



Thèse

1892

Open Access

This version of the publication is provided by the author(s) and made available in accordance with the copyright holder(s).

Recherches sur les chloro-iodures des bases organiques

Krafft, Gustave

How to cite

KRAFFT, Gustave. Recherches sur les chloro-iodures des bases organiques. Doctoral Thesis, 1892.
doi: 10.13097/archive-ouverte/unige:26828

This publication URL: <https://archive-ouverte.unige.ch/unige:26828>

Publication DOI: [10.13097/archive-ouverte/unige:26828](https://doi.org/10.13097/archive-ouverte/unige:26828)

à Monsieur B. Siegfried.

à Lofingue

Hommage respectueux de l'auteur

RECHERCHES
SUR LES
CHLORO-IODURES
DES
BASES ORGANIQUES



UNIVERSITÉ DE GENÈVE

RECHERCHES
SUR LES
CHLORO-IODURES
DES
BASES ORGANIQUES

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ÈS-SCIENCES

par

GUSTAVE KRAFFT

de Vevey.

PHARMACIEN

Chimiste Diplômé de l'Université de Genève.
Ancien assistant à l'Ecole de Chimie de Genève.

GENÈVE

IMPRIMERIE TAPONNIER ET STUDER

1892

RECHERCHES
SUR LES
CHLORO-IODURES
DES
BASES ORGANIQUES

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ÈS-SCIENCES

par

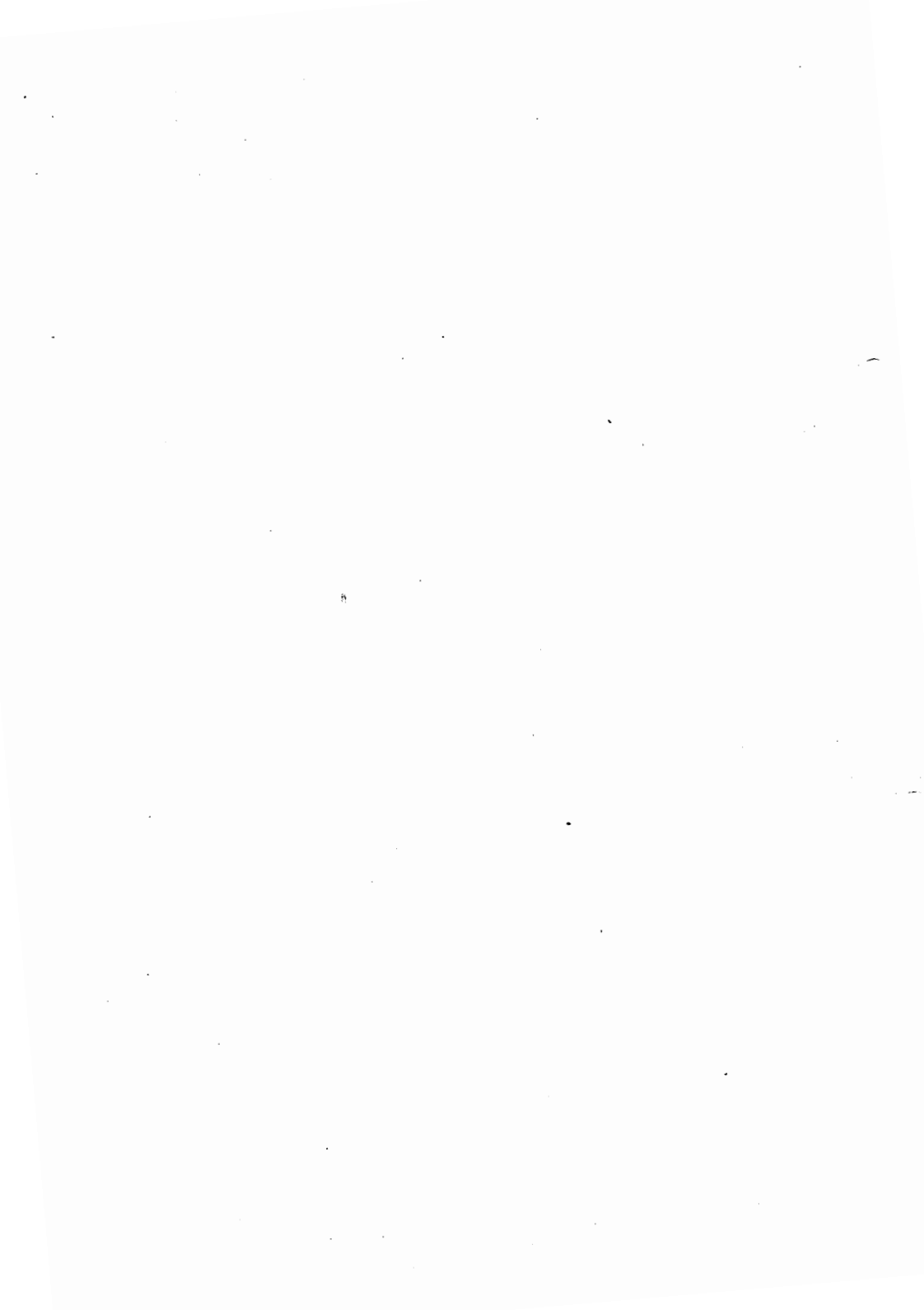
GUSTAVE KRAFFT

de Vevey.

PHARMACIEN

Chimiste Diplômé de l'Université de Genève.
Ancien assistant à l'Ecole de Chimie de Genève.

GENÈVE 1892



Hommage

A MES PARENTS

*Témoignage de profonde reconnaissance
à mon père pour ses précieuses
leçons de Chimie.*

A

MA FEMME

A

MON FILS

A Monsieur le Professeur Docteur

AMÉ PICTET

Hommage d'estime et de reconnaissance.

Le sujet de la présente dissertation m'a été donné par Monsieur le Professeur Docteur Amé Pictet.

Je le remercie ici de ses savantes directions et de l'affectueux intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner.

Ce travail a été fait dans mon laboratoire, à côté de ma pharmacie, 1, rue St-Léger, à Genève ; j'ai reçu l'autorisation de me servir des fourneaux de l'Ecole de Chimie pour les opérations en tubes scellés.

G. K.

INTRODUCTION

Le chlore et l'iode sont susceptibles, comme on le sait, de se combiner l'un avec l'autre pour former deux composés définis :

Le *protochlorure d'iode*, $I. Cl$.

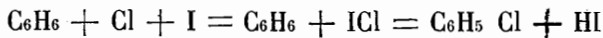
et le *trichlorure d'iode*, $I. Cl_3$.

Ces composés sont instables, comme le sont en général ceux qui résultent de l'union d'éléments semblables, et peuvent par cela même exercer des réactions énergiques.

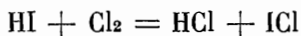
L'action de ces corps sur les substances organiques a été principalement étudiée jusqu'à présent, au point de vue de la préparation des dérivés chlorés. *H. Müller*¹ remarqua en 1862 que l'action du chlore sur les composés organiques est beaucoup plus rapide et plus régulière, si elle se produit en présence d'une petite quantité d'iode. Cette méthode de chloruration a été employée dès lors sur une grande échelle. L'iode que l'on a ajouté se retrouve tel quel à la fin de l'opération et ne sert que de transport au chlore. On explique son action par le fait que les deux halogènes se combinent d'abord pour former le protochlorure d'iode, lequel

1. *H. Müller, Jahresbericht 1862, 414.*

attaque la substance organique en échangeant son atome de chlore contre un atome d'hydrogène.

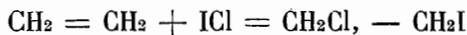


L'acide iodhydrique formé est transformé aussitôt par une nouvelle quantité de chlore en acide chlorhydrique et chlorure d'iode :



et ainsi de suite, jusqu'à chloruration complète du dérivé organique.

Le protochlorure d'iode peut, en second lieu, agir vis-à-vis des composés organiques non saturés, par simple addition de ses éléments aux atomes de carbone :



Des produits d'addition de ce genre ont été constatés chez l'éthylène, le phényl-acéthylène, l'allylamine, etc.

A côté de ces deux modes d'action, applicables aux différentes classes des composés organiques, les chlorures d'iode peuvent réagir sur les *bases organiques* et sur leurs sels, en formant des produits d'addition d'un caractère particulier.

C'est ce dernier cas qui sera considéré dans ce présent travail.

La première observation sur ce sujet remonte à l'année 1856. *Weltzien*¹ mentionne à cette date deux corps possédant les formules $(\text{CH}_3)_4 \text{NiCl}_2$ et $(\text{CH}_3)_4 \text{NiCl}_4$, qu'il obtint en faisant agir le chlore sur l'iodure de tétramé-

¹ Weltzien. Liebig's Annalen 99, 1.

thylammonium ou l'acide chlorhydrique sur l'iodate correspondant.

