

NOTIONS FONDAMENTALES
DE
CHIMIE ORGANIQUE.

3743o — PARIS, IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
55, Quai des Grands-Augustins.

NOTIONS FONDAMENTALES.
DE
CHIMIE ORGANIQUE

PAR

Ch. MOUREU,

Professeur agrégé à l'École supérieure de Pharmacie
de l'Université de Paris.

DEUXIÈME ÉDITION, REVUE ET AUGMENTÉE.



PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, '
Quai des Grands-Augustins, 55.

—
1906

(Tous droits réservés.)

AVANT-PROPOS

DE LA PREMIÈRE ÉDITION (1).

Sous le titre *Notions fondamentales de Chimie organique*, nous comprenons l'exposé des principales Théories actuelles et l'étude sommaire et très générale des Fonctions les plus importantes.

Toutes les questions de détail ou d'intérêt secondaire ayant été volontairement laissées à l'écart, ce livre doit être, en quelque sorte, la charpente, la trame même de nos connaissances en Chimie organique.

Ouvrir l'esprit de l'élève en l'initiant graduellement au mécanisme des transformations de la matière et en lui présentant les grandes lignes de la Science avec le relief qui leur convient, le préparer ainsi à suivre avec fruit un *Cours complet* et à faire un usage profitable des *Traité*s proprement dits, tel a été notre but, notre unique objectif en écrivant ce petit ouvrage, que nous considérons comme une *Introduction à l'étude de la Chimie organique*.

Puissions-nous avoir réussi, trop heureux de combler une lacune évidente dans l'enseignement d'une Science chaque jour plus importante, trop heureux d'être utile, nous aussi, à la studieuse Jeunesse de nos Écoles.

(1) Nous nous sommes borné, dans cette deuxième édition, à reproduire la première, après l'avoir soigneusement revue, et mise au courant des principaux travaux d'ordre général qui ont vu le jour dans ces dernières années.

NOTIONS FONDAMENTALES
DE
CHIMIE ORGANIQUE.

CHAPITRE I.

PRÉLIMINAIRES. — THÉORIES GÉNÉRALES.

A. — OBJET ET DÉFINITION DE LA CHIMIE ORGANIQUE.

La Chimie organique avait autrefois pour unique objet l'étude des matières spéciales qu'on trouve chez les animaux et les végétaux. On extrayait ces matières par des procédés en général simples, tels que la distillation ou la dissolution par des liquides appropriés; en les traitant ensuite par divers agents de réaction, on obtenait toute espèce de nouveaux corps. On allait ainsi du composé au simple, ce qui est le propre de l'*Analyse*.

Une idée préconçue, entièrement fautive, régnait alors dans tous les esprits. On était convaincu que les substances qui constituent essentiellement la nature vivante ne peuvent prendre naissance que sous l'action nécessaire d'une sorte de *force vitale*, et l'on croyait impossible leur reproduction de toutes pièces par la main de l'homme, autrement dit leur *synthèse*, contrairement à ce qui a lieu pour les substances minérales constituant la nature morte. De là la division de la Chimie en deux parties distinctes, qu'on croyait sans lien aucun : la Chimie *minérale* ou *inorganique*, et la Chimie *organique*.

En 1828, Wöhler, en soumettant à l'action de la chaleur le cyanate d'ammoniaque, obtint un corps identique à l'urée, cette

même matière que Rouelle le Jeune avait découverte dans l'urine cinquante ans auparavant. C'était la première synthèse organique; l'urée était le premier corps organique obtenu en dehors des phénomènes de la vie et par le seul jeu des forces chimiques. La voie était ouverte; et cependant l'expérience capitale de Wöhler demeura longtemps encore un fait isolé. Il faut arriver jusqu'en 1854, mémorable époque à laquelle Berthelot inaugura sa longue et magnifique série de synthèses par celle des corps gras d'origine animale, pour voir disparaître le préjugé de la force vitale considérée comme nécessaire à la formation des composés organiques. Aujourd'hui, le nombre est très considérable des matières organiques qui ont pu être préparées d'une façon tout artificielle, et personne plus ne pense qu'il y ait quelque chose de spécial dans les substances élaborées par les êtres vivants : ces matières obéissent aux lois générales de la Chimie.

Deux caractères essentiels sont communs à tous les composés organiques; d'une part, ils renferment comme élément constituant du carbone; et, de l'autre, ils se décomposent quand on les porte à une température suffisante, laquelle dépasse ou même atteint rarement le rouge sombre.

Indépendamment des composés carbonés présents chez les êtres vivants, il en existe un très grand nombre, purement artificiels, qui ne sont identiques ni à des produits naturels connus, ni à des dérivés de ces produits, et qui cependant leur sont de tous points comparables. Il est naturel, dès lors, d'élargir le cadre ancien de la Chimie organique, et nous dirons : *La Chimie organique est la Chimie de tous les composés du carbone; tout composé carboné est, par définition, une matière organique.*

En bonne logique, il conviendrait donc d'étudier les composés du carbone après le carbone lui-même, et de faire de la Chimie organique un chapitre de la Chimie générale. Mais on connaît aujourd'hui plus de cent mille corps organiques; et, étant données les méthodes de synthèse merveilleusement fécondes dont nous disposons, on ne saurait assigner aucune limite au nombre de ces substances qui pourra être atteint dans l'avenir. Il est donc indispensable d'étudier à part les composés carbonés, au lieu d'en faire une annexe de la Chimie des Métalloïdes.

B. — COMPOSITION ET ANALYSE DES MATIÈRES ORGANIQUES.

Le problème se pose à chaque instant, en Chimie, d'avoir à isoler les uns des autres, dans un *mélange*, les divers composés à caractères bien définis, c'est-à-dire les *principes immédiats* ou *espèces chimiques* qui entrent dans sa composition : c'est là l'objet de l'*analyse immédiate*. Il n'existe pas, en Chimie organique, de méthode générale, qui permette d'effectuer cette séparation; moins heureux ici qu'en Chimie minérale, nous ne disposons que de procédés spéciaux à tel ou tel mélange, et, le plus souvent, c'est le chimiste qui doit trouver lui-même, dans chaque cas particulier, la méthode d'analyse à appliquer.

Quoi qu'il en soit, une espèce chimique carbonée ayant été isolée, il est aisé de déterminer la nature et la proportion en poids des divers éléments qui la composent, d'en faire, en un mot, l'*analyse élémentaire*.

Remarquons tout d'abord que les principaux éléments avec lesquels le carbone forme des combinaisons sont l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Certaines substances organiques ne renferment que du carbone et de l'hydrogène; ce sont les *carbures d'hydrogène*, qu'on appelle aussi *hydrocarbures* ou même simplement *carbures* (acétylène, benzène etc.); d'autres contiennent du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène (alcool, acide acétique, glycérine, etc.); d'autres du carbone, de l'hydrogène et de l'azote (acide cyanhydrique, pyridine, etc.); d'autres enfin renferment à la fois du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote (urée, morphine, quinine, etc.). On pourrait appeler *organogènes* les quatre éléments C, H, O, Az, parce que l'immense majorité des composés organiques naturels ne renferment pas d'autre élément.

Le soufre se rencontre dans quelques composés organiques naturels (matières albuminoïdes, etc.); il en est de même du phosphore (lécithines, etc.).

Mais, en outre, on peut introduire artificiellement, dans les composés organiques, le chlore, le brome, l'iode, le zinc, le magné-

sium, et, en général, un élément quelconque, métalloïde ou métal.

— Exposons sommairement les principes des méthodes qui permettent de fixer la composition élémentaire des substances organiques.

1° Étant connu que 11^g d'anhydride carbonique renferment 3^g de carbone et que 9^g d'eau renferment 1^g d'hydrogène, on dose le carbone à l'état d'anhydride carbonique et l'hydrogène à l'état d'eau. A cet effet, on brûle la substance en la chauffant au rouge dans un long tube de verre en présence d'un grand excès d'oxyde de cuivre; ce dernier cède son oxygène au carbone et à l'hydrogène, avec mise en liberté du métal. Un mode opératoire spécial permet de recueillir et de peser séparément l'eau et l'anhydride carbonique produits dans la combustion (BERZÉLIUS, GAY-LUSSAC, LIEBIG).

