorate de soude qui, formés de la combinaison d'un même dodécaèdre pentagonal, tantôt avec un tétraèdre de droite, tantôt avec un tétraèdre de gauche, tout en résultant de la combinaison de formes superposables, ne sont eux-mêmes plus superposables (*fig. 5* et *6*); mais dans le cas qui nous occupe, on voit, que non-seulement ces combinaisons de formes ne sont pas superposables, mais que même elles ne sont pas symétriques l'une de l'autre.

J'ai cherché des combinaisons analogues aux précédentes sur un grand nombre de cristaux de pyrite, sans jamais en rencontrer, de sorte que j'ai été forcé de conclure que

Fig. 5.

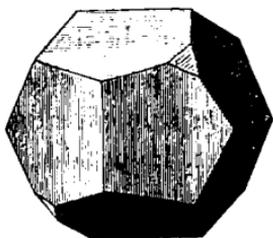
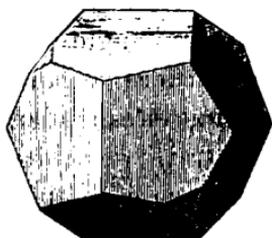


Fig. 6.



les dodécaèdres pentagonaux de droite marchent toujours avec les hémihexoctaèdres de droite, et les dodécaèdres de gauche avec les hémihexoctaèdres de gauche, auquel cas les combinaisons des solides de droite sont superposables avec celles des solides de gauche, et ne peuvent en être distinguées.

3. Mais l'examen de la forme cristalline de la pyrite pouvait conduire à d'autres recherches. En effet, si l'on considère les deux extrémités d'une grande diagonale du cube strié (*fig. 7*), on voit que ces deux extrémités ne sont pas superposables; l'extrémité de la grande diagonale op-

Fig. 7.

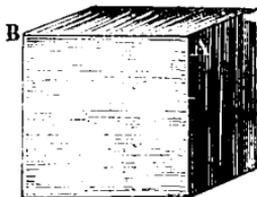
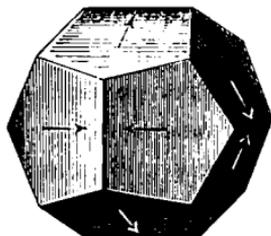


Fig. 8.



posée à A est superposable à B, mais non pas à A, si l'on tient compte de la direction des stries. Il en est de même évidemment des deux angles trièdres opposés du dodécaèdre pentagonal et de l'hémihexoctaèdre.

Supposons en effet, pour rendre cette différence sensible, qu'on dessine sur les faces d'un dodécaèdre pentagonal (*fig. 8*), de petites flèches perpendiculaires aux arêtes qui sont parallèles aux faces du cube et ayant leur pointe dirigée vers les arêtes. Si pour faire le tour de l'angle trièdre qui correspond à l'angle A du cube, on suit la direction des flèches, on tournera de gauche à droite; pour tourner autour de l'angle correspondant à l'angle B du cube, on tournerait au contraire de droite à gauche. Pour faire le tour de l'angle A' opposé à l'angle A, il faudrait tourner également de droite à gauche, en restant bien entendu à l'extérieur du cristal. L'angle A' n'est pas superposable à l'angle A; il en diffère, non pas comme l'un des angles opposés de la boracite, qui porte une facette n'existant pas sur l'angle opposé, mais seulement par la disposition inverse des facettes; celle-ci est telle, que les deux extrémités ne peuvent pas se superposer: elles sont donc cristallographiquement distinctes. Nous dirons tout de suite qu'il en est de même pour certains axes dans tous les cristaux hémédres à faces parallèles, ainsi qu'on peut facilement s'en convaincre en examinant la disposition des faces dans la schéelite, par exemple, pour le type quadratique, et dans l'apatite pour le type hexagonal (*fig. 10*, p. 115).