Dix ans plus tard *Tilden*¹ trouva que lorsqu'on mélange le protochlorure d'iode, en solution aqueuse, avec une solution chlorhydrique de *chlorure de tétréthylammonium*, il se produit un corps de la formule $(C_2H_5)_4NCl_2$.

Le *chlorhydrate de caféine* fournit dans les mêmes conditions le dérivé $C_8H_{10}N_4O_2.HCl.ICl$.

Ces quelques observations restèrent isolées et ne furent pas poursuivies par leurs auteurs.

Il faut aller jusqu'en 1883 pour trouver dans la littérature de nouvelles données sur ce sujet. A cette époque parut dans les « Mittheilungen aus der Versuchstation zu Wiesbaden », un mémoire d'*Ostermayer* et *Dittmar*² sur l'action du protochlorure d'iode sur différents corps organiques. Ces chimistes se servirent pour leurs expériences d'une solution chlorhydrique de protochlorure d'iode, préparée par l'un ou l'autre des procédés suivants :

1° En dirigeant un courant de chlore dans de l'eau tenant en suspension de l'iode, et en saturant ensuite la solution par l'acide chlorhydrique.

2° En mélangeant 500 gr. d'iodure de potassium en solution dans l'eau, deux litres d'acide chlorhydrique concentré et 500 gr. de nitrite de sodium.

Ils admettent avec *Schützenberger*³ que ces deux solutions renferment le composé stable ICl, HCl .

Ostermayer et Dittmar essayèrent l'action de ce réactif sur un grand nombre de substances ; et trouvèrent qu'il

1. Tilden. Journal of the Chemical Society 1866, 145.

2. Ostermayer. Mittheilungen, etc., 1883-84, 105.

3. Schützenberger. Bulletin de la Société chimique, 1877, 121.

se prête mieux que tout autre à ioder les composés organiques ; que les représentants de toutes les classes, depuis les hydrocarbures jusqu'aux dérivés les plus compliqués, réagissent facilement le plus souvent déjà à froid, en fournissant de véritables produits de substitution iodés. Mais ils se bornèrent à constater la réaction, sans en étudier les différents produits, et s'arrêtèrent spécialement à une classe de corps qui leur parut se comporter vis-à-vis de leur réactif d'une manière particulière : celle des bases du groupe de la *pyridine* et de la *quinoléine*.

Ils trouvèrent que ces bases, ou leurs chlorhydrates, fournissent avec la solution chlorhydrique du protochlorure d'iode des produits d'addition renfermant une molécule de ICl pour une molécule de chlorhydrate. Ils préparèrent ainsi, à partir de la *quinoléine*, du *pp-diquinolyle* et de l'*acide cinchoninique* et de la *pyridine*, les dérivés suivants, cristallisant tous dans l'eau ou dans l'alcool en belles aiguilles jaunes :

C_9H_7 N. ICl. HCl	point de fusion	118°
C_9H_7 N. ICl. CH_3Cl	» » »	112°
$C_{18}H_{12}$ $N_2(I\dot{C}l)_2(HCl)_2$	» » »	—
C_9H_6 N. COOH. ICl.HCl	» » »	190°
C_5H_5 N. ICl. HCl	» » »	178°

Ces différents dérivés sont transformés par l'ammoniaque en produits noirs qui font explosion, après dessiccation, par le choc. Ils sont susceptibles en outre de se condenser avec les bases aromatiques en fournissant des colorants rouges, violets ou bleus. (Brevet du 9 mars 1884.)

Parmi ces corps, le seul qui ait été étudié d'une manière quelque peu approfondie par Ostermayer et Dittmar, est le dérivé de la quinoléine, $C_9H_7 N. ICl. HCl$. Ils remarquèrent que cette substance perd de l'acide chlorhydrique sous l'action de l'eau et se transforme en un corps $C_9H_7 N. ICl$, auquel il donnèrent le nom de *quinoiodine*.

Pareille constatation ne fut pas faite pour les dérivés des autres bases.

Ce travail commencé en collaboration par Ostermayer et Dittmar, fut continué séparément par ses deux auteurs.

*Ostermayer*¹ s'occupa plus spécialement des dérivés des chlorométhylates de pyridine, quinoléine, dichinolyte, etc., tandis que *Dittmar*² se donna pour tâche d'apprécier l'étendue de la réaction, en l'appliquant aux différentes classes des bases organiques. Il crut reconnaître que les bases de la série grasse ne réagissent pas avec le protochlorure d'iode, que celles de la série aromatique sont converties en produits de substitution iodés, et que seules les bases pyridiques et quinoléiques, ainsi que la presque totalité des *alcaloïdes végétaux* fournissent des chloro-iodures susceptibles d'être transformés par l'ammoniaque en corps noirs explosifs. Deux alcaloïdes seulement font, selon lui, exception à cette règle, la *cafféine* et la *théobronime*. Dittmar conclut de ces faits que la faculté de former des chloro-iodures est un caractère distinctif des corps qui renferment le noyau pyridique, et que cette réaction peut servir à jeter un certain jour sur la constitution des alcaloïdes naturels.

1. Ostermayer, Berichte 18, 591.

2. Dittmar, Berichte 18, 1612.

Ici s'arrêtent les recherches d'Ostermayer et de Dittmar. Elles méritaient d'être reprises et étendues. Il importait entr'autres de chercher à fixer la constitution de ces chloro-iodures et la manière dont les atomes de chlore et d'iode sont liés chez eux au reste de la molécule, sujet sur lequel les observateurs précédents n'avaient fait qu'émettre diverses suppositions sans les appuyer sur des faits.

Il paraissait en outre intéressant de préparer et d'étudier d'autres dérivés de la formule simple $B.ICl$, analogue à la quino-iodine.

Enfin l'assertion de Dittmar, que la formation des chloro-iodures est une propriété caractéristique du noyau pyridique, demandait à être vérifiée, en appliquant sa réaction à d'autres bases, en particulier à celle de la série grasse.

C'est à ce triple point de vue que j'ai repris l'étude des chloro-iodures des bases organiques, étude très vaste que je suis loin d'avoir encore terminée, et que je compte poursuivre dans la suite, mais dont je consigne dans les pages suivantes les principaux résultats obtenus jusqu'à présent.

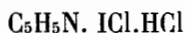
Mon intention, en commençant ce travail, n'a point été dès l'abord d'étudier les chloro-iodures organiques, mais de préparer des dérivés chlorés de la pyridine en faisant agir simultanément sur ce corps, l'iode et le chlore. Je dirigeai à cet effet un courant de chlore sec dans 20 gr. de pyridine contenant en dissolution 2,0 gr. d'iode. La solution se décolore, et il y a formation d'un précipité cristallin jaune serin ; un excès de chlore redissout ce précipité. J'arrêtai alors l'opération ; l'eau précipite cette solution en blanc, le précipité agité avec une assez grande quantité d'éther, donne par évaporation de belles aiguilles blanches dont le point de fusion est situé à 132°.

L'analyse de ce dérivé me montra qu'il ne constituait pas un produit de substitution chloré de la pyridine, mais un produit d'addition de cette base avec une molécule de protochlorure d'iode :



J'essayai alors d'obtenir ce même dérivé en préparant d'abord séparément le protochlorure d'iode et en le faisant agir sur la pyridine. Je fis passer un courant de chlore dans de l'eau contenant de l'iode finement pulvérisé en suspension, et cela jusqu'à dissolution complète de l'iode. Je mêlai une quantité quelconque de cette solution avec de la pyridine et j'obtins immé-

diatement le même précipité blanc. Je remarquai alors que suivant les proportions de chlorure d'iode et de pyridine employées, j'obtenais ou bien le même dérivé blanc insoluble dans l'eau et fusible à 132°, ou bien une solution jaune donnant par évaporation au bain-marie de fort beaux cristaux jaunes ; ce second corps, fusible à 180°, fournit à l'analyse des chiffres conformes à la formule :



et se montra par toutes ses propriétés identique au dérivé obtenu par Ostermayer et Dittmar, en faisant réagir le protochlorure d'iode sur le chlorhydrate de pyridine. Je me suis du reste assuré de cette identité en préparant ce corps suivant ce dernier procédé.

Ce premier essai ne m'ayant pas conduit au résultat cherché, c'est-à-dire à la préparation d'une chloro-pyridine, j'ai essayé d'y parvenir par *l'action de la chaleur* sur le chloro-iodure $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{ICl}$, espérant qu'à une haute température il se produirait une transposition d'atomes et que le chlore entrerait dans le noyau. Dans ce but je chauffai le chloro-iodure de pyridine dans un tube scellé à 250° pendant quatre heures ; le produit de l'opération forme une masse pâteuse brun-noire. En traitant ce résidu par l'eau, je n'obtins que du chloro-iodure non transformé ; la partie insoluble dans l'eau est très soluble dans l'alcool, la solution alcoolique précipitée par l'eau et agitée avec l'éther donne par évaporation des aiguilles d'iode.