2° L'azote est mesuré à l'état gazeux et libre de toute combinaison. On brûle la matière avec de l'oxyde de cuivre, comme tout à l'heure; l'azote mis en liberté est recueilli dans une éprouvette graduée renfermant de la potasse, laquelle retient le gaz carbonique (DUMAS).

3° Le chlore, le brome et l'iode des substances organiques ne sont pas, en général, directement décelables par leurs réactifs usuels, tels que le nitrate d'argent. Pour les déterminer, le plus sûr moyen est de chauffer la substance au rouge avec un grand excès de chaux vive; l'halogène passe ainsi à l'état de chlorure, bromure ou iodure de calcium, qui sont ensuite aisément précipitables par le nitrate d'argent.

4° Le soufre et le phosphore sont aussi presque toujours masqués vis-à-vis de leurs réactifs. Pour les mettre en évidence et les doser, on chauffe au rouge le mélange de la substance avec un excès de nitrate et de carbonate de potasse: les deux éléments passent à l'état de sulfate et de phosphate alcalins, qu'on précipite ensuite par leurs réactifs ordinaires.

5° Pour déterminer les autres éléments, il est le plus souvent nécessaire de détruire au préalable la matière organique, comme dans le cas d'une recherche toxicologique; chacun d'eux est ensuite reconnu et dosé à la façon habituelle.

6° On ne connaît encore aucune méthode pratique de détermination directe de l'oxygène; on le dose par différence, en retranchant la somme des poids des divers éléments directement dosés du poids total de la matière.

Pour rendre les résultats des analyses de divers corps immédiatement comparables, on a l'habitude de les rapporter à 100 parties. Par exemple, la composition élémentaire du glucose, lequel est formé des trois éléments carbone, hydrogène et oxygène, sera représentée comme il suit, en centièmes :

Carbone.....	40
Hydrogène.....	6,6
Oxygène (par différence).....	53,4
	100

**C. — MOLÉCULES ET ATOMES. POIDS MOLÉCULAIRES.
POIDS ATOMIQUES. FORMULES BRUTES.**

La composition élémentaire d'une substance organique suffit rarement à caractériser cette substance, et, en général, une même analyse peut correspondre à plusieurs corps différents. Le glucose est un corps solide de saveur douce et sucré, inodore, fusible à la température de 146°, et non distillable sans décomposition; l'aldéhyde formique est un gaz possédant une saveur et une odeur fortes et très irritantes; l'acide acétique est un liquide à odeur piquante, à saveur très acide, qui se congèle à 17° et bout à 118°; or, ces trois espèces chimiques, si distinctes par leurs propriétés, ont la même composition élémentaire (40 pour 100 de carbone, 6,6 pour 100 d'hydrogène, 53,4 pour 100 d'oxygène).

La cause première de telles différences ne peut être conçue qu'avec le secours de l'hypothèse, et nous sommes conduits à faire des suppositions sur la constitution intime de la matière.

D'après les théories actuelles, on admet, comme le faisaient les philosophes grecs, une limite à la divisibilité de la matière par les moyens mécaniques. Cette limite, d'ailleurs impossible à atteindre dans la pratique, est la molécule (*μολες*, petite masse), parcelle de matière extrêmement petite, et que l'on peut définir ainsi : *la plus petite quantité de matière qui puisse exister à l'état de liberté.*

Lorsque, dans une masse donnée de matière, toutes les molécules sont identiques, on se trouve en présence d'un corps

défini, d'une *espèce chimique* (azote, cuivre, sucre, etc.). Les *mélanges*, au contraire, sont formés par l'assemblage de molécules différentes (gaz d'éclairage, bois, vin, lait, etc.).

La molécule d'un corps n'est pas, en général, la plus petite quantité de ce corps dont on soit amené à concevoir l'existence. Elle est constituée, presque toujours, par la juxtaposition, avec union intime (*combinaison*), de particules encore plus petites et considérées comme insécables, qu'on nomme *atomes* (α privatif, $\tau\epsilon\mu\nu\omega$, je coupe).

Lorsque les molécules d'une espèce chimique sont formées d'atomes identiques, cette espèce chimique est un *corps simple* ou *élément* (hydrogène, fer, cuivre, phosphore, nickel, etc.). Certaines molécules ne sont formées que d'un seul atome (argon, hélium, mercure, etc.).

Dans les corps composés, deux ou plusieurs atomes différents concourent par leur union à constituer la molécule (eau, alcool, quartz, etc.).

L'atome de chaque élément a un poids fixe et invariable, et les atomes des divers éléments se juxtaposent sans se pénétrer (hypothèse de DALTON, 1804).

Le poids d'une molécule est égal à la somme des poids de ses atomes.

On ne possède actuellement aucun moyen de déterminer le poids absolu des molécules, dont les plus grosses sont d'ailleurs très loin d'être perceptibles à nos sens (¹). Par contre, on sait trouver le rapport qui existe entre le poids de la molécule d'un corps et le poids de la molécule d'un autre corps pris comme étalon: ce rapport ou poids *relatif* de la molécule est désigné communément sous le nom de *poids moléculaire*. L'hydrogène se trouvant, entre tous les corps connus, être le plus léger, c'est l'hydrogène que l'on a choisi comme terme de comparaison.

La détermination des poids moléculaires repose tout entière sur la Loi suivante, qui découle très naturellement de l'étude des propriétés des gaz.

(¹) C'est par milliards de milliards que, d'après des calculs basés sur certaines données physiques, il faut compter le nombre de molécules que renferme une quantité de matière quelconque ne dépassant pas quelques milligrammes.

LOI D'AVOGADRO.

Tandis qu'à l'état liquide ou solide la *cohésion* maintient les molécules liées les unes aux autres, elles sont au contraire très écartées et libres dans les gaz. En outre, d'après la théorie cinétique généralement admise de Bernoulli, les molécules gazeuses ne sont pas en repos; animées de mouvements de translation extrêmement rapides, d'autant plus rapides que la température est plus élevée, elles frappent à tout moment les parois des vases qui les contiennent, rebondissent, vont frapper la paroi opposée, rebondissent encore, et ainsi de suite; c'est la résultante de tous ces chocs répétés qui détermine la pression exercée par le gaz sur la paroi.

Les physiciens ont établi que tous les gaz, quelle que soit leur nature, se dilatent ou se contractent dans les mêmes proportions quand on fait varier d'une façon identique leur pression et leur température. Leur constitution mécanique doit donc être identique; et, dans tous les gaz, à la même pression et à la même température, les molécules doivent être situées à la même distance les unes des autres. En d'autres termes : *un même volume de tous les gaz, sous la même pression et à la même température, renferme le même nombre de molécules.*

Telle est la célèbre hypothèse qui fut émise en 1811 par l'Italien Avogadro. Il est tout d'abord facile de montrer qu'elle prévoit comme nécessaire l'extrême simplicité des rapports de volumes ($\frac{1}{1}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, ...) suivant lesquels les gaz se combinent (Loi de Gay-Lussac, 1808).