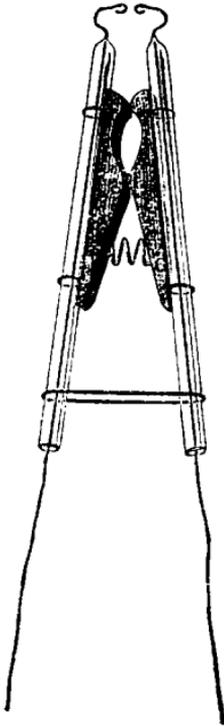
Il était intéressant de se demander si cette différence cristallographique des deux extrémités d'un axe ne serait pas accompagnée d'une propriété physique particulière, et si l'on ne retrouverait pas là les phénomènes pyro-électriques qui sont connus dans les substances présentant l'hémédrie à faces inclinées.

La pyrite étant un corps bon conducteur de l'électricité, si elle était pyro-électrique, il est probable qu'elle donnerait lieu, non aux phénomènes de l'électricité statique, mais à ceux de l'électricité dynamique.

4. Pour étudier ces phénomènes, j'ai construit une pince formée de deux fils de platine isolés et permettant

de saisir les cristaux et de les soumettre à des alternatives de température croissante et décroissante, tout en les laissant en communication avec un galva-

Fig. 9.



nomètre (*fig. 9*).

Deux fils de platine d'une longueur de 30 centimètres environ, et d'un diamètre assez fort pour pouvoir soutenir des cristaux ayant presque 1 centimètre de côté, ont été soudés dans deux tubes de verre qui ont eux-mêmes été fixés sur les branches d'une petite pince à ressort en bois. Les extrémités libres des fils de platine plongeant dans deux petits tubes remplis de mercure, dans lesquels viennent aussi se rendre les fils du galvanomètre, il suffit de placer le cristal entre les branches de la pince et de le chauffer ou de le refroidir pour observer des courants électriques mis en évidence par des déviations énergiques de l'aiguille du galvanomètre.

Toutefois, j'ai bientôt reconnu qu'il y avait à éliminer de nombreuses causes d'erreur avant de pouvoir déduire aucune conséquence des déviations observées.

Ayant employé d'abord, comme moyen de chauffage des cristaux, une petite étuve à air, formée d'un vase en cuivre épais, dans lequel venait plonger l'extrémité de la pince portant le cristal, de manière que ce dernier restât suspendu au milieu de l'étuve, j'ai reconnu que les résultats étaient extrêmement variables : les moindres différences dans la position du cristal produisaient une opposition dans le sens du courant observé. Il est d'ailleurs facile d'apercevoir la cause de ces variations : l'enceinte qui entourait le cristal étant inégalement chauffée en ses divers points, le cris-

tal lui-même, et spécialement ses points de contact avec les fils de platine, s'échauffent inégalement; cela suffit pour donner lieu à des courants thermo-électriques dont le sens se renverse si le point de contact qui était le plus chaud devient le plus froid.

On ne réussit pas beaucoup mieux en plongeant le cristal dans un bain de liquide chaud.

Il faut, pour avoir des résultats constants, employer une petite étuve à eau, dans la porte de laquelle est percée une ouverture qui permet d'y engager la pince avec le cristal. Ce dernier se trouve ainsi placé au milieu de l'étuve et soumis à un échauffement suffisamment régulier.

5. Mais ce n'est pas tout : il est nécessaire que les contacts entre le cristal et les deux fils de platine soient aussi égaux que possible, et pour cela le meilleur moyen est de réduire ces contacts à un point, en terminant les fils de platine par des petites boucles égales. On comprend encore aisément cette influence des contacts, puisque leur inégalité doit être accompagnée d'une inégalité dans l'échauffement et, par suite, de la formation d'un couple thermo-électrique.

Cette influence du contact et celle possible de la position du cristal dans l'étuve obligent à ne considérer comme bonnes que les observations qui auront été faites en plaçant le cristal successivement dans les deux positions inverses, et en général de répéter les observations un grand nombre de fois. C'est ce qui a été fait dans tout le cours de ce travail.

6. Il est encore une dernière cause d'erreur dont on ne s'est aperçu qu'après un grand nombre d'expériences : c'est celle de la forme du cristal. Ayant obtenu des déviations parfaitement régulières du galvanomètre avec certains cristaux tétraédriques, en serrant les cristaux dans la pince de façon qu'un fil s'appuyât sur la base et l'autre sur le

sommet opposé du tétraèdre, je me suis demandé si la forme de ces cristaux ne pourrait pas avoir une influence sur la production des courants.