Il n'y avait donc pas eu formation d'une chloropyridine.

J'ai essayé de nouveau cette recherche en *distillant* le chloro-iodure de pyridine dans une cornue à sec. Il

passe une masse semi-liquide que j'agite avec de l'eau. Celle-ci ne prend que de la pyridine. Dans la partie qui n'a pas distillé, j'élimine l'iode par l'hydrogène sulfuré et recherche si elle contient une base. Malheureusement je n'ai pu constater que des traces de substance basique, bien que j'aie travaillé sur une assez forte quantité de chloro-iodure.

On voit d'après ces essais que le chloro-iodure de pyridine subit sous l'action de la chaleur une décomposition assez complexe, mais dont les produits ne renferment pas de dérivés iodés ou chlorés de la pyridine.

Je n'ai pas poussé plus loin mes recherches dans cette voie et me suis attaché dès lors à étudier l'action du *trichlorure d'iode* sur la pyridine, ainsi que sur la quinoléine et d'autres bases organiques.

Ostermayer et Dittmar ne s'étaient en effet servis que du proto-chlorure, et l'on pouvait s'attendre à obtenir, par l'emploi du trichlorure, d'autres dérivés intéressants.

PREMIÈRE PARTIE

ACTION DU TRICHLORURE D'IODE

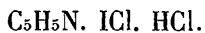
SUR LES

BASES ORGANIQUES

Pour ces recherches je me suis servi du trichlorure d'iode en poudre du commerce, que j'ai dissous dans l'eau distillée dans la proportion de un à dix.

En mélangeant cette solution en quantité moléculaire avec la *pyridine* également dissoute dans l'eau, j'obtiens une solution jaune, qui par concentration au bain-marie donne de belles aiguilles ; point de fusion 180°. En traitant dans les mêmes conditions la *quinoléine* émulsionnée avec de l'eau distillée, j'obtiens une solution qui par concentration donne aussi de belles aiguilles jaunes fusibles à 118,5°.

Les formules fournies par l'analyse de ces deux dérivés sont les suivantes :

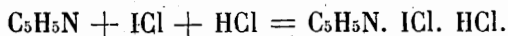
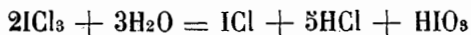


et l'examen de leurs propriétés montre qu'ils sont identiques aux corps qu'Ostermayer et Dittmar ont déjà obtenus par l'action du protochlorure d'iode sur les chlorhydrates de pyridine et de quinoléine.

En faisant agir le trichlorure d'iode sur les bases libres, on obtient donc le même résultat qu'en faisant agir le protochlorure d'iode sur les chlorhydrates de ces bases.

Je m'explique cela par le fait qu'il y a, en premier lieu, décomposition du trichlorure d'iode par l'eau, avec formation de protochlorure et d'acide chlorhydrique, et addition subséquente des éléments de ces deux corps à la molécule de la base.

J'ai constaté en effet dans les eaux-mères des cristaux jaunes, la présence des acides iodique et chlorhydrique, ce qui me permet de représenter la réaction, en prenant pour exemple celle qui a lieu avec la pyridine par les deux équations suivantes :



J'ai aussi étudié l'action du trichlorure d'iode sur les *iodométhylates de pyridine et de quinoléine*. Lorsqu'on mélange, en solution aqueuse, une molécule de l'un de ces corps avec une molécule de trichlorure d'iode, on obtient immédiatement un abondant dépôt d'iode. La solution jaune qui surnage fournit par évaporation de

superbes paillettes jaunes qui m'ont donné à l'analyse des chiffres correspondants aux formules suivantes :

Dérivé de la pyridine :

Point de fusion 89° $C_5H_5N \cdot CH_3Cl \cdot ICl$.

Dérivé de la quinoléine :

Point de fusion 112° $C_9H_7N \cdot CH_3Cl \cdot ICl$.

Ces deux corps ont été également obtenus par Ostermayer en faisant agir le protochlorure d'iode sur les chlorométhylates de pyridine et de quinoléine.

Ce résultat montre que l'action du trichlorure d'iode sur un iodométhylate a pour premier effet de remplacer l'iode de ce dernier par le chlore. Le chlorométhylate ainsi formé réagit ensuite avec une nouvelle molécule de trichlorure d'iode, conformément aux équations indiquées plus haut.

Les essais que je viens de relater m'ont donc montré que le trichlorure d'iode n'est pas susceptible de s'additionner comme tel à la pyridine, à la quinoléine et à leurs iodométhylates et que son emploi conduit aux mêmes résultats que la solution chlorhydrique de protochlorure d'iode dont se sont servis Ostermayer et Dittmar.

Cette constatation faite, je n'en ai pas moins cru devoir continuer l'étude des chloro-iodures des bases organiques. En effet la lecture des publications m'avait montré combien leurs observations étaient restées incomplètes et demandaient à être poursuivies et revues. Ainsi que je l'ai dit dans mon introduction, deux points me semblaient tout particulièrement devoir être élucidés.

1° La formation des chloro-iodures est-elle, ainsi que le prétend Dittmar, propre aux bases qui renferment le noyau pyridique ?

2° Quelle est la constitution de ces corps ?

C'est donc dans cette double direction que j'ai poursuivi mon étude.

Premier point : Etendue de la réaction.

Dans l'intention de résoudre ce premier point, j'ai étendu mes recherches à une base secondaire de la série pyridique, la *pipéridine*, à une base aromatique, la *diméthylaniline* et à trois bases de la série grasse, les *mono*, *di* et *triméthylamine*. J'ai fait agir le trichlorure d'iode suivant le procédé indiqué sur ces différents corps dissous ou émulsionnés dans l'eau.

Sauf pour la diméthylaniline, qui m'a fourni un corps iodé insoluble, très oxydable et mal cristallisé, et que pour ces raisons je n'ai pas étudié davantage, l'action du trichlorure d'iode a été partout la même. J'ai obtenu ainsi les six dérivés suivants, dont je donnerai plus loin les analyses et les propriétés.

C_5H_5N . ICl. HCl.

C_9H_7N . ICl. HCl.

$C_5H_{11}N$. ICl. HCl.

$(CH_3)_3N$. ICl. HCl.

$(CH_3)_2NH$. ICl. HCl.

CH_3NH_2 . ICl. HCl.

L'assertion de Dittmar, que la formation des chloro-iodures est propre aux bases pyridiques, est donc erronée. Cette réaction appartient également aux bases primaires, secondaires et tertiaires de la série grasse.

Ces six sels cristallisent tous en magnifiques aiguilles d'un jaune plus ou moins foncé. Seul, celui de méthylamine est hygroscopique. Ce sont des corps peu stables, ils sont facilement décomposés par l'eau froide, dans laquelle ils sont solubles ; l'eau constitue cependant le milieu dans lequel ils cristallisent le mieux. Ils sont à plus forte raison décomposés par l'eau chaude, qui met de l'iode en liberté. Ils sont aussi solubles dans l'alcool dans lequel ils cristallisent moins bien que dans l'eau. Ils sont insolubles dans l'éther.

Deuxième point : Etude des fonctions chimiques de ces dérivés.

I

Ce sont des chlorhydrates. Ils donnent avec une molécule de soude caustique en solution aqueuse, du chlorure de sodium et des bases de la formule générale $B.ICl$. Ces bases traitées par l'acide chlorhydrique régénèrent le sel primitif.

Préparation et propriétés des bases.

La préparation de ces bases est délicate, elles sont plus instables encore que les sels. Certaines d'entre

elles sont préparées avec avantage en solution alcoolique. Je les ai obtenues en dissolvant une molécule du chlorhydrate dans l'eau ou l'alcool et en laissant tomber goutte à goutte d'une burette, une molécule de soude caustique en solution aqueuse ou alcoolique au $\frac{1}{10}$. La purification de ces bases exige certaines précautions, car elles sont facilement décomposées par l'eau. Il faut les laver lestement à la pompe, puis les sécher sur l'assiette poreuse, et une fois bien séchées les dissoudre dans l'éther d'où elles cristallisent plus ou moins facilement en fines petites aiguilles blanches.

II

J'ai cherché à obtenir des sels de ces bases, avec d'autres acides. Les résultats que j'ai obtenus sont assez complexes et varient suivant l'acide et la base employée.

Je vais résumer en quelques lignes ce que j'ai obtenu, en faisant remarquer que cette partie du travail est encore bien incomplète et nécessiterait à elle seule une étude prolongée pour arriver à fixer définitivement la constitution de ces intéressants dérivés.

Nitrates. L'acide nitrique très étendu agit sur le chloro-iodure de pyridine et de quinoléine en formant des cristaux jaunes, avec un fort dégagement de vapeurs d'iodes. Ces cristaux examinés se trouvent être les nitrates des bases non chloro-iodées. Leurs points de fusion correspondent en effet à ceux des nitrates préparés avec l'acide nitrique et la pyridine ou la quinoléine. J'ai essayé de bien des façons de préparer les nitrates des chloro-iodures, sans y parvenir.