Soient 1000 molécules d'hydrogène; supposons qu'elles occupent 1^{cm}³. On conçoit qu'elles s'uniront, non pas, par exemple, à 810 molécules, 920 molécules, 1040 molécules, ou 1130 molécules de chlore, mais à un nombre de molécules de chlore tel que le rapport de 1000 avec ce nombre soit simple, c'est-à-dire, par exemple, à 1000 molécules, 2000 molécules, 3000 molécules, ou 1500 molécules de chlore; il n'y a, en effet, aucune raison de supposer que les molécules s'unissent dans des rapports de nombres aussi bizarres que $\frac{1000}{810}$, $\frac{1000}{920}$, $\frac{1000}{1040}$ ou $\frac{1000}{1130}$; seuls les rapports simples comme $\frac{1}{1}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, ... sont raisonnablement admissibles. Or ce sont ces mêmes rapports simples ($\frac{1}{1}$ entre chlore et hydrogène, $\frac{1}{2}$ entre oxygène et hydrogène, $\frac{1}{3}$ entre

azote et hydrogène, ...) que l'on retrouve effectivement dans les volumes de gaz entrant en réaction : d'après l'expérience, 1 cm^3 d'hydrogène, par exemple, s'unit non pas à $0\text{ cm}^3,81$, ou à $0\text{ cm}^3,92$, ou à $1\text{ cm}^3,04$, ou à $1\text{ cm}^3,13$ de chlore à la même température et à la même pression, mais très exactement à 1 cm^3 de chlore; et rien ne paraît plus simple, d'après ce qui précède, si l'on admet que 1 cm^3 de chacun des deux gaz contient le même nombre de molécules, soit 1000 molécules.

La loi purement expérimentale de Gay-Lussac semble donc toute naturelle si l'on admet l'hypothèse d'Avogadro. Celle-ci, à la vérité, n'est pas directement vérifiable; mais elle trouve journellement, dans l'accord complet des conséquences qui en découlent avec l'expérience, la plus éclatante des confirmations. On peut dire qu'elle est la clef de voûte de la doctrine *atomique* tout entière, de cette belle et féconde Théorie dont les bases furent jetées, vers le milieu du siècle dernier, par les deux chimistes français Laurent et Gerhardt, qui fut développée et consolidée par les Kékulé, les Wurtz, les Cannizzaro, les Hofmann, etc., et à laquelle la Chimie organique doit sans conteste la meilleure part des étonnants progrès qu'elle a accomplis depuis cinquante ans. Universellement admise aujourd'hui, l'hypothèse d'Avogadro a acquis, en quelque sorte, force de loi : on l'appelle couramment *Loi d'Avogadro*.

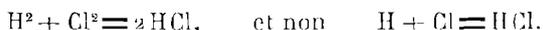
La molécule d'hydrogène est formée de 2 atomes.

Cette proposition est facile à établir. Soit 1 cm^3 d'hydrogène supposé contenir 1000 molécules; soit également 1 cm^3 de chlore, à la même température et sous la même pression, et renfermant, par conséquent, le même nombre 1000 de molécules. Combinons les deux gaz; nous obtenons exactement 2 cm^3 de gaz acide chlorhydrique, qui contiennent évidemment 2000 molécules. Or, chaque molécule de gaz chlorhydrique produite doit renfermer à la fois du chlore et de l'hydrogène: comme nous avons 2000 molécules de gaz chlorhydrique, alors que nous sommes partis de 1000 molécules d'hydrogène seulement, il faut que chaque molécule d'hydrogène se soit partagée en deux; elle était donc formée de deux parties, de deux atomes (GAUDIN) (1).

(1) A la vérité, rien n'autorise à affirmer, *a priori*, que chacune des deux

Dès lors, si nous faisons l'atome d'hydrogène égal à 1, sa molécule, à laquelle nous devons comparer celle de tous les autres corps, sera $H^2 = 2$.

Il est évident que le raisonnement que nous avons tenu vis-à-vis de l'hydrogène s'applique identiquement au chlore, et que la molécule de chlore aussi est nécessairement formée de 2 atomes. La réaction du chlore sur l'hydrogène devra donc se formuler comme il suit :



En étudiant de même les combinaisons de l'hydrogène avec l'oxygène et l'azote, on trouverait que la molécule de ces deux gaz est O^2 et Az^2 . L'hydrogène, le chlore, l'oxygène, l'azote et divers autres éléments ont des molécules *gémînées*, c'est-à-dire formées de deux atomes intimement unis.

**Relation entre les poids moléculaires des corps
et leurs densités gazeuses.**

La densité d'un gaz est, en principe, le rapport entre le poids de l'unité de volume de ce gaz, soit 1cm^3 , et le poids de 1cm^3 d'un autre gaz pris comme étalon, les conditions de température et de pression des deux gaz étant les mêmes. Cela étant, puisque un même volume de tous les gaz renferme le même nombre de molécules (Loi d'Avogadro), il est clair que *les poids des molécules des différents gaz sont entre eux comme leurs densités.*

Par exemple, l'oxygène, le gaz des marais et la vapeur d'eau sont respectivement 16, 8 et 9 fois plus denses que l'hydrogène : les poids de leurs molécules seront 16, 8, 9 fois plus élevés que celui de la molécule d'hydrogène.

Et comme nous avons convenu que 2 était le poids de la molécule H^2 d'hydrogène, les *poids relatifs des molécules* ou *poids moléculaires* de l'oxygène, du gaz des marais et de la vapeur d'eau sont :

$$16 \times 2 = 32, \quad 8 \times 2 = 16, \quad 9 \times 2 = 18.$$

moitiés constituant la molécule d'hydrogène n'est pas elle-même divisible, ce qui revient à dire que l'atome d'hydrogène est peut-être formé d'*atomuscules*. Une réflexion analogue pourrait être faite à propos de l'atome d'un corps simple quelconque. (Voir à ce sujet la Note de la page 16.)

D'une façon générale, soit δ la densité d'un gaz ou d'une vapeur prise par rapport à l'hydrogène; le poids moléculaire M sera 2δ : *le poids moléculaire d'un corps est le double de sa densité gazeuse prise par rapport à l'hydrogène*; $M = 2\delta$.

Mais, dans la pratique courante, c'est par rapport à l'air qu'on détermine les densités gazeuses. Comme l'air est 14,4 fois plus dense que l'hydrogène, on aura les densités par rapport à l'hydrogène en multipliant par 14,4 les densités prises par rapport à l'air. Soit d la densité gazeuse d'un corps prise par rapport à l'air; on aura :

$$\delta = d \times 14,4;$$

et, par conséquent,

$$M = 2(d \times 14,4) = 28,8 \times d.$$

On trouve ainsi pour l'oxygène, le gaz des marais et la vapeur d'eau : $M = 32$, $M = 16$ et $M = 18$, chiffres identiques à ceux de tout à l'heure.

Donc : *Le poids moléculaire d'un corps est égal au produit de sa densité gazeuse, prise par rapport à l'air, par le chiffre constant 28,8.*

Notons que cette relation capitale donne immédiatement la densité gazeuse d'un corps quand on connaît son poids moléculaire :

$$d = \frac{M}{28,8}.$$

Molécules-grammes. Volumes moléculaires.

Soit un volume V d'hydrogène renfermant un nombre N de molécules tel qu'il pèse 2^s ; le même volume V d'oxygène, de gaz des marais, de vapeur d'eau renfermera le même nombre N de molécules, et pèsera respectivement 32^s , 16^s , 18^s , puisque les trois densités sont respectivement 16 fois, 8 fois, 9 fois plus fortes que celles de l'hydrogène. Donc, quand nous prenons 2^s d'hydrogène, 32^s d'oxygène, 16^s de gaz des marais, 18^s de vapeur d'eau, nous ne savons pas, à la vérité, combien nous prenons de molécules de matière, mais, ce que nous pouvons affirmer, c'est que nous en prenons le même nombre dans les quatre cas. Dès lors, mettre en conflit 2^s d'hydrogène et 32^s d'oxygène, par

exemple, c'est faire réagir ces deux gaz molécule à molécule.

On appelle communément *molécule-gramme* d'un corps le poids en grammes de ce corps représenté par le poids moléculaire; 2^g, 32^g, 16^g, 18^g sont les molécules-grammes de l'hydrogène, de l'oxygène, du gaz des marais, de l'eau. Souvent même on remplace purement et simplement le mot *molécule-gramme* par le mot *molécule*; étant donnés deux corps, opérer molécule à molécule, c'est prendre une molécule-gramme de chacun ou un poids proportionnel.

