Zeitschrift: Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Herausgeber: Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Band: 14 (1875-1877)
Heft: 77

Artikel: Action du brome sur la chlorhydrine éthylénique
Autor: Demole, E.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-258481

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 05.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

ACTION DU BROME

SUR LA

CHLORHYDRINE ÉTHYLÉNIQUE

par E. DEMOLE

Lorsque l'alcool éthylique est soumis à l'action prolongée du chlore, il fournit, comme produit final, le chloral, et il est généralement admis que cette transformation s'opère en plusieurs phases. La première de ces phases serait la production d'acétaldéhyde; cette dernière passerait alors en produit trichloré, en subissant l'action successive de l'alcool et du chlore, c'est-à-dire en devenant de l'acétal, du trichloracétal, lequel par HCl se scinde en chlorure d'éthyle et chloral, ou bien, l'acétaldéhyde serait directement transformée en chloral par la substitution de Cl_3 à H_3 au moyen du chlore.

Pour le brome le mécanisme de cette réaction doit être le même, à cette différence près que c'est le bromal au lieu du chloral qui se trouve être le produit final.

Si en partant de l'alcool éthylique et en le traitant par Br_2 nous arrivons au bromal en admettant que le premier terme de cette réaction soit l'acétaldéhyde, à quel composé final arriverons-nous si nous partons d'un alcool éthylique monochloré, *la chlorhydrine éthylénique?*

D'après les analogies, sera-ce au composé $\begin{array}{l} CBr_2\,Cl \\ | \\ C = O \\ \diagdown H \end{array}$ avec production préalable d'aldéhyde monochlorée $\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ C = O \\ \diagdown H \end{array}$? Ou bien cette dernière (qui reste encore à connaître) étant fort peu stable, se transformera-t-elle à peine formée, en acide chloracétique? ou enfin, la chlorhydrine éthylénique possédant déjà un chlore permettra-t-elle à un second at. halloïde de remplacer un second hydrogène dans le groupe $\begin{array}{l} CH_2\,Cl \\ | \end{array}$ avec formation du composé $\begin{array}{l} CH\,Br\,Cl \\ | \\ CH_2\,OH \end{array}$ sans que pour cela le groupe alcoolique CH_2OH, s'oxyde? C'est cette dernière hypothèse que j'ai cherché à réaliser, ou plutôt, c'est ce composé $\begin{array}{l} CHBrCl^{1} \\ | \\ CH_2OH \end{array}$ que j'ai cherché à obtenir par l'action prolongée de Br_2 sur $\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$, m'appuyant un peu en ceci sur le fait que Carius prétend être arrivé à bromer la dichlorhydrine glycérique par l'action directe du brome. Bien que les résultats obtenus ne soient pas précisément ceux que j'attendais, je désire toutefois en rendre compte, car je ne les crois pas complétement dénués d'intérêt.

La chlorhydrine employée bouillait à 128-131. Elle fut

préparée d'après la méthode de Carius par l'action du chlorure de soufre sur le glycol [1]. ([2])

Un mélange formé de 32 gr. chlorhydrine = 1 mol. et 50 gr. de brome = 1 mol. moins 14 gr. fut enfermé dans des tubes très forts et chauffé 3 heures à 130-140°. En mettant molécules égales des deux corps, on retrouve toujours du brome inaltéré.

A l'ouverture du tube, pression énorme et dégagement considérable d'HBr et d'HCl. — Le liquide renfermé dans le tube est coloré en jaune-clair et est formé de deux couches dont la supérieure est formée en grande partie d'eau chargée d'HBr. Ces deux couches sont séparées, la couche inférieure soigneusement lavée à l'eau, puis séchée sur $Ca\,Cl_2$; ces eaux de lavages sont ajoutées à la couche supérieure et cette dernière traitée par l'éther; ce dernier évaporé et le liquide distillé.

[1] Ce composé se rattache au travail que j'ai publié dernièrement dans le Journal de Berlin *sur les produits de substitution de l'oxyde d'éthylène*. Il doit fournir par la potasse $O \begin{cases} CH\,Br \\ | \\ CH_2 \end{cases} + KCl + H_2O$.

[2] J'ai préparé le glycol par la méthode que j'ai publiée l'année passée (Annalen der Chemie, 177, p. 56).

Dans le même temps MM. A. Zeller et C. Hüfner ont annoncé une méthode pour la préparation du glycol (J. für prakt. Chemie, 1875, p. 229). Cette méthode donne, dit-on, d'assez bons résultats, mais il est regrettable que les auteurs cités plus haut se soient servis comme étant nouvelle, d'une réaction connue depuis assez longtemps déjà.