En traitant le nitrate de pyridine ou de quinoléine par le trichlorure d'iode, j'ai obtenu le chlorhydrate du chloro-iodure identique à celui obtenu avec la base et le trichlorure d'iode.

Ces chlôrhydrates de chloro-iodure obtenus avec les nitrates de la base ont un point de fusion situé à 180° pour le dérivé de la pyridine et 118,5° pour celui de la quinoléine. Ils correspondent donc exactement au chlorhydrate préparé avec la base.

J'ai obtenu les mêmes résultats en employant le protochlorure d'iode.

Sulfates. J'ai étudié l'action de l'acide sulfurique sur les chloro-iodures de pyridine, de quinoléine, de triméthylamine, ainsi que sur leurs chlorhydrates. L'acide très étendu m'a donné des corps bien cristallisés, qui, séchés et purifiés convenablement, se sont trouvés ne pas contenir d'acide sulfurique. L'analyse m'a montré que c'étaient les chlorhydrates primitifs régénérés ; j'ai retrouvé tout l'acide sulfurique dans les eaux-mères. Je me suis expliqué le fait de la façon suivante. L'acide sulfurique décompose complètement la molécule d'une partie de la base employée et met en liberté de l'acide chlorhydrique, lequel attaque la partie de la base non encore détruite par l'acide sulfurique et régénère le chlorhydrate.

En traitant les sulfates de pyridine, quinoléine, etc., par le trichlorure d'iode, j'ai obtenu de même les chlorhydrates. Ces chlorhydrates préparés soit de cette façon, soit comme je l'ai dit plus haut, ont les mêmes points de fusion que ceux obtenus directement sans acide sulfurique et correspondent exactement quant à leurs pro-

priétés. Ainsi le chlorhydrate de chloro-iodure de pyridine obtenu en voulant préparer le sulfate a un point de fusion situé à 180°, le chlorhydrate obtenu primitivement a son point de fusion situé de même à 180°.

Chromates. J'ai essayé de former des chromates avec des chloro-iodures et avec leurs chlorhydrates, soit en me servant d'une solution aqueuse très étendue d'acide chromique, soit avec une solution aqueuse de bichromate de potasse. J'ai obtenu ainsi des chromates de pyridine et de quinoléine non chloro-iodés. En traitant les chromates de pyridine et de quinoléine par le trichlorure d'iode, j'ai obtenu les chlorhydrates des chloro-iodures, sans formation de chromates.

Picrates. J'ai cherché à obtenir des picrates de chloro-iodures de pyridine et de quinoléine. Pour cela, j'ai traité ces deux bases par une solution aqueuse saturée d'acide picrique ; il y a formation d'un précipité que j'ai dissous dans l'alcool bouillant ; cette solution m'a donné par refroidissement une belle cristallisation jaune. Dans ces cristaux j'ai recherché le chlore et l'iode et n'en ai pas trouvé. Pour la quinoléine le picrate ainsi obtenu a un point de fusion situé à 196°. Le picrate de quinoléine a son point de fusion situé à 196° aussi. J'étais donc en présence des picrates de pyridine et de quinoléine non chloro-iodés.

Chloroplatinates. Le chlorure de platine mis en présence des chlorhydrates des chloro-iodures en solution aqueuse, m'a donné des sels très bien cristallisés. J'ai dosé à

plusieurs reprises le platine dans ces sels et les résultats m'ont toujours indiqué que j'étais en présence d'un mélange de chloroplatinate de la base non chloro-iodée, et de chloro-iodure non transformé.

Chloromercurates. Les chlorhydrates des chloro-iodures dissous dans l'eau, m'ont fourni avec le chlorure mercurique des sels blancs cristallisant en fines aiguilles. L'analyse m'a prouvé qu'ils constituaient les chloromercurates des bases primitives non chloro-iodées.

Iodhydrates. En dissolvant dans l'alcool le chloro-iodure de pyridine et en ajoutant goutte à goutte une solution aqueuse d'acide iodhydrique au $\frac{1}{10}$, j'ai obtenu de fines aiguilles noires-bleuâtres, fusibles à 75° . Ce composé renferme du chlore et de l'iode et constitue très probablement l'iodhydrate du chloro-iodure de pyridine.

On voit par ce qui précède qu'il ne m'a pas été possible jusqu'à présent de préparer les sels des chloro-iodures autres que les chlorhydrates. Je compte reprendre ces essais pour m'assurer si véritablement les chloro-iodures ne peuvent se combiner qu'avec les éléments de l'acide chlorhydrique (et peut-être de l'acide iodhydrique) ce qui présenterait un certain intérêt au point de vue de la constitution de ces corps.

III

Action de l'ammoniaque et de l'aniline sur les chloro-iodures.

Action de l'ammoniaque.

Ostermayer et Dittmar avaient déjà remarqué que les chloro-iodures de pyridine et de quinoléine sont convertis par l'ammoniaque en substances noires amorphes, insolubles dans l'eau, et qui à l'état sec, font explosion par le choc, avec la plus grande facilité. Une analyse du dérivé quinoléique les avait conduits à la formule $C_9H_7N \cdot NH_2I$.

J'ai constaté la même réaction chez *tous* les chloro-iodures que j'ai préparés, ainsi que chez leurs chlorhydrates. Ils sont transformés à froid par l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique diluée en produits noirs explosifs, tandis qu'il reste dans la solution le chlorhydrate de la base non chloro-iodée.

En ce qui concerne la composition de ces produits, je n'ai fait qu'un dosage d'iode dans le dérivé de la pyridine. Bien que ce dosage n'ait pas fourni un résultat extrêmement précis, vu l'instabilité de la substance, il semble cependant conduire à une autre formule que celle qu'ont trouvée Ostermayer et Dittmar, soit à la formule $C_5H_5N \cdot NI_3$.

0,2523 gr. de substance ont fourni 0,3803 gr. d'AgI.
(sans mélange d'AgCl)

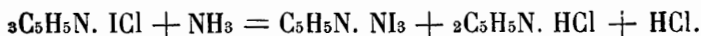
Calculé pour

$C_5H_5N. NI_3$

d'où $I = 81,42 \%$

80,32 %

On pourrait d'après ces données représenter la réaction entre le chloro-iodure de pyridine et l'ammoniaque par l'équation suivante :



L'ammoniaque n'agit de cette façon sur les chlorhydrates de chloro-iodures que si elle est à l'état de solution diluée. L'ammoniaque aqueuse très concentrée se comporte comme la soude, en fournissant du chlorure d'ammonium et le chloro-iodure libre.

Action de l'aniline.

Lorsqu'on traite deux molécules d'aniline par une molécule de chloro-iodure de pyridine, il y a un dégagement de chaleur très vif et formation d'une masse noire pâteuse qui, dissoute dans l'alcool, puis précipitée par beaucoup d'eau, se convertit en jolies aiguilles incolores du point de fusion 62° . Ce dérivé fond dans l'eau chaude sans s'y dissoudre. En ajoutant de l'acide nitrique et du nitrate d'argent, je n'obtiens pas de précipité d'iodure d'argent.

Les propriétés de ce corps montrent qu'il constitue la *para-iodaniline*. Le liquide filtré renferme du chlorhydrate de pyridine.

Réaction probable :



IV

Action des alcalis en excès sur les chloro-iodures.

Les chloro-iodures sont décomposés par un excès de soude, avec formation de chlorure et d'iodure de sodium, et mise en liberté de la base non chloro-iodée. Celle-ci se dégage avec les vapeurs d'eau lorsqu'on fait bouillir la solution, on la reconnaît facilement à son odeur. J'ai tenu cependant à constater sa production d'une manière plus précise en ce qui concerne la triméthylamine, afin de m'assurer que les chloro-iodures sont bien des produits d'addition et non des produits de substitution chlorés et iodés des bases primitives.

Dans un ballon j'ai mis environ six grammes de chlorhydrate de chloro-iodure de triméthylamine avec un excès de soude caustique et j'ai chauffé en recevant le gaz et les vapeurs d'eau dans un ballon contenant de l'acide chlorhydrique dilué. J'ai évaporé cette dernière solution et j'ai recherché si elle contenait du chlorhydrate de triméthylamine ; pour cela j'en ai précipité une partie par le chlorure de platine et une autre partie par l'acide picrique.

D'autre part, j'ai préparé le chloroplatinate et le picrate de triméthylamine. Les points de fusion de ces quatre sels ont correspondu exactement.

Chloroplatinate de triméthylamine, point de fusion 214°

Chloroplatinate de triméthylamine, » » » 214°
provenant de la distillation.

Picrate de triméthylamine, point de fusion 155°

Picrate de triméthylamine, » » » 155°
provenant de la distillation.