On appelle *volume moléculaire* le volume qu'occupe la molécule-gramme. D'après ce qui précède, il est, à l'état gazeux, le même pour tous les corps, dans des conditions identiques de température et de pression; à 0° et sous la pression de 760^{mm}, il est de 22^l,27. Si nous prenons le volume de 1^g d'hydrogène pour unité, comme le volume moléculaire d'un corps quelconque est le même que celui de 2^g d'hydrogène, nous dirons, en langage abrégé et tout de convention, comme on le fait souvent, que *la molécule de tous les corps occupe 2 volumes de vapeur*.

DÉTERMINATION DES POIDS MOLÉCULAIRES.

Le volume de 22^l,27 est une véritable jauge chimique. Supposons-la remplie de gaz des marais à 0° et à 760^{mm}, elle en contiendra 16^g; de même, pleine de vapeur d'eau, toutes corrections faites par le calcul, elle en renfermera 18^g. On pourrait donc déterminer par cette méthode les poids moléculaires des corps : si le corps est un gaz, on en pèse 22^l,27 à 0° et 760^{mm}; s'il n'est pas gazeux à 0°, on le réduit à l'état de vapeur à une température convenable, on pèse 22^l,27 de cette vapeur à une pression connue, et l'on calcule ce que serait ce poids si la vapeur remplissait le même espace à 0° et sous la pression 760^{mm}.

Mais on conviendra que ce n'est pas chose commode que de mesurer exactement 22^l,27 d'un gaz ou d'une vapeur. Aussi s'adresse-t-on toujours à des méthodes plus pratiques. Voici les principales :

a. Méthode des densités gazeuses (DUMAS, 1826).

On détermine la densité gazeuse du corps par rapport à l'air, et l'on multiplie le chiffre obtenu par 28,8.

Exemple : La densité de vapeur du chloroforme par rapport à l'air, mesurée directement, est 4,15; le poids moléculaire du chloroforme sera $4,15 \times 28,8 = 119,5$.

Le mode opératoire, pour déterminer la densité de vapeur, varie suivant que le corps est gazeux à la température ordinaire ou qu'il est liquide ou solide, tout en étant volatilisable par la chaleur sans décomposition; nous renvoyons, pour les détails manipulatoires, aux Traités de Chimie proprement dits.

Si le corps à étudier est liquide ou solide, et qu'il se décompose quand on le volatilise par la chaleur, cas très fréquent, la méthode cesse d'être applicable; mais les suivantes restent à notre disposition.

b. Méthode cryoscopique (RAOULT, 1882).

L'expérience montre que, *lorsqu'on dissout un corps quelconque, solide, liquide ou gazeux, dans un liquide solidifiable :*

1° *Le point de solidification est abaissé.* C'est ainsi que l'eau de mer, qui est salée, se congèle au-dessous de 0°, point de congélation de l'eau pure. On appelle *abaissement du point de congélation* la différence entre le point de congélation du liquide pur et celui de la dissolution;

2° *L'abaissement du point de congélation est proportionnel à la quantité de substance dissoute, et en raison inverse du poids moléculaire de cette substance;* ce qui revient à dire que, *lorsqu'on dissout une molécule d'un corps quelconque dans une quantité constante d'un même dissolvant liquide solidifiable, on abaisse toujours la température de congélation de ce dissolvant du même nombre de degrés.*

Soient M le poids moléculaire d'un corps, P le poids de ce corps dissous dans 100^g de dissolvant, C l'abaissement du point de congélation, K une constante spéciale au dissolvant considéré. On a la relation

$$C = K \frac{P}{M}; \quad \text{d'où l'on tire} \quad M = K \frac{P}{C}.$$

Est donné par la balance, et C par le thermomètre (différence des deux températures). K se détermine, pour chaque solvant, en faisant une expérience préalable où l'on emploie comme corps dissous une substance de poids moléculaire connu ; on a alors :

$$K = M \frac{C}{P}.$$

Pour l'eau, $K = 18,5$; pour l'acide acétique, $K = 39$; pour le benzène, $K = 49$, etc.

Soit, par exemple, à déterminer le poids moléculaire du glucose. L'expérience montre qu'une solution de 10^g de ce corps dans 100^g d'eau pure se congèle à $-1^{\circ},03$; comme l'eau pure se solidifie à 0° , $1^{\circ},03$ représente évidemment l'abaissement du point de congélation (différence entre le point de congélation de l'eau 0° et celui de la solution $-1^{\circ},03$). Le poids moléculaire du glucose sera $\frac{18,5 \times 10}{1,03} = 180$.

La méthode cryoscopique est très générale, que le corps soit solide, liquide ou gazeux ; la condition indispensable est que la substance à étudier soit suffisamment soluble dans un liquide solidifiable (1).

(1) Les *électrolytes* (acides, bases, sels, etc.) donnent, quand on les étudie en solution dans l'eau, des chiffres inférieurs, et souvent très inférieurs à la valeur réelle du poids moléculaire. En 1887, Arrhénius fit rentrer ces anomalies dans la règle en supposant que le solvant dissocie plus ou moins complètement le corps dissous en ses ions positifs et négatifs, et que chaque ion ainsi libéré se comporte, au point de vue cryoscopique, comme une molécule complète. Cette conception, très hardie, a reçu de nombreuses vérifications expérimentales.

Au contraire, les poids moléculaires de la plupart des corps hydroxylés se montrent, en solution dans le benzène et quelques autres solvants, notablement supérieurs à la valeur normale. On admet, dans ce cas, que le dissolvant provoque des associations de molécules, et que les *groupes* formés se comportent comme des molécules simples.

On a fait des remarques semblables relativement à la méthode ébullioscopique (p. 14), et aussi à la méthode des densités gazeuses. Les exceptions ne sont jamais qu'apparentes, et, en fin compte, elles se trouvent toujours confirmer la règle.

Sur les densités gazeuses, sur la cryoscopie et l'ébullioscopie, sur la *pression osmotique*, ainsi que sur les beaux travaux théoriques de Van't Hoff relatifs à ces questions, on trouvera d'amples renseignements dans notre Livre sur la *Détermination des poids moléculaires* (1899, Carré et Naud, éditeurs, Paris).

c. Méthode ébullioscopique (RAOULT, 1887).

Lorsqu'on dissout dans un liquide volatil une substance fixe, on trouve que :

1° Le point d'ébullition de la dissolution est plus élevé que celui du liquide pur ;

2° L'élévation du point d'ébullition (différence entre les deux points) est proportionnelle à la quantité de substance fixe dissoute et en raison inverse du poids moléculaire de cette substance ; ce qui revient à dire que, lorsqu'on dissout une molécule d'un corps fixe quelconque dans une quantité constante d'un même dissolvant volatil, on élève toujours le point d'ébullition de ce solvant du même nombre de degrés.

On a donc, en désignant par E l'élévation du point d'ébullition, par P le poids de la substance fixe dissoute dans 100^g de dissolvant, par S la constante spéciale à chaque dissolvant (qu'on détermine au préalable en employant comme matière dissoute un corps de poids moléculaire connu) :

$$E = S \frac{P}{M}; \quad \text{d'où} \quad M = S \frac{P}{E}.$$

S est égal à 5,2 pour l'eau ; à 11,5 pour l'alcool ; à 21,5 pour l'éther, etc.

La fixité absolue du corps dissous n'est pas indispensable ; il suffit, en pratique, que son point d'ébullition soit inférieur de 150° à celui du dissolvant volatil. Néanmoins la méthode est beaucoup moins générale que la cryoscopie (1).

d. Méthodes chimiques.

Ce sont celles que l'on employait avant de connaître les méthodes précédentes, qui sont purement physiques. Il est bon, d'ailleurs, de contrôler celles-ci par celles-là, et réciproquement.

Les méthodes chimiques reposent sur la loi de Proust (1801), d'après laquelle, *pour former la même combinaison, deux corps s'unissent toujours dans les mêmes rapports de poids.*

(1) Voir la note de la page 13.