En effet Jeltekoff (Berichte d. d. Chem. Gesellschaft. Berlin 1875, p. 558) arrive au glycol soit en partant du bromure de méthylène, soit *du bromure d'éthylène* et en faisant bouillir ces corps avec de l'eau et du *carbonate* ou oxyde de plomb. Il n'y a de différence entre cette réaction et celle de MM. Hüfner et Zeller qu'en ce que ces derniers font usage de carbonate de potasse au lieu de carbonate de plomb.

A. *Couche inférieure insoluble dans l'eau.*

Ce liquide bout de 100 à 250°. Une grande portion passe avant 120°. En distillant un très grand nombre de fois, j'arrive à isoler une combinaison bouillant 107-109 (non corr.), et je m'assure qu'avant 100° il n'y a absolument aucun corps. Cette combinaison qui bout à 107-109 renferme à la fois Cl et Br. — Les analyses conduisent à la formule $C_2 H_4 Cl Br$, qui est celle du *chlorobromure d'Ethylène.* Son goût et son odeur rappellent ceux du chlorure et du bromure d'éthylène. La solubilité dans l'eau est faible. — La solubilité dans l'alcool et l'éther, très grande. L'action de KOH à froid est presque nulle.

	Bout à :		Bout à :
$C_2 H_4 Br_2$	130°	$C_2 H_4 \begin{matrix} Cl \\ Br \end{matrix}$	107
$C_2 H_4 \begin{matrix} Cl \\ Br \end{matrix}$	107	$C_2 H_4 \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$	85
	Diff. 23		Diff. 22

Après ce premier corps, le th. se maintient assez longtemps entre 115-160 et après un grand nombre de distillations on arrive à isoler deux corps. Le premier bout à 129-131 et toutes ses propriétés ainsi que plusieurs analyses indiquent le *bromure d'éthylène* $C_2 H_4 Br_2$; la quantité qu'on retrouve de ce dernier est très considérable, et plus considérable que celle du chlorobromure. — Le second composé n'a pu être isolé (eu égard à la petite quantité que j'en ai obtenu) à un état d'aussi grande pureté que les précédents. Son point d'ébullition s'est fixé à 146-149. — C'est un liquide épais, incolore, d'un goût

sucré désagréable. Les analyses de C et d'H conduisent à la formule $C_2 H_4 \begin{matrix} OH \\ Br \end{matrix}$ *Bromhydrine.* Ce corps, qui du reste est déjà connu, traité à froid par KOH se décompose de suite en K Br et oxyde d'éthylène. Traité par C_2H_3ClO il donne un éther d'une odeur de fruit.

Après 150° le th. monte très rapidement au-dessus de 200°. Entre 230-240 on obtient un corps ne bouillant pas sans décomposition et qu'il n'a pas été possible de purifier. Traité par KOH à chaud, il fournit comme la bromhydrine, l'oxyde d'éthylène. — La solubilité dans l'eau est très faible; son odeur est désagréable et rappelle tout à fait celle des éthers bromacétiques, et je pense qu'il faut le considérer comme la *bromacétobromhydrine.*

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ COOCH_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2Br \end{array}$$

Tels sont les quatre corps de la couche inférieure.

B. *Couche supérieure soluble dans l'eau.*

Entre 110 et 130° on observe dans cette portion du liquide de l'eau chargée d'HBr tenant en dissolution quelque peu de bromhydrine et de bromure d'éthylène.

Une fois que cette solution aqueuse a distillé, le th. monte rapidement vers 180 et ne s'arrête qu'à 250.

Entre 200-210 on obtient aisément une portion qui cristallise. — Par de nouvelles distillations on isole un corps parfaitement pur bouillant à 206-209 et fondant au-dessous de 100°. — Il constitue de gros romboëdres

incolores, sans beaucoup d'odeur, *très acides* et d'une grande déliquescence. Cet acide renferme du brome. Les analyses de C d'H et de Br conduisent à la formule de l'*acide bromacétique*. Il forme avec Pb CO_3 un sel très peu soluble dans l'eau froide.

Avec Ag NO_3 il donne une cristallisation de petites aiguilles nacrées qui furent lavées à l'eau froide et séchées. Les analyses de ce corps conduisent au *bromacétate d'argent*. Ce sel chauffé à 100° en présence de l'eau donne de suite Ag Br.

Cet acide bromacétique est en très grande quantité; c'est de tous les produits obtenus le plus abondant. Quelque soin que j'aie mis à la recherche de l'acide chloracétique (bouillant au-dessous de 200°) je n'en ai pas même trouvé des traces.