J'ai fait de plus le dosage du platine dans le chlorhydrate obtenu dans l'opération ci-dessus mentionnée :

0,3599 gr. de substance ont fourni

0,1325 gr. de platine.

Trouvé
36,82 %

Calculé pour
 $\left((\text{CH}_3)_3 \text{N} \cdot \text{HCl} \right)_2 \text{PtCl}_4$
36,90 %

DEUXIÈME PARTIE

PROPRIÉTÉS

DES

CHLORO-IODURES

Procédé d'analyse.

Pour fixer la composition des différents dérivés obtenus, je me suis borné à doser chez eux le chlore et l'iode. L'expérience ayant prouvé que la molécule de la base primitive reste intacte dans le chloro-iodure, il m'a paru absolument superflu de déterminer par l'analyse les proportions des autres éléments.

J'ai dosé les halogènes par le procédé de Carius qui consiste à chauffer la substance en tube scellé pendant quatre heures à 220° avec de l'acide et du nitrate d'argent en excès.

J'ai pesé le mélange total de chlorure et d'iodure d'argent obtenu, avec les proportions nécessaires à tout dosage d'argent. Il reste ensuite à déterminer la quantité respective des deux halogènes contenue dans le mé-

lange. Pour cela j'ai dirigé un courant de chlore sec au travers d'un tube à boule contenant une quantité pesée du mélange, maintenue en fusion pendant toute l'opération.

Le chlore déplace tout l'iode de l'iodure et forme du chlorure d'argent. L'iode dégagé forme, avec l'excès de chlore, du chlorure d'iode qu'on reçoit dans de la soude caustique.

On continue l'opération jusqu'à ce qu'on obtienne deux pesées identiques, et par la perte de poids du tube on calcule la quantité d'iode contenue dans le mélange.

Ce procédé d'analyse un peu long et surtout délicat, m'a toujours donné de très bons résultats.

Chloro-iodure de pyridine.



Ce dérivé se produit lorsqu'on traite son chlorhydrate par une molécule de soude caustique en solution aqueuse.

Il se forme aussi directement en petite quantité lorsqu'on fait réagir le trichlorure d'iode sur la pyridine additionnée d'eau.

C'est une poudre blanche insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; il cristallise dans l'éther en aiguilles blanches, son point de fusion est 132° . Traité par l'acide chlorhydrique ce dérivé se dissout et forme le chlorhydrate avec un point de fusion de 180° .

Analyse.

0,1517 gr. de substance ont fourni 0,2377 gr. d'un mélange de Ag Cl et de Ag I.

0,4673 gr. de ce mélange (provenant de deux analyses) ont perdu par l'action du chlore 0,1444, soit 24,45 %.

Calculé pour AgCl+AgI 24,15 %.

D'où l'on déduit :

	Trouvé	Calculé
I = 0,0797 soit	I = 52,54 %	I 52,51 %
Cl = 0,0223 »	Cl = 14,70 %	Cl 14,69 %

Chlorhydrate. $C_5H_5 N. ICl. HCl.$

Ce corps se produit par l'action d'une molécule de de trichlorure d'iode en solution aqueuse au $\frac{1}{10}$ sur une molécule de pyridine diluée dans l'eau. La solution concentrée au bain-marie l'abandonne sous forme de longues aiguilles jaunes. Je l'ai préparé aussi en traitant le chloro-iodure par l'acide chlorhydrique concentré, ainsi qu'en ajoutant du proto-chlorure ou du trichlorure d'iode à un sel soluble de pyridine. Ce dérivé est soluble dans l'eau, d'où il cristallise le mieux ; il est aussi soluble dans l'acool, mais insoluble dans l'éther. Son point de fusion est situé à 180°.

Analyses.

0,2361 gr. de substance ont fourni 0,4419 gr. d'un mélange de Ag Cl et de Ag I.

I. 0,2913 gr. de ce mélange ont perdu par l'action du chlore 0,0506 gr., soit 17,37 %.

II. 0,1463 gr. ont perdu 0,0255 gr. soit 17,42 %.

Calculé pour $2 \text{ Ag Cl} + \text{Ag I} = 17,56 \%$.

D'où l'on déduit :

		Trouvé		Calculé
I = 0,1074	soit	I 45,49 %	I =	45,62 %
Cl = 0,0601		Cl ₂ 25,46 %	Cl ₂ =	25,43 %

Chlorométhylate. $\text{C}_5\text{H}_5 \text{ N. ICl. CH}_3. \text{Cl.}$

Ce dérivé se forme lorsqu'on mélange en solution aqueuse une molécule d'iodo-méthylate de pyridine et une molécule de trichlorure d'iode. L'iode est éliminé sous forme d'une masse noire pâteuse. Le liquide filtré donne par évaporation au bain-marie des cristaux jaunes citrons, fusibles à 89°.

J'ai obtenu ce dérivé d'une autre façon en mettant de l'iodure de méthyle en excès, en présence du chloro-iodure de pyridine, et en chauffant au bain-marie ; l'opération réussit aussi à froid, mais est plus longue ; en traitant le résidu par l'eau, filtrant et évaporant j'obtiens ce chloro-méthylate du même point de fusion 89°.

Analyses.

I. 0,2677 gr. de substance ont fourni 0,4771 gr. d'un mélange de Ag Cl et de Ag I.

II. 0,5652 gr. de substance ont fourni 1,0171 gr. du même mélange.

0,2508 gr. de ce mélange ont perdu par l'action du chlore 0,0439, soit 17,50 %.

Calculé pour $\text{AgI} + 2\text{AgCl} = 17,56 \%$.

D'où l'on déduit :

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_5\text{H}_5 \text{ N. ICl. CH}_3\text{Cl.}$
I. I = 0,1160 soit	I = 43,32 %	I = 43,43 %
2Cl = 0,0649 »	Cl ₂ = 24,25 %	Cl ₂ = 24,30 %
II. I = 0,2472 »	I = 43,74 %	I = 43,43 %
2Cl = 0,1384 »	Cl ₂ = 24,48 %	Cl ₂ = 24,30 %

Chloro-iodure de pipéridine.



Ce composé se présente sous forme d'une poudre blanche peu stable, insoluble dans l'eau, vite décomposée par celle-ci. Il est soluble dans l'alcool et cristallise dans l'éther en fines aiguilles blanches.

Je l'ai préparé en solution aqueuse en faisant réagir une molécule de soude sur une molécule de chlorhydrate; le chloro-iodure se précipite, je filtre et le lave lestement à la pompe et le sèche à l'assiette poreuse pour le faire cristalliser ensuite dans l'éther. Son point de fusion est situé à 143°.

Traité par l'acide chlorhydrique, ce corps forme le chlorhydrate qui cristallise avec un point de fusion situé à 90°.

Analyse.

0,2322 gr. de substance ont fourni 0,3560 gr. d'un mélange de Ag Cl et de Ag I.

0,2734 gr. de ce mélange ont perdu par l'action du chlore 0,0668 gr., soit 24,43 %.

Calculé pour Ag I + Ag Cl = 24,15 %.

D'où l'on déduit ,

	Trouvé	Calculé pour $C_5H_{11}N. I Cl.$
I = 0,1194	soit I = 51,40 %	I = 51,24 %.
Cl = 0,0334	» Cl = 14,38 %	Cl = 14,34 %.

Chlorhydrate. $C_5H_{11}N. I Cl. H Cl.$

Ce corps très soluble dans l'eau cristallise en magnifiques cristaux jaunes, groupés en trémies. Il est soluble aussi dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Je l'ai préparé en mélangeant en quantité calculée, la pipéridine additionnée d'eau, avec le trichlorure d'iode en solution aqueuse au $\frac{1}{10}$. Il se forme une solution qui par concentration lente au bain-marie donne des cristaux jaunes dont le point de fusion est situé à 90°.

Il se produit également en traitant le chloro-iodure par l'acide chlorhydrique concentré.

Analyse.

0,2333 gr. de substance ont fourni 0,4264 gr. d'un mélange de Ag Cl et de Ag I.

0,5201 gr. de ce mélange ont perdu par l'action du chlore 0,0904 gr., soit 17,38 %.

Calculé pour $2\text{Ag Cl} + \text{AgI} = 17,56 \%$.

D'où l'on déduit :

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_5\text{H}_{11} \text{ N. ICl. HCl.}$
I = 0,1037 gr., soit	I = 44,45 %	I = 44,65 %.
$\text{Cl}_2 = 0,0580 \text{ gr.}$ »	$\text{Cl}_2 = 24,86 \%$	$\text{Cl}_2 = 24,99 \%$.

Chloro-iodure de quinoléine.



J'ai préparé ce dérivé avec son chlorhydrate en solution aqueuse et la soude caustique aqueuse en quantité calculée ; c'est une poudre blanche insoluble dans l'eau, celle-ci le décompose à chaud avec dégagements de vapeurs d'iode.