Le poids moléculaire d'un corps sera le poids de ce corps qui s'unit à une molécule d'un corps de poids moléculaire connu. Par exemple, une molécule de potasse (56^g) est saturée exactement par 60^g d'acide acétique : 60 est le poids moléculaire de l'acide acétique.

Si le corps étranger peut contracter deux ou plusieurs combinaisons distinctes avec le corps étudié, on en tient compte. Par exemple, 56^g de potasse (1^{m^{ol}}) sont neutralisés par 56^g d'acide tartrique; mais il existe deux tartrates de potasse, un tartrate neutre et un tartrate acide, en d'autres termes, l'acide tartrique est bibasique : le poids moléculaire de l'acide tartrique sera donc non pas 75, mais $75 \times 2 = 150$.

DÉTERMINATION DES POIDS ATOMIQUES.

Proposons-nous de fixer les poids atomiques de l'oxygène, de l'azote et du carbone, qui sont, avec l'hydrogène, les quatre éléments organogènes. Examinons à cet effet les différentes proportions d'oxygène, d'azote ou de carbone contenues dans les molécules de divers corps :

	Poids moléculaires.	Oxygène.	Azote.	Carbone.	Hydrogène.
Protoxyde d'azote..	44	16	28		
Bioxyde d'azote.....	30	16	14		
Ammoniaque.....	17		14		3
Anhydride azotique.	108	80	28		
Oxyde de carbone..	28	16		12	
Formène.....	16			12	4
Éthylène.....	28			24	4
Alcool.....	46	16		24	6
Acétamide.....	59	16	14	24	5

On voit que, de tous les poids d'oxygène contenus dans les diverses molécules examinées, 16 est le plus faible. En examinant un composé oxygéné quelconque, nous ne trouverions jamais qu'une molécule de ce corps renferme moins de 16 d'oxygène; 16 est la plus petite masse d'oxygène qui entre dans les molécules : 16 est le poids de l'atome d'oxygène.

De même 14 et 12 sont les plus petites quantités d'azote et de carbone qui entrent dans les molécules : 14 et 12 représentent

respectivement les poids atomiques de l'azote et du carbone.

On déterminerait pareillement le poids atomique d'un corps simple quelconque. La méthode suppose la connaissance préalable de la composition élémentaire et du poids moléculaire d'une série de composés de l'élément considéré.

Nous pouvons maintenant donner de l'atome une définition expérimentale : *l'atome d'un élément est la plus petite masse de cet élément qui puisse entrer dans une molécule quelconque et se transporter d'une molécule à une autre* (1).

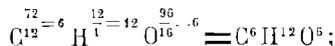
FORMULES BRUTES.

La formule brute d'un corps est celle qui représente le nombre absolu d'atomes de chaque espèce contenus dans sa molécule.

Reprenons l'exemple du glucose. D'après l'analyse élémentaire, pour 100 parties en poids il renferme 40 parties de carbone, 6,6 parties d'hydrogène et 53,4 parties d'oxygène. D'autre part, son poids moléculaire, déterminé par la méthode cryoscopique, est égal à 180.

On calcule, d'après cela, que 180 parties de glucose renferment 72 parties de carbone, 12 parties d'hydrogène et 96 parties d'oxygène. Si nous divisons chacun de ces chiffres par les poids atomiques respectifs, les nouveaux nombres seront évidemment les nombres mêmes des atomes différents existant dans la molécule.

On aura ainsi :



$\text{C}^6 \text{H}^{12} \text{O}^6$ est la formule brute du glucose.

On trouverait de même que les formules brutes de l'aldéhyde formique et de l'acide acétique, qui possèdent la même compo-

(1) C'est à ce point de vue, et à ce point de vue seulement, que l'atome peut être considéré comme insécable. Depuis la découverte des phénomènes de radioactivité 1896, si brillamment mis en lumière par Henri Becquerel et par M. et M^{me} Curie, on tend, en effet, à considérer l'atome comme étant lui-même divisible. Mais la définition de l'atome *chimique*, la plus petite masse d'un élément qui puisse entrer dans les combinaisons et se transporter d'une molécule à une autre, garde toute sa signification nette et précise.

sition élémentaire que le glucose, sont respectivement CH^2O et $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$.

Voilà donc la raison de la grande différence de propriétés qui existe entre le glucose, l'aldéhyde formique et l'acide acétique (*voir plus haut*) : ces trois corps sont bien formés des mêmes éléments unis dans les mêmes proportions, mais leurs molécules n'ont pas la même grosseur; la plus petite, celle de l'aldéhyde formique, renferme 1 atome de carbone, 2 d'hydrogène et 1 d'oxygène, tandis que celle de l'acide acétique renferme le double et celle du glucose 6 fois plus d'atomes de chaque élément : différences primordiales qui doivent inmanquablement retentir sur toutes les propriétés comparées des trois corps.

**D. — ISOMÉRIE. VALENCE. FORMULES DE CONSTITUTION.
TÉTRAVALENCE DU CARBONE.
STRUCTURE GÉNÉRALE DES COMPOSÉS ORGANIQUES.**

La formule brute est rarement suffisante pour caractériser une substance organique, et, le plus souvent, une même formule est commune à plusieurs corps différents. C'est ainsi qu'il existe 2 gaz nettement distincts répondant à la formule C^4H^{10} : l'un est liquéfiable à la température de $+1^\circ$ (butane), et l'autre à -17° (isobutane). On connaît de même 3 corps différents ayant pour formule $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}$; on en connaît 3 de formule C^5H^{12} , 5 de formule C^6H^{14} , etc.

On dit que deux corps sont isomères lorsque, tout en ayant la même formule brute, ils ont des propriétés plus ou moins différentes.

L'isomérisation est un fait d'expérience (LIEBIG, 1824; BÉRZÉLIUS). Comment peut-on la concevoir?

Pour que deux molécules représentées par la même formule brute (c'est-à-dire formées des mêmes atomes, chaque espèce se trouvant dans l'une en même nombre que dans l'autre) soient différentes, deux choses sont nécessaires.

Tout d'abord les atomes, dans les molécules, doivent occuper des positions fixes, ou tout au moins, s'ils sont en mouvement, ils sont astreints à osciller autour d'une position moyenne, ce qui permet, pratiquement, de les considérer comme au repos.

Sans cela, en effet, il n'y aurait pas d'isomérisie possible; car, si tous les atomes pouvaient librement se déplacer à l'intérieur des molécules, ce serait le chaos, et tous les corps dont les molécules posséderaient les mêmes atomes chacun en même nombre, bref tous les corps de même formule brute, seraient forcément identiques; ce serait la négation même de l'isomérisie. Donc, une première condition indispensable est que les atomes occupent dans les molécules des positions bien déterminées. Il est à peine besoin de le dire, la fixité des positions tient à ce qu'il y a équilibre entre les forces intramoléculaires qui maintiennent intimement unis les divers atomes.

En second lieu, il va de soi que, étant donnés deux corps isomères, les mêmes atomes n'occupent pas des positions identiques dans les deux molécules, ou leur répartition est forcément différente, et c'est là précisément la cause de leur isomérisie.

L'isomérisie, *fait expérimental*, nous amène ainsi à pénétrer dans l'infinité des molécules, et à rechercher le mode de distribution de leurs atomes constituants, c'est-à-dire leur *structure chimique*. On a imaginé, pour les besoins de cette étude, une théorie aussi simple qu'ingénieuse, que nous allons exposer.

VALENCE. CAPACITÉ DE COMBINAISON.

La notion de valence était en germe dans les idées de Gerhardt sur la constitution des composés chimiques. C'est en 1858 que Couper et Kékulé, reprenant simultanément l'hypothèse de Dalton, l'en dégagèrent nettement et lui donnèrent sa forme précise actuelle.