Cet acide bromacétique bouillant à 206-209 n'est pas le dernier corps que donne la distillation. Depuis 210 jusqu'à 250 il passe encore une portion très acide ne distillant pas sans décomposition. Cette portion tout entière est chauffée dans un courant d'air à 130 puis mise en présence de Pb CO_3 et bouillie avec peu d'eau, puis filtrée; la liqueur est précipitée par H_2S. Le PbS est filtré et la liqueur évaporée au bain-marie, puis additionnée de Ag NO_3. Il se forme de suite une abondante cristallisation, entièrement soluble dans l'eau en excès (absence de Ag Br). Ces cristaux furent lavés avec très peu d'eau froide et séchés; leur analyse conduisit à la formule $\begin{array}{l} CH\ Br_2 \\ | \\ Coo\ Ag \end{array}$ *bibromacétate d'argent.*

Ce sel bouilli avec de l'eau se détruit de suite en donnant Ag Br.

L'acide bibromacétique est en petite quantité relativement à l'acide bromacétique.

J'ai vainement cherché l'acide tribromacétique, et j'ai pu me convaincre par la pureté immédiate du bibromacétate d'argent que ce sel ne renfermait pas de tribromacétate, et que par conséquent l'acide ne s'était pas formé dans la réaction.

Les produits qui se forment entre 1 mol. de chlorhydrine et moins de 1 mol. de Br_2 chauffés à 130-140° pendant 3 heures sont donc les suivants :

Acides bromo et dibromacétique,
chlorobromure d'éthylène,
bromure d'éthylène,
bromhydrine,
bromacétobromhydrine?

J'ai entrepris pour expliquer la formation de ces divers corps quelques réactions dont je vais rendre compte.

Je pense que le brome peut agir de deux manières sur la chlorhydrine ; comme oxydant, en enlevant H_2 au groupe CH_2 OH, et comme substituant en remplaçant OH dans le même groupe par Br :

$$1^\circ \quad \begin{array}{l} CH_2\,CL \\ | \\ CH_2OH \end{array} + Br_2 = \begin{array}{l} CH_2\,Cl \\ | \\ C = O \\ \diagdown H \end{array} + 2H\,Br$$

$$2^\circ \quad \begin{array}{l} CH_2CL \\ | \\ CH_2OH \end{array} + Br_2 = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Br \end{array} + HBr + O$$

$$3^\circ \quad \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ C = O \\ \diagdown H \end{array} + O = \begin{array}{l} CH_2\,Cl \\ | \\ COOH \end{array}$$

En outre il est probable qu'à 130-140 HBr peut transformer une portion de $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$ en $\begin{matrix} CH_2\,Cl \\ CH_2Br \end{matrix}$

Il est possible également que HBr concentré agissant sur la chlorhydrine donne non-seulement du chlorobromure, mais donne aussi de la bromhydrine par l'échange du Cl contre Br et dès lors du bromure d'éthylène, car j'ai montré que la bromhydrine donne avec HBr $C_2H_4Br_2$ à la température de 140 (Berichte 1876, N° 1).

Pour m'assurer de la valeur de ces diverses suppositions, j'ai cherché à les réaliser par la pratique.

Un mélange de chlorhydrine pure (128-131) et d'HBr (hydrate HBr + $5H_2O$ bouillant à 126) dans le rapport de 1 mol. de $C_2H_4 \begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}$ pour moins d'une mol. de HBr pur, fut chauffé en tube fermé 6 à 10 heures à la temp. de 160-170. A l'ouverture du tube on remarque deux couches colorées en brun, l'inférieure surtout; l'odeur rappelle le bromure d'éthylène.

Le contenu du tube est distillé avec de l'eau et la partie insoluble du produit de la distillation est séparée et séchée sur Ca Cl_2, puis distillé. Je me suis assuré en épuisant le reste de ce qui a distillé par l'éther qu'il ne renferme pas de corps en dissolution sauf HBr et HCl puis quelques traces des composés insolubles qui vont être décrits.

Le liquide séché commence à bouillir très bas, au-dessous de 100°. Cependant la chlorhydrine employée était très pure (128-131). — L'acide HBr avait été préparé par la décomposition de PBr_3 (bouillant à 172-175) par l'eau et ne renfermait absolument point de CS_2 (employé pour dissoudre P).

Ce composé volatil ne pouvait donc s'être formé qu'entre HBr et $C_2H_4 \begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}$ Après quelques distillations le point d'ébullition de ce corps se fixa à 84-86. Distillé sur $Cr\,O_3$ il fournit Cl_2 et non Br_2. — Traité par la KOH à chaud il fournit un gaz colorant la flamme en vert en même temps qu'il se forme KCl. — Il n'est guère soluble dans l'eau, ses analyses conduisent à la formule du *chlorure d'éthylène* $C_2H_4 \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$ Ce corps se forme en grande quantité dans cette action de peu d'HBr sur la chlorhydrine. — Sa formation pourrait peut-être s'expliquer en supposant que c'est HCl déplacé par HBr qui agit sur la chlorhydrine $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + HCl = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + H_2O.$

Je reviendrai en temps utile sur cette formation qui ne paraît pas se rattacher directement au sujet que je traite.