Ce corps est soluble dans l'alcool à froid, un peu soluble dans le benzol et surtout dans l'éther dans lequel il cristallise en fines aiguilles blanches. Son point de fusion est à $159,5^\circ$. J'ai dissous ce chloro-iodure dans l'acide chlorhydrique et obtenu un chlorhydrate cristallisé avec le point de fusion $118,5^\circ$.

Analyse.

0,3827 gr. de substance ont fourni 0,4960 gr. d'un mélange de Ag Cl et de AgI.

0,2437 gr. de ce mélange ont perdu par l'action du chlore 0,0586 gr., soit 24,05 %.

Calculé pour $\text{Ag Cl} + \text{AgI} = 24,15 \%$.

D'où l'on déduit :

Trouvé Calculé pour $C_9H_7 N. ICl.$		
I = 0,1663	soit I = 43,45 %	I = 43,49 %.
Cl = 0,0465	» Cl = 12,16 %	Cl = 12,17 %.

Chlorhydrate. $C_9H_7 N. ICl. HCl.$

Le chlorhydrate se forme en faisant réagir au bain-marie une molécule de quinoléine émulsionnée dans l'eau sur une molécule de trichlorure d'iode en solution aqueuse au $\frac{1}{10}$. J'obtiens aussi une solution qui donne par évaporation de belles aiguilles jaunes soyeuses, solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther.

Le point de fusion de ce chlorhydrate est situé à 118,5°.

Je l'ai préparé aussi en traitant le chloro-iodure de quinoléine par l'acide chlorhydrique, ainsi qu'en faisant agir le protochlorure et le trichlorure d'iode sur un sel soluble quelconque de quinoléine.

Analyse.

0,2845 gr. de substance ont fourni 0,4520 gr. d'un mélange de AgCl et de AgI.

0,3009 gr. de ce mélange ont perdu par l'action du chlore 0,0524 gr., soit 17,41 %.

Calculé pour $AgI + 2AgCl = 17,56 \%$.

D'où l'on déduit :

Trouvé Calculé pour $C_9H_7 N. ICl. HCl.$		
I = 0,1099	soit I = 38,62	I = 38,65.
Cl ₂ = 0,0615	» Cl = 21,61	Cl = 21,63.

Chlorométhylate. $C_9H_7 N. ICl. CH_3 Cl.$

J'ai préparé ce sel avec une molécule d'iodométhylate de quinoléine en solution aqueuse et une molécule de trichlorure d'iode. Il se forme une solution jaune avec une élimination d'iode qui se dépose. Cette solution donne par évaporation un corps jaune citron, en cristaux tabulaires.

Leur point de fusion est 112° .

Ils sont assez solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther.

Comme avec le dérivé correspondant de la pyridine, j'ai cherché à préparer ce chlorométhylate avec l'iodure de méthyle en excès et le chloro-iodure de quinoléine sec, dans un tube fermé au bain-marie.

Une fois la réaction terminée, je filtre, évapore et obtiens le même chlorométhylate que précédemment avec le point de fusion 112° .

Analyse.

0,3611 gr. de substance ont fourni 0,5617 gr. d'un mélange de $AgCl + AgI$.

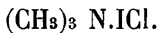
0,2457 gr. de ce mélange ont perdu par l'action du chlore : 0,0425 gr., soit 17,30 gr. %.

Calculé pour $2AgCl + AgI = 17,56$ gr. %.

D'où l'on déduit :

Trouvé			Calculé pour $C_9H_7 N. ICl. CH_3 Cl.$		
I = 0,1365	I = 37,81	I = 37,06.			
$2Cl = 0,0764$	$2Cl = 21,16$	$2Cl = 20,74.$			

Chloro-iodure de triméthylamine.



Ce dérivé peu stable a été préparé en laissant couler goutte à goutte d'une burette, une molécule de soude aqueuse dans une solution aqueuse d'une molécule de son chlorhydrate. Il se forme un précipité blanc que je dissous dans l'éther dans lequel il cristallise par évaporation en fines petites aiguilles blanches solubles aussi dans l'alcool. Le point de fusion de ce chloro-iodure est 77°.

Je l'ai traité par l'acide chlorhydrique qui le dissout et donne par évaporation le chlorhydrate avec un point de fusion situé à 159°.

Analyse.

0,2079 gr. de substance ont fourni 0,3562 gr. d'un mélange de AgCl et de AgI.

0,2861 gr. de ce mélange ont perdu par l'action du chlore 0,0694 gr., soit 24,26 %.

Calculé pour Ag Cl + Ag I = 24,15 %.

D'où l'on déduit :

	Trouvé	Calculé pour $(\text{CH}_3)_3\text{N}.\text{JCl}.$
I = 0,1194 soit	I = 57,44	I = 57,27
Cl = 0,0334 »	Cl = 16,08	Cl = 16,03

Chlorhydrate $(\text{CH}_3)_3 \text{N}.\text{ICl}.\text{HCl}.$

En mêlant la triméthylamine diluée dans l'eau, en quantité calculée avec une solution aqueuse de trichlo-

rure d'iode, j'obtiens une solution qui donne par évaporation de beaux cristaux tabulaires jaunes, du point de fusion 159°.

J'obtiens le même corps en traitant par l'acide chlorhydrique le chloro-iodure de triméthylamine, il cristallise de la même façon, son point de fusion est exactement le même, soit 159°.

Ce chlorhydrate est très soluble dans l'eau, soluble aussi dans l'alcool, et insoluble dans l'éther.

Analyse.

0,3150 gr. de substance ont fourni 0,6386 gr. d'un mélange de Ag Cl + Ag I.

0,7008 gr. de ce mélange ont perdu par l'action du chlore 0,1227 gr., soit 17,51 %

Calculé pour Ag I + 2 Ag Cl = 17,56 %

D'où l'on déduit :

	Trouvé	Calculé pr (CH ₃) ₃ N. ICl. HCl.
I	= 0,1552 soit I = 49,28	I = 49,16
2Cl	= 0,0869 » 2Cl = 27,58	2Cl = 27,52

Chloro-iodure de diméthylamine.



C'est un corps qui se présente sous forme de petites aiguilles blanches peu stables, cristallisant dans l'éther, soluble aussi dans l'alcool et insoluble dans l'eau. Le point de fusion est situé à 85°.

Ce chloro-iodure de diméthylamine donne par l'acide chlorhydrique, le chlorhydrate correspondant, dont le point de fusion est situé à 115°.

Je l'ai préparé par l'action de la soude caustique en solution aqueuse sur le chlorhydrate dissous dans l'eau. Il se précipite en poudre jaunâtre que je purifie, lave, sèche et fait cristalliser dans l'éther.

Analyse.

0,4215 gr. de substance ont fourni 0,7740 gr. d'un mélange de Ag Cl + AgI.

0,3908 gr. de ce mélange ont perdu par l'action du chlore 0,0950 gr., soit 24,31 %.

Calculé pour Ag Cl + AgI = 24,15 %.

D'où l'on déduit :

	Trouvé	Calculé pr $(\text{CH}_3)_2 \text{NH. ICl.}$
I = 0,2595 soit I	= 61,57 %	I = 61,14.
Cl = 0,0726 » Cl	= 17,47 %	Cl = 17,11.

Chlorhydrate $(\text{CH}_3)_2 \text{NH. ICl. HCl.}$

Ce corps a été préparé avec la diméthylamine diluée dans l'eau et le trichlorure d'iode également dissous dans l'eau en quantité calculée.

Il se forme de même en traitant le chloro-iodure de diméthylamine par la soude.

Il cristallise dans l'eau et dans l'alcool en belles aiguilles jaunes très solubles dans ces deux dissolvants, et insolubles dans l'éther.

Ce chlorhydrate a un point de fusion situé à 115°.

Analyses.

0,4016 gr. de substance ont fourni 0,8583 gr. d'un mélange de Ag Cl + AgI.

I. 0,5787 gr. de ce mélange ont perdu par l'action du chlore 0,0998 gr., soit 17,25 %

II. 0,6186 gr. ont perdu 0,1097 gr., soit 17,73 %

Calculé pour AgI + 2 Ag Cl = 17,56 %

D'où l'on déduit :

Trouvé Calculé pr $(\text{CH}_3)_2\text{NH}.\text{ICl}.\text{HCl}$.

I = 0,2086 soit I = 51,95 I = 51,99.

$\text{Cl} = 0,1168$ » $\text{Cl} = 29,08$ $\text{Cl} = 29,10$.

Chloro-iodure de méthylamine.



Cette base est tout à fait instable, j'ai fait bien des tentatives pour l'isoler, la purifier, et l'analyser, mais j'ai dû y renoncer.

Quand on traite une molécule de chlorhydrate avec une molécule de soude caustique, on entrevoit à peine la base qu'elle est déjà décomposée. De l'iode est mis en liberté.