La valence est définie par les considérations suivantes. Examinons les combinaisons les plus simples du chlore, de l'oxygène, de l'azote et du carbone; nous voyons que :

Dans l'acide chlorhydrique	HCl,	1 st de chlore	est uni à	1 st de H
» l'eau	H ² O,	1 st d'oxygène	»	2 st »
» l'ammoniaque	AzH ³ ,	1 st d'azote	»	3 st »
» le gaz des marais	CH ⁴ ,	1 st de carbone	»	4 st »

Appelons *valence* la faculté de s'unir à 1 atome d'hydrogène; on voit que :

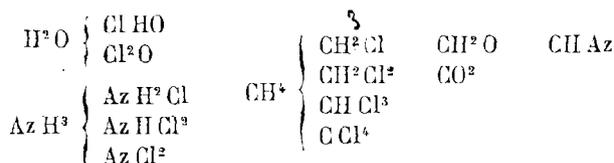
Le chlore	possède 1 fois cette faculté :	il est monovalent,
L'oxygène	» 2 »	» bivalent,
L'azote	» 3 »	» trivalent,
Le carbone	» 4 »	» tétravalent.

On peut dire aussi que le chlore, l'oxygène, l'azote, le carbone ont une *capacité de combinaison* respectivement égale à 1, 2, 3, 4.

Si cette notion est juste, dans un composé quelconque :

1 st de chlore	doit pouvoir remplacer	1 st d'hydrogène.
1 st d'oxygène	»	2 st »
1 st d'azote	»	3 st »
1 st de carbone	»	4 st »

Effectivement, on connaît :



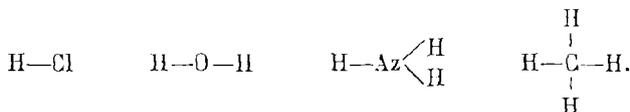
C'est là, on le voit, une solide base expérimentale de la théorie de la valence.

En général, pour déterminer la capacité de combinaison d'un élément, on considère un certain nombre de ses composés, et l'on cherche à combien d'atomes d'hydrogène (ou d'un élément monovalent) il peut s'unir, ou de combien d'atomes d'hydrogène (ou d'un élément monovalent) il peut tenir la place dans les composés. On trouve ainsi que les corps suivants :

- Fl, Cl, Br, I, K, Na, Ag..... sont monovalents;
- O, S, Se, Te, Ba, Sr, Ca, Zn, Cd, Hg.. sont bivalents;
- Az, P, As, Sb, Bi, Bo..... sont trivalents;
- C, Si, Ti..... sont tétravalents.

On connaît des corps penta, hexa, hepta...valents.

La saturation ou neutralisation réciproque d'une valence se représente par un tiret, qui figure la *liaison*; exemples :

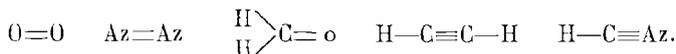


Souvent même on se contente d'un simple point; exemples :



Dans ces schémas, les atomes d'azote, de carbone et d'oxygène sont considérés comme autant de centres auxquels s'attachent les atomes d'hydrogène. Chaque valence représente une sorte de point d'attraction; les éléments monovalents auraient un seul point d'attraction, les éléments bivalents en auraient deux, etc.

Deux ou plusieurs valences peuvent être échangées entre deux atomes, identiques ou différents; le fait se représente par un nombre égal de tirets ou de points, qu'on rapproche le plus possible. On a ainsi des *doubles liaisons*, des *triples liaisons*, etc.; exemples :



Tous ces schémas sont des *formules de constitution* ou *structure*.

Radicaux, restes, résidus, groupes, groupements.

On désigne sous ces divers noms équivalents ce qui reste d'une molécule quand on lui enlève un ou plusieurs atomes. Beaucoup de radicaux portent des noms spéciaux; exemple :

Si à l'eau $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ on enlève H , il reste $-\text{O}-\text{H}$ (oxhydryle).

Si à l'ammoniaque $\text{H}-\text{Az}\begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ on enlève H , il reste $-\text{Az}\begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ (amidogène).

Si au gaz des marais $\text{H}-\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}-\text{H}$ on enlève H , il reste $-\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}-\text{H}$ (méthyle).

L'oxhydryle, l'amidogène, le méthyle sont des radicaux monovalents, puisqu'ils ont une valence disponible; et, sous ce rapport, ils sont comparables à des éléments monovalents, dont ils peuvent tenir la place dans les molécules.

Il y a des radicaux bi, tri, polyvalents; l'imidogène $\begin{array}{c} > \text{Az} \\ | \\ \text{H} \end{array}-\text{H}$ et le méthylène $\begin{array}{c} > \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}\begin{array}{c} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ sont bivalents.

Dans l'étude théorique des corps, les *radicaux*, êtres en général purement imaginaires, jouent un rôle fort important. Nous verrons ces *agréations atomiques complexes* passer sans se disjoindre d'une combinaison à une autre, à la façon des corps simples. C'est à Gay-Lussac, Dumas et Liebig que nous devons l'importante conception des radicaux.

Non-fixité de la capacité de combinaison.

La capacité de combinaison d'un élément n'est pas en général fixe; elle peut dépendre de la nature même des combinaisons. Ainsi l'iode, monovalent dans l'acide iodhydrique HI, est trivalent dans le chlorure ICl_3 ; trivalent dans l'ammoniaque AzH_3 , l'azote est pentavalent dans le chlorure d'ammonium AzH_4Cl et l'acide azotique $\text{O} = \text{Az} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{—H}$; trivalent dans le protochlorure PCl_3 , le phosphore est pentavalent dans le perchlorure PCl_5 ; bivalent dans l'acide sulfhydrique H_2S , le soufre est hexavalent dans l'acide sulfurique $\begin{array}{l} \text{O} \diagup \text{S} \diagdown \text{O} \text{—H} \\ \text{O} \diagdown \text{S} \diagup \text{O} \text{—H} \end{array}$.

Seule la capacité de combinaison vis-à-vis de l'hydrogène est immuable. On ne connaît pas AzH^5 ou PH^5 , mais seulement AzH^3 et PH^3 ; on ne connaît ni OH^4 ni SH^4 , mais seulement OH^2 et SH^2 . Quand on parle de la capacité de combinaison d'un élément, on a toujours en vue celle qu'il possède dans ses composés hydrogénés.

Tétravalence (1) constante du carbone.

Contrairement à la plupart des autres éléments, le carbone, élément caractéristique des composés organiques, a dans ses composés les plus variés une capacité de combinaison très fixe : elle est constamment égale à 4 (COUPER, KÉKULÉ). Dans aucun cas elle n'est supérieure à 4; et, s'il est vrai que le composé CO (oxyde de carbone) existe et que le carbone y semble bivalent, on fait rentrer l'exception dans la règle en admettant que, dans l'oxyde de carbone comme dans quelques autres combinaisons

(1) On dit souvent aussi *quadrivalence*, de même qu'on emploie indifféremment les termes *quadrivalent* et *tétravalent*.

où le fait est hors de doute, l'oxygène est tétravalent (*voir* p. 128).

Nous devons ajouter que *les quatre valences du carbone sont égales*. L'expérience montre en effet que, si, dans le gaz des marais CH_4 , on substitue à 1 atome d'hydrogène 1 atome d'un élément monovalent quelconque Cl, Br, etc., on n'obtient jamais qu'un seul dérivé de substitution, et cela dans quelques conditions qu'on opère : que ce soit directement ou par voie détournée, dans des réactions simples ou compliquées, quel que soit celui des 4 atomes qu'on substitue, le composé obtenu est toujours le même ; on ne connaît, par exemple, qu'un seul corps ayant pour formule CH_3Cl . Ceci serait incompréhensible si les 4 atomes d'hydrogène n'étaient pas de tous points identiques vis-à-vis de l'atome de carbone auquel ils sont unis ; en d'autres termes, les quatre valences du carbone sont égales.

SOUDEURE DU CARBONE A LUI-MÊME. — HYDROCARBURES.