Pour m'en assurer, j'ai fait faire de petits tétraèdres en métal (fer et cuivre). Les tétraèdres ont été longuement recuits; d'ailleurs, leur forme même était déjà en quelque sorte une garantie contre un écrouissage détruisant l'homogénéité du métal, puisqu'il était possible de répéter sur chaque tétraèdre les expériences dans quatre directions différentes. Les ayant serrés dans la pince à bout de platine, et les ayant portés dans l'étuve, j'ai observé des déviations du galvanomètre et reconnu qu'avec l'un comme avec l'autre l'aiguille indique un courant allant du platine au fer au sommet du tétraèdre, et du fer au platine à la base quand on chauffe, et en sens inverse, c'est-à-dire du platine au fer à la base, et du fer au platine au sommet, quand on le laisse refroidir. Ces courants sont ceux que donnerait un couple thermo-électrique fer-platine (ou un couple cuivre-platine), dont la soudure correspondant au sommet du tétraèdre serait plus chauffée que l'autre dans le cas de l'échauffement, et plus refroidie dans le cas du refroidissement.

Ceci nous indique immédiatement la cause du phénomène. En raison de sa forme, le tétraèdre s'échauffe plus rapidement par ses sommets que par ses bases; il en résulte que les points de contact sont inégalement chauffés, et qu'il se constitue un couple thermo-électrique, qui donne un courant proportionnel à la différence des températures. Ce courant durera aussi longtemps que la température du tétraèdre ne sera pas sensiblement celle de l'enceinte. Il se renversera lorsqu'on laissera refroidir le tétraèdre, le sommet qui s'échauffait le plus rapidement devenant dans ce cas celui qui se refroidit le plus vite.

Cette interprétation est d'accord avec l'expérience de M. Gaugain, qui a réussi à produire des courants thermo-

électriques en chauffant un cône de bismuth placé entre des cônes de cuivre (1).

Un tétraèdre fait avec du cuivre panaché (Phillipsite), minéral du type cubique, qui est, par rapport au platine, de même signe thermo-électrique que le fer et le cuivre, a donné des résultats analogues et encore plus marqués.

Il est clair que l'influence de la forme du cristal sera éliminée si celle-ci est tout à fait symétrique par rapport à la ligne qui passe par les points de contact avec les extrémités de la pince. Cette condition n'est pas très-facile à réaliser, même avec des cristaux de forme convenable, à cause des déplacements difficiles à éviter de ces derniers dans la pince. Mais on atteindra le même but en remplaçant le cristal par une plaque à faces parallèles, dont l'épaisseur est faible par rapport aux dimensions des faces.

7. Lorsqu'on opère avec toutes les précautions qui viennent d'être énumérées sur des cristaux de pyrite ou sur des plaques de la même substance, on observe immédiatement des déviations du galvanomètre, lorsque le cristal est chauffé, et des déviations de sens contraire lorsqu'on le laisse refroidir.

C'est bien là le caractère des phénomènes pyro-électriques, que cette inversion distingue des phénomènes thermo-électriques ordinaires. Néanmoins, quand on cherche une régularité dans la disposition des axes électriques, on ne réussit pas à en découvrir. Si la pyrite pouvait être, en raison de sa forme hémédrique, rapprochée de la boracite, au point de vue de la pyro-électricité, elle devrait avoir, comme cette dernière substance, quatre axes électriques parallèles aux grandes diagonales du cube, et disposés de telle façon que les quatre pôles de même nom fussent situés à un sommet du cube et aux extrémités opposées des diagonales des faces adjacentes. Rien de pareil n'a pu être reconnu.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4<sup>e</sup> série, t. VI, p. 52.

8. L'existence des deux variétés de pyrite de caractère thermo-électrique opposé devait, en présence de ce résultat négatif, conduire aux deux questions suivantes : La coexistence de ces deux variétés sur un même cristal ou sur une même plaque peut-elle troubler le phénomène pyro-électrique s'il existe? — Peut-elle rendre compte à elle seule, et sans qu'il y ait en même temps pyro-électricité, des phénomènes qui ont été observés?

