bientôt le reste du liquide. C'est le chlorure de calcium à 6HO qui se forme ainsi après l'autre hydrate, si la première action mécanique a été très-faible; mais, dans le cas où l'on exerce dès le début une friction énergique, on n'observe que le second phénomène, car les cristaux à 6HO, se produisant beaucoup plus rapidement et en plus grande abondance que les autres, masquent évidemment la formation de ces derniers dans le cas où ils auraient commencé à se développer. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle méthode générale de synthèse d'hydrocarbures, d'acétones, etc.;* par MM. **C. Friedel** et **J.-M. Crafts.**

« Nous avons été conduits, dans un travail que nous avons entrepris ensemble, à étudier l'action de l'aluminium métallique en limaille ou en feuilles minces, sur divers chlorures organiques. Nous avons observé que cette réaction, lente tout d'abord et ne se produisant qu'avec l'aide de la chaleur, s'accélère ensuite jusqu'à devenir tumultueuse, au point de ne pouvoir être parfois régularisée par le refroidissement; que l'addition d'une très-petite quantité d'iode provoque la réaction; qu'elle se fait toujours avec un abondant dégagement d'acide chlorhydrique, lequel pour certains chlorures, tels que celui d'amyle, est accompagné de gaz hydrocarbonés et de la formation de nombreux hydrocarbures liquides, dont quelques-uns bouillent à une température très-élevée; enfin que la réaction semble d'autant plus active qu'il s'est formé une proportion plus notable de chlorure d'aluminium.

» Cette dernière circonstance nous a amenés à rechercher si la réaction principale au lieu d'être due au métal, comme nous l'avions supposé tout d'abord, ne devrait pas en réalité être attribuée au chlorure métallique.

» Il a été facile de nous assurer qu'il en est bien ainsi. Lorsqu'on ajoute à du chlorure d'amyle, par exemple, de petites quantités de chlorure d'aluminium anhydre, on voit aussitôt se produire à froid un vif dégagement gazeux. Le gaz est formé d'acide chlorhydrique accompagné d'hydrocarbures gazeux non absorbables par le brome. Au sein du chlorure d'amyle, dans lequel les premières portions de chlorure d'aluminium s'étaient d'abord dissoutes, on voit se former des gouttes, puis une couche d'un liquide brunâtre plus dense, et la réaction semble se passer principalement au contact des deux liquides. Nous avions fait une remarque semblable pour l'action de l'aluminium, dans laquelle il se produit un liquide brun tout à fait pareil.

» Lorsque la réaction s'est continuée assez longtemps, avec l'aide d'une douce chaleur, à la fin, pour la compléter, on peut recueillir d'une part une quantité d'acide chlorhydrique qui renferme à peu près tout le chlore contenu au commencement de l'opération dans le chlorure d'amyle ; et de l'autre une série d'hydrocarbures extrêmement variés, depuis ceux qui sont gazeux jusqu'à des produits bouillant au-dessus du point d'ébullition du mercure. Le résidu renferme du chlorure d'aluminium, qui se sublime en lames hexagonales ou en croûtes cristallines, lorsqu'on chauffe assez longtemps dans un courant d'un gaz inerte.

» Nous n'avons pas encore achevé l'étude de ces nombreux produits, dont les premiers termes appartiennent à la série des hydrures C^nH^{2n+2} et dont les termes élevés sont beaucoup plus pauvres en hydrogène. Pour le moment, nous ne voulons conclure des faits observés que ceci : les chlorures organiques sont attaqués par le chlorure d'aluminium avec perte d'acide chlorhydrique ; de plus les produits formés et qui renferment une forte proportion d'hydrures saturés n'ont pas pu se produire par simple polymérisation d'amylène résultant de la soustraction d'acide chlorhydrique au chlorure d'amyle ; il semble plutôt que l'acide chlorhydrique qui se dégage est formé aux dépens de 2 molécules dont l'une fournit le chlore et l'autre l'hydrogène, et dont les deux résidus se soudent.

» Cette remarque nous a conduits à réaliser la réaction du chlorure d'aluminium dans des conditions qui offrent un plus grand intérêt et en font une méthode générale de synthèse propre à fournir un nombre illimité d'hydrocarbures et même de composés oxygénés. Nous avons pensé qu'en mélangeant un hydrocarbure avec le chlorure organique mis en contact avec le chlorure d'aluminium nous réussirions à obtenir une réaction ayant pour résultat de combiner le radical hydrocarboné du chlorure à l'hydrocarbure moins de l'hydrogène.