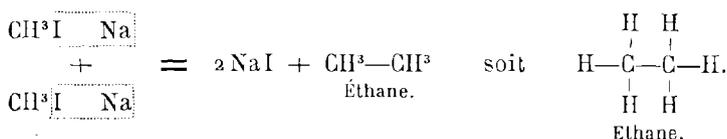
I. — Hydrocarbures forméniques.

Les atomes de carbone possèdent, à un degré qui n'est atteint par ceux d'aucun autre élément, la propriété de se combiner entre eux, de se souder les uns aux autres (COUPER, KÉKULÉ, 1858).

Soit le gaz des marais CH_4 , qu'on appelle encore *formène* ou *méthane*, et qui est le corps le plus simple de toute la Chimie organique. En l'attaquant avec précaution par le chlore, on peut y remplacer 1 atome d'hydrogène par 1 atome de chlore ; le formène monochloré CH_3Cl ainsi formé, chauffé avec de l'iodure de potassium ou mieux d'aluminium, échange son chlore contre de l'iode, et l'on obtient le formène monoiodé CH_3I . Considérons ce dernier corps, qui est connu sous le nom d'*iodure de méthyle*.

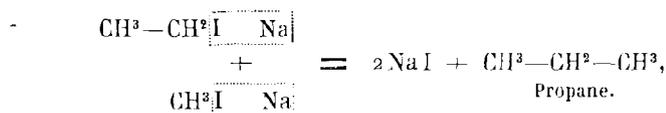
Chauffons ICH_3 à une température convenable avec du zinc, ou mieux avec du sodium, dans des tubes en verre épais scellés à la lampe ; bientôt il apparaît des croûtes blanches d'iodure de sodium recouvrant le sodium, et un gaz sous pression existe dans le tube. Ce gaz, d'après sa composition élémentaire et son poids moléculaire, a pour formule C^2H^6 ; c'est l'*éthane* (FRANKLAND et KOLBE). On voit que sa molécule renferme, pour 2 atomes de carbone, 6 atomes d'hydrogène, et non pas 8 atomes ; et il

semble que 2 valences du carbone restent non satisfaites. Il n'en est rien : le sodium ayant arraché l'iode uni au carbone dans CH^3I , il reste le groupement CH^3 (*méthyle*), dont l'atome de carbone a une valence libre, et qui ne peut donc pas exister; comme cependant il y a un gaz, l'éthane, produit de la réaction, sa formation ne peut se comprendre qu'en admettant que deux groupes CH^3 se sont saturés réciproquement par la valence libre que chacun d'eux possède au carbone, et ont formé une molécule complète $\text{H}^3\text{C} - \text{CH}^3$, d'après l'équation :

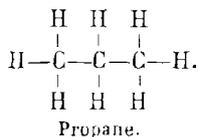


On voit que, dans CH^4 , on a remplacé H par CH^3 ; ou, ce qui revient au même, on peut dire qu'à CH^4 on a, en formule brute, ajouté CH^3 .

— Prenons maintenant l'éthane monoiodé $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$ ou iodure d'éthyle (C^2H^5 est le radical monovalent *éthyle*), soit $\text{CH}^3 - \text{CH}^2\text{I}$, facile à dériver de l'éthane, comme l'iodure de méthyle du méthane; mélangeons-le avec de l'iodure de méthyle, et chauffons le mélange avec du sodium en tubes scellés. Le sodium fixera l'atome d'iode de chacune des deux molécules, et un nouveau gaz, le *propane* C^3H^8 , prendra naissance, d'après l'équation :



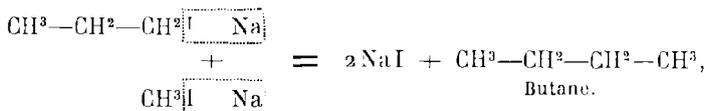
soit



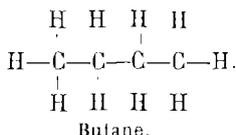
Dans C^3H^6 on a ainsi remplacé H par CH^3 ; ou encore on a ajouté, en formule brute, CH^3 à C^3H^3 (1).

(1) En réalité, outre le propane, il se forme également, dans cette réaction,

— De même l'iode de propyle C^3H^7I (C^3H^7 est le radical monovalent *propyle*) ou propane monoiodé, soit pour ce corps le schéma $CH^3-CH^2-CH^2I$, chauffé avec de l'iode de méthyle et du sodium, donne le *butane* C^4H^{10} :



soit



Dans C^3H^8 nous avons remplacé H par CH^3 ; ou encore nous avons ajouté, en formule brute, CH^2 à C^3H^8 (1).

— En définitive, au méthane, point de départ, nous avons ajouté successivement 1, 2, 3 groupes CH^2 ; et les trois carbures nouveaux obtenus possèdent une chaîne de 2, 3, 4 atomes de carbone.

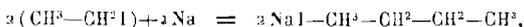
On obtiendrait par le même procédé des carbures à chaînes de 5, 6, 7, 8, . . . , n atomes de carbone, dont la formule générale est C^nH^{2n+2} .

On forme ainsi toute une série d'hydrocarbures dits *saturés* ou *limites*, parce que chacun d'eux, pour sa teneur en carbone, renferme la plus forte proportion possible d'hydrogène : on les appelle d'ordinaire *hydrocarbures forméniques*, parce que le plus simple de tous est le formène. Leur propriété caractéris-

de l'éthane, d'après l'équation :



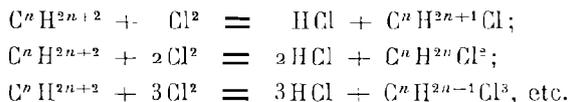
et du butane :



chacun des deux iodures réagissant pour son propre compte et indépendamment de l'autre sur le sodium.

(1) Ici aussi il se fait deux autres corps, d'une part l'éthane CH^3-CH^3 , et, de l'autre, l'hexane $CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-CH^3$. Quand on chauffe deux dérivés monohalogènes différents en présence du sodium, les trois carbures possibles se font toujours simultanément.

tique est de réagir directement sur le chlore et le brome de telle sorte que l'halogène se substitue atome pour atome à l'hydrogène, avec mise en liberté d'autant de molécules d'hydroacide qu'il se fait de substitutions :



Chacun de ces hydrocarbures halogénés est lui-même un corps saturé, en ce sens qu'il est incapable de fixer par addition l'hydrogène ou les halogènes. Il est bâti sur le même type que le corps d'où il est issu. Selon la comparaison de Laurent, une pierre de l'édifice moléculaire a été remplacée par une autre pierre de nature différente; mais l'édifice lui-même n'a pas été renversé.

Ce sont là des phénomènes particulièrement simples et nets de *substitution*, qui jouent un rôle essentiel en Chimie organique, et dont la loi fondamentale fut mise en lumière par Dumas en 1835.

1. HYDROCARBURES FORMÉNIQUES A CHAÎNE DROITE.

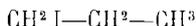
La chaîne des composés précédents renferme deux sortes de chaînons : 1° deux chaînons CH^3 , qui sont à chaque bout; l'atome de carbone de chacun de ces deux chaînons est dit *primaire* parce qu'il n'est lié qu'à un seul autre atome de carbone; 2° des chaînons CH^2 intermédiaires; chaque atome de carbone de ces chaînons est dit *secondaire*, parce qu'il est lié à 2 atomes de carbone.

Une telle chaîne, qui ne comprend que des chaînons CH^2 et CH^3 , par conséquent que des atomes de carbone primaires et secondaires, est une chaîne *droite* ou *linéaire*; les hydrocarbures qui la possèdent sont dits *linéaires* ou *normaux*.