La réponse à ces deux questions pouvait être donnée par une même expérience, qui a été faite. J'ai pris un petit barreau d'antimoine et un barreau de bismuth pareils à ceux qui servent à construire les piles thermo-électriques, et en les superposant je les ai serrés dans la pince, de telle façon que l'antimoine fût en contact avec l'un des fils de platine et le bismuth avec l'autre. En introduisant la pince dans l'étuve, j'ai vu se produire une déviation assez forte, mais passagère, de l'aiguille dans un sens, suivie d'une déviation plus forte et prolongée en sens contraire, avec diminution régulière de la déviation jusqu'aux environs du zéro. Le refroidissement a produit un effet exactement opposé : déviation très-passagère du côté où avait eu lieu, par l'échauffement, la déviation persistante, puis déviation prolongée et successivement décroissante dans le sens opposé. Le phénomène s'est toujours reproduit de la même manière et en donnant des courants d'une intensité très-grande.

Analysons maintenant l'expérience. Le système introduit dans l'étuve est formé de trois couples contigus : platine-antimoine, antimoine-bismuth et bismuth-platine. Dans le couple platine-antimoine, le courant marche du platine à l'antimoine en passant par le point de contact chauffé; dans le couple bismuth-platine, le courant va du bismuth au platine à travers le point de contact; mais les deux couples étant disposés en sens contraire, les deux courants doivent s'ajouter. Le couple antimoine-bismuth, au contraire, donnera un courant allant du bismuth à l'antimoine à travers

la surface du contact, c'est-à-dire dirigé en sens contraire du premier. Or l'expérience nous montre que la déviation passagère a lieu dans le sens qui correspond aux deux couples platine-antimoine et platine-bismuth. La déviation prolongée, au contraire, a lieu dans le sens correspondant au courant du couple antimoine-bismuth. Cela étant, on peut s'expliquer ces deux déviations inverses successives, en faisant attention que les deux couples bismuth-platine et antimoine-platine ont une surface très-restreinte et par conséquent auront pris la température de l'étuve beaucoup plus rapidement que le couple bismuth-antimoine. Mais bientôt la température de celui-ci, élevant sa force électromotrice, l'emporte et produit un courant inverse du précédent, et qui dure jusqu'à ce que le système entier ait pris la température de l'étuve.

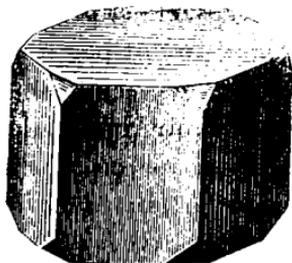
Dans tout ceci, il n'y a qu'une chose qui puisse arrêter, c'est la prédominance à un moment donné du courant dû à l'élément bismuth-antimoine. En effet, il est généralement admis que le pouvoir électromoteur d'un couple formé des métaux A et B est la différence des pouvoirs électromoteurs des couples formés par chacun des deux métaux A et B, avec un troisième métal C. Mais nous ferons observer qu'il peut bien en être ainsi pour des couples dont les soudures ou les points de contact sont maintenus à des températures constantes, sans que la même relation puisse s'affirmer dans le cas de températures variables. Ce dernier cas, qui est celui de mes expériences, n'est pas celui où l'on s'est placé généralement dans les études thermo-électriques.

9. Quoi qu'il en soit, l'expérience a répondu que l'on peut, avec des couples thermo-électriques portés dans une étuve, simuler exactement les phénomènes pyro-électriques. Et comme il est fort difficile de trouver des cristaux de pyrite homogènes, comme on ne peut jamais être sûr que ceux qui ne donnent à la surface aucun indice de l'existence simulta-

née des deux variétés positive et négative ne renferment pas à l'intérieur une macle cachée, il devenait à peu près impossible de conclure à l'existence ou à la non-existence de la pyro-électricité dans la pyrite.