J'ai fait des essais en solution alcoolique qui m'ont plutôt éloigné de mon but, et j'ai mis en liberté deux dérivés présentant de nouvelles propriétés dont l'un entre autres ne contient pas d'iode. Je les ai laissés de côté pour plus tard.

Chlorhydrate. $\text{CH}_3 \text{NH}_2 \text{I} \cdot \text{HCl}$.

Ce dérivé est très hygroscopique et très instable ; il est soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther.

Je l'ai obtenu avec une molécule de méthylamine et une molécule de trichlorure d'iode, les deux corps en solution aqueuse.

Je ne cristallise que sous l'exsiccateur en longues aiguilles jaunes, fusibles à 75° .

Analyse.

0,6372 gr. de substance ont fourni 1,4452 gr. d'un mélange de $\text{Ag Cl} + \text{AgI}$.

0,5706 gr. de ce mélange ont perdu par l'action du chlore 0,0986, soit 17,28 %.

Calculé pour $\text{AgI} + 2 \text{Ag Cl} = 17,56 \%$.

D'où l'on déduit :

	Trouvé	Calculé pr $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{I} \cdot \text{HCl}$.
I	$= 0,3513$ soit I	$= 55,13 \%$ I
2Cl	$= 0,1966$ » 2Cl	$= 30,86 \%$ 2Cl
		$= 30,88 \%$.

TROISIÈME PARTIE

CONSTITUTION

DES

CHLORO-IODURES

Les recherches dont je viens de donner les principaux résultats, ont montré que différentes bases primaires, secondaires et tertiaires de la série grasse et de la série pyridique, sont susceptibles de fournir avec le protochlorure d'iode des produits d'addition de la formule générale

B. ICl.

et que ceux-ci sont eux-mêmes doués de propriétés basiques et peuvent s'unir encore à une molécule d'acide chlorhydrique ou de chlorure de méthyle pour fournir des *sels*, dont la composition répond aux expressions

B. ICl. HCl
et B. ICl. CH₃ Cl.

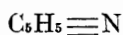
Quel est le mode de liaison de ces atomes ou groupes

d'atomes additionnels, et comment doit-on représenter la constitution moléculaire de ces produits ?

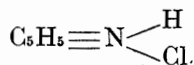
C'est ce qui me reste encore à examiner en terminant. Je dois cependant reconnaître que cette question ne saurait être complètement résolue par les faits que j'ai recueillis dans cette première série d'expériences. Je devrai me borner à présenter deux hypothèses, que je crois toutes deux plausibles, mais entre lesquelles je ne puis me décider encore.

J'espère que la suite de ce travail, que j'ai l'intention de poursuivre, apportera des preuves décisives en faveur de l'une ou de l'autre d'entre elles.

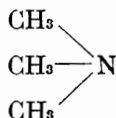
La constitution des chloro-iodures de la formule $B.ICl$ semble à première vue ne présenter aucune difficulté d'interprétation. Il paraît tout naturel d'assimiler ces corps, au point de vue de leur structure, aux sels correspondants, par exemple aux chlorhydrates $B.HCl$, et d'admettre que dans leur formation les atomes d'iode et de chlore sont venus se lier séparément à l'azote des bases, lequel de trivalent qu'il était est devenu pentavalent.



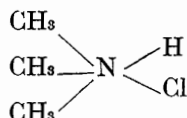
Pyridine



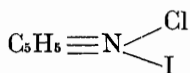
Chlorhydrate de pyridine.



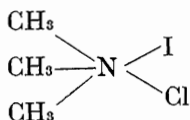
Triméthylamine.



Chlorhydrate de triméthylamine.



Chloro-iodure de pyridine.



Chloro-iodure de triméthylamine.

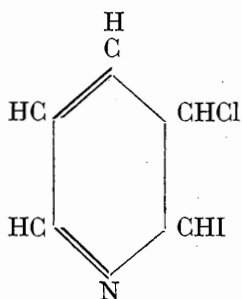
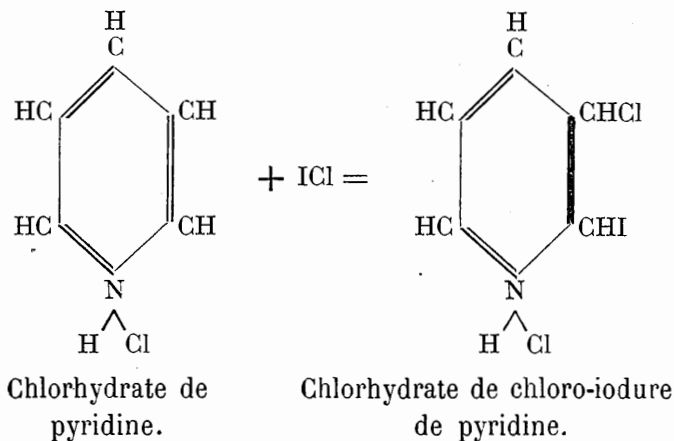
Il est beaucoup plus difficile d'expliquer comment ces chloro-iodures dérivant de l'ammonium, et surtout ceux qui ne renferment que des radicaux saturés, peuvent fixer encore les éléments d'une molécule d'acide chlorhydrique ou de chlorure de méthyle.

Ostermayer et Dittmar, qui ne se sont occupés que des dérivés de la pyridine et de la quinoléine, ont émis à ce sujet deux hypothèses, dont aucune à mon avis est satisfaisante.

D'après la première, l'action du protochlorure d'iode sur les chlorhydrates de pyridine et de quinoléine serait tout à fait semblable à celle qu'il exerce sur l'éthylène, sur l'allylamine, bref, sur tous les composés organiques non saturés qui possèdent une double liaison entre deux atomes de carbone.

Il y aurait rupture de cette double liaison, et addition

du chlore et de l'iode aux deux atomes de carbone voisins :



Chloro-iodure de pyridine.

Cette manière de concevoir la réaction est plausible en ce qui concerne les bases pyridiques, bien qu'il semble qu'un chloro-iodure de cette dernière formule dût, sous l'action des alcalis, perdre plus facilement une molécule d'acide chlorhydrique ou iodhydrique

qu'une molécule de chlorure d'iode, et se transformer aisément en une chloro- ou iodopyridine, ce qui n'est pas le cas en réalité.

Mais, en tous cas, l'interprétation ne peut-être applicable aux bases saturées, telles que la pipéridine et les méthylamines. Or les dérivés chloro-iodés de ces bases présentent, ainsi que je l'ai montré, de telles analogies avec ceux de la pyridine et de la quinoléine, qu'il est absolument impossible de ne pas admettre chez les uns et chez les autres une constitution identique. Il me semble donc en résulter que la première hypothèse d'Ostermayer et de Dittmar est inadmissible.

La seconde explication proposée par ces deux auteurs, consiste à regarder les sels des chloro-iodures, de la formule générale $B. ICl. HCl.$ et $B. ICl. CH_3 Cl.$ comme des *combinaisons moléculaires* du protochlorure d'iode avec les chlorhydrates et les chlorométhylates des bases primitives.

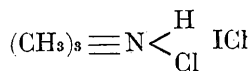
A mon avis, cette explication n'en est pas une, et ne fait que reculer la difficulté sans la résoudre. Je suis de ceux qui estiment que la notion des combinaisons moléculaires n'est pas conciliable avec les théories actuelles de la chimie.

Comment peut-on se représenter en effet que l'union de deux molécules puisse se faire autrement que par l'intermédiaire des atomes qui les forment, et que par l'échange des affinités que ces atomes possèdent ?

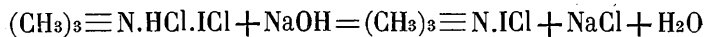
La distinction que l'on a voulu établir entre les composés moléculaires et les composés atomiques ne repose du reste sur aucun caractère précis ; sa seule utilité est de permettre d'expliquer d'une façon commode tous les

faits qui semblent en contradiction avec les idées reçues sur la valence des éléments.

Mais en admettant même qu'il existe des combinaisons moléculaires, doit-on regarder comme telles les sels des chloro-iodures ? Faut-il admettre par exemple, que le chlorhydrate de chloro-iodure de triméthylamine soit formé par l'union d'une molécule de chlorure de triméthylammonium avec une molécule de protochlorure d'iode :

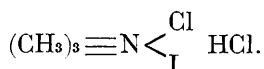


Cette manière de voir me semble en contradiction avec l'action qu'exercent les alcalis sur ce composé. J'ai montré qu'une première molécule de soude, ajoutée à la solution d'un chlorhydrate de chloro-iodure, lui enlève son acide chlorhydrique pour le transformer en chloro-iodure libre ;



et qu'il faut employer ensuite un fort excès d'alcali et chauffer le mélange pour détruire le chloro-iodure et régénérer la base primitive.