De 100° le th. monte jusqu'à 140, mais pas au delà. — Dans cet intervalle je retrouve identiquement les mêmes corps que dans le liquide provenant de la réaction de Br_2 sur $C_2H_4 \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix}$ (couche inférieure), c'est-à-dire du chlorobromure d'éthylène, du bromure d'éthylène et de la bromhydrine (point de chlorhydrine). Ces trois composés sont néanmoins en quantité petite relativement à la proportion de $C_2H_4\,Cl_2$.

Si l'on augmente la proportion de HBr par rapport à $C_2H_4 \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix}$ (par exemple 1 mol. de chacun des deux corps) et qu'on chauffe un tel mélange non plus à 160-170 mais à 140 et pendant quatre heures seulement, les mêmes corps que ci-dessus se retrouvent, mais dans des relations

de quantité différentes. Les composés $C_2H_4 \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$ et $C_2H_4 \begin{matrix} Br \\ OH \end{matrix}$ sont peu abondants, tandis que $C_2H_4 \begin{matrix} Br \\ Cl \end{matrix}$ et $C_2H_4 \begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}$ sont très abondants, surtout le dernier.

Ces expériences semblent prouver assez clairement que les trois corps $C_2H_4 \begin{matrix} Cl \\ Br \end{matrix}$ $C_2H_4 \begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}$ et $C_2H_4 \begin{matrix} Br \\ OH \end{matrix}$ retrouvés parmi les produits de la réaction de Br_2 sur $C_2H_4 \begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}$ sont formés grâce à l'intervention de HBr réagissant sur $C_2H_4 \begin{matrix} Cl \\ OH. \end{matrix}$ Néanmoins, comme je l'ai dit plus haut, je crois que le chlorobromure peut et doit en partie se former par action directe de Br_2 sur $C_2H_4 \begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}$

$$C_2H_4 \begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix} + Br_2 = C_2H_4 \begin{matrix} Cl \\ Br \end{matrix} + HBr.$$

La dernière expérience qui a été faite a eu pour but de s'assurer si HBr peut transformer l'acide $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ COOH \end{matrix}$ en $\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ COOH \end{matrix} + HCl.$

L'acide chloracétique pur (185-187) 21 gram. et 42 grammes ($HBr + 5H_2O$) furent chauffés à 140-150 pendant trois heures. Le contenu du tube fut repris par l'eau et l'éther, ce dernier évaporé et le résidu retrouvé distillé.

La totalité bout à 190-215. Outre plusieurs produits, sur le compte desquels je me propose de revenir, l'on retrouve entre 200-210 et plus spécialement à 205-209 une assez grande fraction du liquide distillé. Cette fraction cristallise et renferme du brome; ses caractères et ses analyses conduisent à l'*acide bromacétique*.

Le dernier corps dont il faudrait expliquer la formation dans la réaction qui nous occupe, serait l'acide dibromacétique ; mais l'on sait que le brome et l'acide bromacétique sont aptes à fournir cet acide, en sorte que l'explication n'est pas difficile.

La production d'acide bromacétique dans la réaction du brome sur la chlorhydrine, me semble impossible à expliquer sans admettre la formation préalable d'aldéhyde chlorée $\begin{array}{l} CH_2\,Cl \\ | \\ C{=}O \\ \diagdown H \end{array}$ Si cette dernière était susceptible de donner avec le brome des produits de substitution bromés (aldéhyde chlorobromée et aldéhyde dibromochlorée), il est bien certain que ces produits se retrouveraient dans la réaction ; si donc ils ne se retrouvent pas, c'est que l'aldéhyde chlorée est d'une grande oxydabilité et passe de suite à l'état d'acide chloracétique. *Pinner,* dans un intéressant mémoire (Annales de ch., 179, p. 21), a montré que le chlore ou le brome agissant en présence de l'eau sur l'aldéhyde ne donnaient jamais naissance à l'aldéhyde monochlorée ou monobromée, pas plus qu'aux acides correspondants, ce qui semblerait prouver que le chlore ou le brome dans leur action en présence de l'eau sur l'aldéhyde ne donnent jamais la moindre quantité d'aldéhyde chlorée ou bromée, car si ces dernières se formaient, d'après les résultats de ce travail, elles passeraient de suite à l'état d'acide chlor. ou bromacétique.

Vevey, mars 1876.