10. Toutefois, nous avons déjà fait remarquer plus haut que ce qui est vrai pour les diagonales du cube de pyrite est vrai pour les axes des cristaux d'apatite, de schéelite, etc. Les extrémités opposées de ces axes, quoique portant le même nombre de faces, portent ces faces disposées de telle façon qu'elles ne sont pas superposables. Un cristal d'apatite (*fig. 10*) qu'on se figurera coupé par le milieu per-

Fig. 10.



pendiculairement à son axe, donnera deux moitiés symétriques, mais non superposables. Il était naturel de demander à l'apatite, qu'il est facile de se procurer en beaux cristaux, la réponse qu'on ne pouvait obtenir de la pyrite. Mais, quelques soins que j'aie mis dans mes expériences, faites cette fois, puisqu'il s'agit d'un cristal mauvais conducteur, avec l'électroscope, je n'ai pu trouver aucun indice d'électricité développée par l'échauffement ni par le refroidissement. M. Gaugain, ayant bien voulu me prêter le concours de sa longue expérience et de son habileté bien connue, est arrivé au même résultat négatif.

11. Il ne paraît donc pas, et ceci est d'accord avec les faits anciennement connus, que l'hémiédrie à faces parallèles soit accompagnée par les phénomènes pyro-électriques. Une remarque vient corroborer la conclusion tirée

dé l'absence de la pyro-électricité dans l'apatite : c'est que, s'il suffisait que les deux extrémités d'un axe cristallographique fussent non superposables, pour que cette ligne fût en même temps un axe de pyro-électricité, tous les cristaux homoédres des types clinorhombique et anorthique devraient être pyro-électriques. En effet, la perpendiculaire au plan de symétrie, dans le type clinorhombique (ou la diagonale horizontale de la base) a ses deux extrémités non superposables. Dans le type anorthique, toute direction est dans le même cas. Or, bien que dans ce dernier type on connaisse plusieurs substances jouissant des propriétés pyro-électriques, dans le type clinorhombique au moins, un grand nombre de corps, et des plus étudiés (orthose, amphibole, pyroxène, etc.), n'ont pas fourni le moindre indice de phénomènes pyro-électriques.

12. Nous croyons pouvoir conclure de cet ensemble de faits, que les phénomènes aperçus sur la pyrite sont purement thermo-électriques et dus à la présence simultanée des variétés positive et négative.

13. Après avoir ainsi cherché la pyro-électricité sur des corps bons conducteurs, mais présentant l'hémiédrie à faces parallèles, il restait à étudier au même point de vue quelques substances présentant l'hémiédrie à faces inclinées. C'est ce que j'ai fait d'abord pour la panabase (cuivre gris). Cette substance cristallise, comme on sait, en tétraèdres réguliers, et devait donc fournir, avec le galvanomètre, des phénomènes analogues à ceux que donne la boracite à l'électroscope.

La panabase conduisant l'électricité beaucoup moins bien que la pyrite, le galvanomètre à fil court, qui avait servi à toutes les expériences précédentes, a dû être remplacé par un galvanomètre à long fil. J'ai eu à ma disposition, grâce à la bienveillance de M. Gavarret, un excellent galvanomètre de 20000 tours appartenant à l'École de Médecine et construit par M. Ruhmkorff. A l'aide de cet instrument,

j'ai pu reconnaître que la panabase est bien pyro-électrique, que les axes d'électricité sont parallèles aux diagonales du cube, c'est-à-dire vont des bases aux sommets du tétraèdre, et que, lorsque les cristaux sont chauffés entre deux fils de platine, le courant marche du sommet du tétraèdre vers la base dans le cristal, ou, si l'on aime mieux, que le courant va du platine au cuivre gris, à travers le point de contact correspondant au sommet du tétraèdre, et du cuivre gris au platine, à travers le point de contact correspondant à la base pendant l'échauffement du cristal. Je ne parle ici de sommet et de base que pour indiquer la direction du courant par rapport à la forme cristalline; toutes les expériences ont été faites, bien entendu, sur des plaques à faces parallèles. Les diverses plaques, prises dans plusieurs cristaux de Tencz, d'Alais, de Kapnik, etc., ont toujours donné des courants de même sens. D'ailleurs, en soumettant le cuivre gris à l'expérience de M. Marbach, je n'ai pu rencontrer d'échantillons de signe thermo-électrique opposé. Je ferai remarquer que le sens du courant électrique est le même que celui qui serait donné par un tétraèdre de fer ou de cuivre, et que le cuivre gris est, par rapport au platine, de même signe que ces deux métaux.