Le chlorure d'iode est donc plus fortement relié à la molécule de triméthylamine que l'acide chlorhydrique, et si l'on considère l'instabilité comme l'un des critères des combinaisons moléculaires, on devrait dès lors envisager le sel en question bien plutôt comme une combinaison d'une molécule de chloro-iodure de triméthylamine avec une molécule d'acide chlorhydrique :



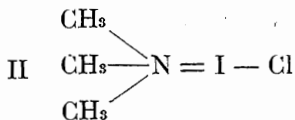
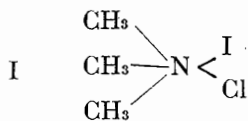
Cette formule est-elle admissible, alors que la presque unanimité des chimistes regardent le sel ammoniacque et les chlorhydrates de toutes les bases organiques, non plus comme des combinaisons moléculaires de la base avec l'acide, mais comme des dérivés de l'ammonium chez lesquels l'azote joue le rôle d'un élément pentavalent ?

Il va de soi que le même raisonnement peut s'appliquer à tous les autres chloro-iodures que j'ai préparés.

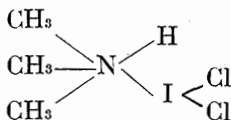
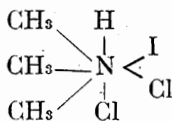
Je crois donc que les molécules des chlorhydrates et des chloro-méthylates des formules B. ICl . HCl et B. ICl . $\text{CH}_3 \text{ Cl}$ sont des molécules simples, et que l'union des éléments qui les constituent doit pouvoir s'expliquer par l'échange des valences de leurs différents atomes. Il est alors nécessaire d'admettre chez l'un de ces atomes l'entrée en action de deux valences supplémentaires. Cet atome ne peut être que celui d'azote ou celui d'iode. L'azote deviendrait heptavalent ou l'iode trivalent, et l'on aurait comme expression de la constitution des chloro-iodures et de leurs chlorhydrates les formules suivantes.

Je prends comme exemple le cas le plus simple, celui de la triméthylamine :

Chloro-iodures.



Chlorhydrates.



Examinons successivement ces deux alternatives.

La première a sans contredit l'avantage d'exprimer de la façon la plus simple la constitution des chloro-iodures, en laissant à chaque élément sa valence habituelle. Elle permet en outre d'assimiler complètement la formation des chlorhydrates des chloro-iodures à celle des sels analogues de l'ammoniaque, et de toutes les autres bases organiques, c'est-à-dire par union des éléments de l'acide à deux valences supplémentaires de l'atome d'azote. Or on ne saurait méconnaître qu'il existe entre les corps $B. ICl.$ et $B. ICl. HCl$ la relation bien évidente de base à sel ; les premiers sont insolubles dans l'eau et solubles dans l'éther, les seconds solubles dans l'eau et insolubles dans l'éther, etc.

Cette relation n'apparaît pas dans la seconde alternative dans laquelle le produit d'addition du chloro-iodure avec l'acide chlorhydrique n'a plus rien de commun avec un chlorhydrate.

Le grand inconvénient de la formule I pour les chloro-iodures, est d'exiger, lorsque ceux-ci se transforment en sel, l'entrée en jeu de deux nouvelles valences de l'atome d'azote, ce qui porterait leur nombre total à sept.

Bien que l'on ait renoncé depuis longtemps en chimie à la notion de l'immuabilité de la valence des éléments, je ne me dissimule pas qu'il importe d'user de la plus grande prudence dans l'extension de cette valence, et de bien se garder d'émettre à ce sujet des conjectures qui ne seraient pas rigoureusement appuyées sur les faits.

Je n'ignore en aucune façon que l'heptavalence de l'azote, par laquelle je me permets d'expliquer la basicité des chloro-iodures, n'a encore été observée chez aucun

autre composé de cet élément, et que ce seul exemple est bien insuffisant pour en faire accepter la probabilité.

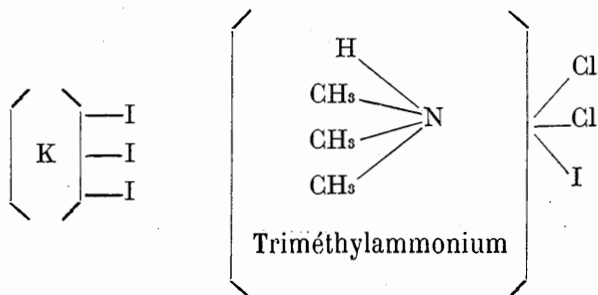
Il y aurait cependant un argument en faveur de cette idée à tirer de la comparaison des chloro-iodures avec certains dérivés du potassium. On admet généralement une parfaite analogie de constitution entre les composés du radical ammonium et ceux des métaux alcalins.

Or il semble acquis que l'atome de potassium peut dans certains cas devenir trivalent. On sait que l'iode se dissout aisément dans l'iodure de potassium ; cette dissolution serait due, suivant Johnson¹ à une combinaison chimique qui donnerait naissance au *triiodure*, KI_3 .

Cet auteur a réussi à isoler ce composé à l'état cristallisé et à en déterminer la composition et la densité.

Rien n'empêche, me semble-t-il, d'admettre que le radical ammonium puisse, comme l'atome de potassium, devenir trivalent. Or cela ne pourrait évidemment avoir lieu que si l'atome d'azote qu'il renferme possédait sept valences.

Il y aurait ainsi analogie de constitution entre le tri-iodure de potassium et les chlorhydrates des chloro-iodures.



1. Journal of the Chemical Society 1877, 249.

La seconde formule que j'ai indiquée plus haut sous le chiffre II, et qui me paraît pouvoir aussi représenter la structure des chloro-iodures, a sur la première le grand avantage de n'exiger, en ce qui concerne la constitution des sels, aucune modification aux idées reçues sur la valence.

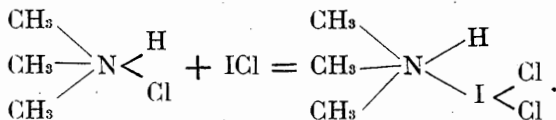
L'azote reste pentavalent, et l'iode est trivalent, comme dans le trichlorure d'iode et dans nombre de composés, chez lesquels on admet généralement qu'il entre avec cette atomieité.

Mais cette formule me semble à certains égards s'adapter moins bien aux faits que la première. Il paraît étrange que l'addition directe du chlorure d'iode à la molécule d'une base organique se fasse de la manière indiquée par la formule du chloro-iodure et fournisse un produit non saturé, alors qu'un autre arrangement des atomes donnerait une molécule saturée et symétrique.

Il est inexplicable que ce corps non saturé se produise, comme on l'a vu, par l'action simultanée de l'iode et du chlore (ce dernier en excès) sur la base organique; il semblerait qu'il doive s'additionner dans ces conditions et grâce à la double liaison qu'il renferme, deux atomes de chlore de plus.

La formation du chlorhydrate de la formule II par l'action du protochlorure d'iode sur le chlorhydrate de la base, est également plus difficile à concevoir qu'avec les formules I.

L'équation



suppose en effet une transposition d'atomes.

Enfin, comme je l'ai déjà dit, exprimés suivant cette formule II, les produits d'addition des chloro-iodures avec l'acide chlorhydrique et le chlorure de méthyle, perdent leur caractère de sels et de chlorométhylates, caractères que d'après leurs propriétés, ils possèdent cependant à un haut degré.

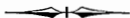
Le meilleur argument que l'on pourrait faire valoir, à mon avis, en faveur de la seconde formule, repose sur le fait que parmi tous les sels des chloro-iodures, le seul qui soit stable est le chlorhydrate, et que je n'aie pu réussir à préparer les sulfates, nitrates, chromates et picrates. Cela s'expliquerait avec la formule II, en admettant que si l'atome d'iode peut relier avec une de ses valences supplémentaires un atome isolé de chlore, il ne puisse retenir un groupe complexe, comme NO_3 , SO_4 , CrO_4 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_3)_3\text{O}$.

Mais cette objection ne me semble pas irréfutable, et l'on peut tout aussi bien voir dans cette particularité un fait en faveur de la formule I; il suffit d'appliquer le même raisonnement à l'atome d'azote heptavalent qu'à l'atome d'iode trivalent : les deux dernières affinités de l'azote sont évidemment faibles et rien n'empêche de supposer qu'elles le soient trop pour retenir ces mêmes

groupes d'atomes, que l'on suppose incapables de s'unir à l'iode.

En résumé, on voit qu'il y a beaucoup à dire pour et contre chacune des formules que je propose. Je pense qu'il serait prématuré de vouloir me prononcer pour l'une d'elles à l'aide des faits que j'ai observés jusqu'à présent et consignés dans les pages qui précèdent.

Je me vois donc forcé de laisser en terminant la question en suspens, tout en conservant l'espoir qu'une étude poursuivie des chloro-iodures me permettra de la résoudre dans la suite.



La Faculté des sciences autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui s'y trouvent énoncées.

Le Doyen de la Faculté :

G. OLTRAMARE.

Genève, le 19 mars 1892.