» C'est en effet ce qui s'opère avec une grande facilité. Ayant mélangé d'abord du chlorure d'amyle avec un excès notable de benzine, et ayant ajouté du chlorure d'aluminium par petites portions, nous avons vu se produire à froid une réaction régulière accompagnée d'un dégagement d'acide chlorhydrique ; il se forme bientôt deux couches, l'inférieure étant colorée en brun. Lorsque l'acide chlorhydrique ne s'est plus dégagé que lentement et avec l'aide de la chaleur, on a séparé les deux couches et on les a traitées isolément par l'eau. Elles ont fourni toutes deux à la distillation, après dessiccation, à peu près les mêmes produits ; seulement la couche limpide supérieure renfermait en beaucoup plus forte proportion la benzine et les

hydrocarbures bouillant à des températures relativement basses, la couche brune inférieure, qui contenait presque tout le chlorure d'aluminium, a donné surtout les produits bouillant à une température élevée. Il a été facile d'extraire des deux, par un petit nombre de fractionnements, un liquide bouillant entre 185 et 190 degrés et ayant la composition et les propriétés de l'amylbenzine. Cette dernière s'est formée par une réaction qui peut être exprimée empiriquement par l'équation

$$C^6H^6 + C^5H^{11}Cl = HCl + C^6H^5C^5H^{11}.$$

» Nous nous sommes assurés immédiatement que cette méthode de synthèse est générale et qu'elle est applicable non-seulement aux chlorures organiques, mais également aux bromures et aux iodures.

» En effet, ayant mélangé de la benzine et de l'iodure d'éthyle, puis ayant ajouté du chlorure d'aluminium, nous avons vu se dégager des fumées acides épaisses, renfermant de l'acide iodhydrique et, après traitement à l'eau et distillation, nous avons pu isoler de l'éthylbenzine bouillant entre 133 et 137 degrés. La réaction semble toutefois marcher un peu moins nettement avec les iodures qu'avec les chlorures, et l'on a obtenu une proportion plus grande de produits bouillant à une température élevée. Ceux-ci renferment probablement des benzines dans lesquelles plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par le groupe éthyle, mais ils n'ont encore pu être étudiés complétement.

» En opérant avec le bromure de méthyle et la benzine, sous la pression d'une colonne de mercure de 30 centimètres environ, nous avons constaté de même le dégagement de fumées acides, et la production d'hydrocarbures bouillant à une température supérieure à la benzine et renfermant le toluène ou méthylbenzine.

» Nous avons obtenu encore le toluène et d'autres benzines méthylées d'une manière beaucoup plus commode, en faisant simplement passer un courant de chlorure de méthyle dans de la benzine additionnée de chlorure d'aluminium et très-légèrement chauffée. Dans ces conditions, il y a encore dégagement d'acide chlorhydrique et le méthyle du chlorure de méthyle se fixe sur la benzine : on obtient, en fractionnant le produit après l'avoir traité par l'eau, des quantités très-notables de toluène passant vers 111 degrés (1), puis des produits bouillant plus haut vers les températures d'ébul-

(1) Le toluène, après avoir été isolé autant que possible par des distillations fractionnées répétées, a été soumis à l'action du chlore à l'ébullition. On a obtenu ainsi du chlorure de

lition du xylène (137 degrés), du mésitylène (163 degrés), du durol ou tétraméthylbenzine (190 degrés) et au-dessus. Il semblerait donc s'être formé des hydrocarbures, tels que la pentaméthylbenzine et l'hexaméthylbenzine non encore connues, à moins que la substitution du groupe méthylique ne se soit opérée dans un ou plusieurs des groupes méthyliques déjà fixés sur la benzine : dans ce cas on aurait obtenu des benzines éthylées ou même renfermant des radicaux plus complexes de la série grasse. Cette intéressante question n'a pas encore pu être résolue faute de temps.

» Nous avons constaté encore que le bromure et l'iodure d'aluminium réagissent sur les chlorures et les iodures organiques de la même manière que le chlorure et fournissent des produits analogues.

» Dans une prochaine Communication, nous aurons l'honneur d'exposer à l'Académie plusieurs autres synthèses d'hydrocarbures complexes et d'acétones, que nous avons déjà réalisées, et nous essayerons de donner une interprétation de cette réaction si générale et si inattendue. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur le propylène normal.* Note de MM. **É. Reboul** et **E. Bourgoin**, présentée par M. Berthelot.

« Le dédoublement en éthylène et en acide carbonique qu'éprouve, sous l'action du courant, l'acide succinique en solution alcaline, nous avait fait espérer que son véritable homologue supérieur fournirait, dans les mêmes conditions, de l'acide carbonique et du triméthylène. Il n'en est rien. L'étude attentive des produits que donne l'électrolyse de l'acide pyrotartrique normal montre, en effet, qu'à aucun moment une solution plus ou moins alcaline de pyrotartrate normal de potassium ne donne ni triméthylène, ni aucun carbure absorbable par le brome (propylène ordinaire, allylène, éthylène, acétylène). L'acide normal se comporte donc, dans ces circonstances, comme l'acide ordinaire. Voici les faits :

» I. 30 grammes environ de pyrotartrate normal de potassium parfaitement neutre, dissous dans 45 grammes d'eau, ont été soumis à l'action de quatre éléments de Bunsen, grand modèle; tandis que de l'hydrogène se dégage en abondance dans le compartiment N, le dégagement gazeux est très-lent, presque nul au début dans le compartiment P, qui devient bientôt fortement acide. Voici l'analyse du gaz recueilli :

---

benzyle, qui lui-même maintenu à l'ébullition avec une solution d'azotate de plomb a fourni de l'hydrure de benzoyle, par la réaction due à MM. Grimaux et Lauth. Le produit bouillant vers 137 degrés a la composition du xylène.