14. La chalcopryrite a donné des résultats analogues; seulement, pour cette substance, la difficulté de trouver des cristaux non maclés de dimensions suffisantes est encore beaucoup plus grande que pour la panabase. On sait que la chalcopryrite cristallise dans le type quadratique, et le plus souvent en tétraèdres. D'après cette forme, les axes électriques doivent être des lignes voisines de celles qui joignent les sommets du tétraèdre avec les milieux des bases. Il ne peut être question de les déterminer rigoureusement, mais on a pu constater sur un petit octaèdre l'opposition de sens des courants obtenus en plaçant un des fils de platine d'abord sur une face de l'octaèdre, puis successivement sur les trois faces contiguës et l'autre fil sur les faces opposées.

On a obtenu des résultats beaucoup plus nets en employant des plaques taillées parallèlement aux bases des tétraèdres ou à peu près. La déviation de l'aiguille a toujours indiqué un courant allant de la base au sommet dans le cristal pendant l'échauffement.

Il importe de remarquer que la chalcopyrite est, par rapport au platine, de signe thermo-électrique opposé au cuivre gris. Il est impossible de ne pas rapprocher cette opposition de signe de l'opposition de sens des courants que l'on obtient en échauffant des plaques de cuivre gris et de cuivre pyriteux.

Le cuivre gris, qui est analogue au fer et au cuivre par son signe thermo-électrique, relatif au platine, donne des déviations de même sens que des tétraèdres de ces métaux, c'est-à-dire qu'une plaque se comporte comme si elle était formée de petits tétraèdres élémentaires, ainsi que M. Delafosse l'admet pour la boracite. Une conclusion analogue se déduit du sens des courants obtenus avec le cuivre pyriteux, qui étant par rapport au platine de même sens que le bismuth, se comporte comme ferait un tétraèdre de bismuth, et comme le fait en vérité, ainsi que je l'ai constaté, un tétraèdre de la variété de pyrite de même signe que le cuivre pyriteux.

15. Les expériences n'ont pas pu être poursuivies plus loin, les cristaux hémihédriques à faces inclinées et bons conducteurs de l'électricité faisant défaut. Telles quelles, il nous semble qu'elles suffisent pour établir une fois de plus la généralité de la loi qui lie la symétrie des cristaux avec leurs propriétés physiques. Les beaux travaux de M. Pasteur ont montré que l'hémihédrie non superposable ou symétrique est accompagnée, en général, de la propriété de dévier le rayon polarisé. Les observations d'un grand nombre de physiciens, parmi lesquels MM. Riess et Rose sont en première ligne, ont prouvé que l'hémihédrie à faces inclinées accompagne les propriétés pyro-électriques; et

c'est ce que confirme, pour les substances conductrices de l'électricité, le présent travail.

Quant aux corps cristallisant dans des formes hémiedriques à faces parallèles, on ne sait encore quelle propriété physique spéciale leur attribuer.

Le seul exemple connu d'une propriété particulière que l'on peut supposer liée à l'hémiedrie à faces parallèles, c'est cette opposition de propriétés thermo-électriques qui a été reconnue dans la pyrite par M. Marbach, et qui, peut-être, rend compte de l'existence de cristaux de droite et de cristaux de gauche. Il serait intéressant pour le cristallographe et pour le physicien de chercher si une opposition pareille ne se rencontrerait pas sur d'autres substances, et de déterminer ainsi, sinon la cause même de l'hémiedrie, au moins un effet simultané de cette cause.

*Vu et approuvé :*

Le 8 décembre 1868.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,  
MILNE EDWARDS.

*Vu et permis d'imprimer :*

Le 8 décembre 1868.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,  
A. MOURIER.