2. HYDROCARBURES FORMÉNIQUES A CHAÎNE RAMIFIÉE. — ISOMÈRES.

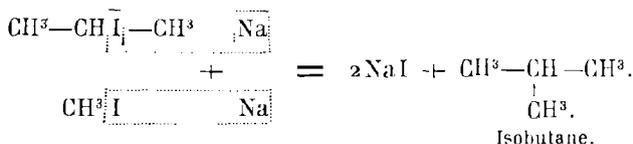
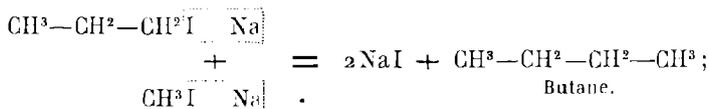
Il existe des hydrocarbures saturés où l'on est forcé d'admettre que la chaîne n'est pas droite, et où des atomes de carbone (carbones *tertiaires* et *quaternaires*) sont reliés à 3 et même 4 autres atomes de carbone; ces carbures à chaînes ramifiées sont dits *arborescents*.

On connaît deux dérivés monoiodés du propane, c'est-à-dire deux corps de formule brute C^3H^7I ; l'un bout à 102° , et l'autre à 89° : ce sont deux isomères. Nous pouvons montrer qu'ils doivent nécessairement exister. — Dans le propane $CH^3-CH^2-CH^3$, en effet, substituons par la pensée 1 atome d'iode à 1 atome d'hydrogène de l'un des deux groupes CH^3 ; quel que soit le groupe CH^3 mis en jeu, le dérivé C^3H^7I formé sera évidemment le même, le corps



ne pouvant être différent du corps $CH^3-CH^2-CH^2I$, dont la formule se superposerait à la précédente par simple retournement. Au contraire, faisons la substitution sur le chaînon central CH^2 ; la nouvelle formule $CH^3-CHI-CH^3$ n'est plus superposable à la précédente, et elle doit correspondre à un corps différent : il doit donc exister deux monoiodopropanes. — L'un des deux isomères $CH^3-CH^2-CH^2I$ s'appelle *iodure de propyle*, et l'autre $CH^3-CHI-CH^3$ *iodure d'isopropyle*.

Chauffons tour à tour chacun de ces iodures avec de l'iodure de méthyle et du sodium; nous obtenons un carbure à chaîne droite, le butane, gaz liquéfiable à $+1^\circ$, dans le premier cas, et, dans le second, un carbure isomérique, à chaîne ramifiée, l'isobutane, gaz liquéfiable à -17° :



Le carbone du chaînon CHI de l'isobutane est relié à trois autres atomes de carbone : c'est un carbone *tertiaire*.

De même la théorie prévoit 3 pentanes et 5 hexanes isomériques. Tous ces corps sont connus; voici leurs formules de constitution et leurs points d'ébullition :

Pentanes	Pentane normal	$\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^3\dots$	bout à 38^0
	Isopentane	$\begin{array}{c} \text{CH}^3-\text{CH}-\text{CH}^2-\text{CH}^3\dots \\ \\ \text{CH}^3 \end{array}$	» 31
	Tétraméthylméthane	$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \\ \text{CH}^3-\text{C}-\text{CH}^3\dots \\ \\ \text{CH}^3 \end{array}$	» 9,5
Hexanes	Hexane normal	$\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^3$	» 69
	Isohexane	$\begin{array}{c} \text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}-\text{CH}^3\dots \\ \\ \text{CH}^3 \end{array}$	» 62
	Méthyl-diéthylméthane	$\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CH}-\text{CH}^2-\text{CH}^3$	» 64
	Tétraméthyléthane	$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \\ \text{CH}^3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}^3\dots \\ \quad \\ \text{CH}^3 \quad \text{CH}^3 \end{array}$	» 58
	Triméthyléthylméthane	$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \\ \text{CH}^3-\text{C}-\text{CH}^2-\text{CH}^3\dots \\ \\ \text{CH}^3 \end{array}$	» 45

Le nombre des isomères croît rapidement avec celui des atomes de carbone : il y a 9 heptanes C^7H^{16} , 18 octanes C^8H^{18} , et l'on a calculé qu'il peut exister 802 isomères répondant à la formule $\text{C}^{13}\text{H}^{28}$! On n'a jamais trouvé plus d'isomères que n'en prévoit la théorie ; mais on devine sans peine que les 802 isomères $\text{C}^{13}\text{H}^{28}$ n'ont pas tous été préparés.

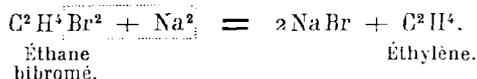
II. Hydrocarbures non-saturés.

Il y a des hydrocarbures qui, pour un même poids de carbone, renferment moins d'hydrogène que les précédents, lesquels en sont saturés : on les appelle *hydrocarbures non-saturés*.

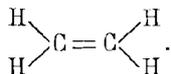
1. HYDROCARBURES ÉTHYLENIQUES.

Soit l'éthane C^2H^6 . Prenons le composé $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$, qui en diffère par l'existence de 2 atomes de brome à la place de 2 atomes d'hydrogène, et qui peut être formé par l'action directe du brome sur l'éthane. Chauffons-le avec du sodium ; le métal fixe le brome,

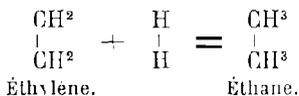
et il se produit un gaz qui a pour formule C^2H^4 ; c'est l'éthylène :



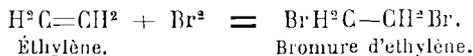
Son existence, qui est un fait d'expérience, s'explique aisément si l'on admet que ses 2 atomes de carbone échangent 2 valences et sont unis ainsi par une *double liaison* : $H^2C = CH^2$, soit



L'éthylène n'est pas saturé d'hydrogène. Chauffons-le à une température suffisante avec de l'hydrogène; il en fixe 2 atomes, en donnant le carbure saturé correspondant ou éthane C^2H^6 (BERTHELOT); la double liaison entre les 2 atomes de carbone s'est dédoublée, chaque valence libre s'est saturée par 1 atome d'hydrogène, et la liaison double est devenue liaison simple :



De même l'éthylène peut fixer 2 atomes de brome, élément monovalent comme l'hydrogène, et donner ainsi un produit d'addition, l'éthane bibromé $C^2H^4Br^2$, qu'on appelle pour cette raison *bromure d'éthylène* :



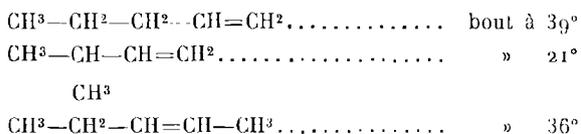
D'une manière générale, à chaque carbure saturé C^nH^{2n+2} correspond un carbure non-saturé ⁽¹⁾ C^nH^{2n} , qui peut fixer soit H^2 en régénérant le carbure saturé, soit Cl^2 , Br^2 , I^2 en donnant un produit d'addition qui est le carbure saturé dihalogéné correspondant $C^nH^{2n}X^2$ ⁽²⁾. Ces carbures sont désignés sous le nom générique de carbures *éthyléniques*, à cause de leur chef de file,

⁽¹⁾ Autant d'exemples de radicaux pouvant exister à l'état libre, ce qui n'est pas le cas général, la plupart des radicaux étant, comme on sait, des êtres imaginaires.

⁽²⁾ X désigne un atome d'halogène, Cl, Br ou I.

l'éthylène; leur formule à tous comporte, entre deux atomes de carbone, une double liaison, qu'on appelle fréquemment *liaison éthylénique*.

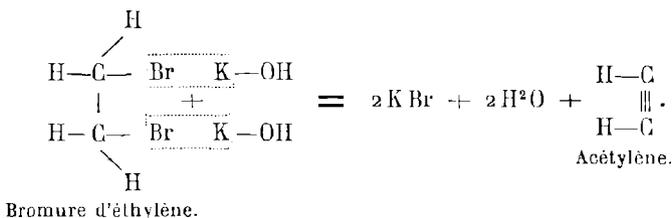
Il est clair que, dans les carbures éthyléniques, on retrouve les mêmes cas d'isomérisie que dans les carbures saturés, dont ils dérivent par soustraction de H²; mais il existe, en outre, des isomères qui ne diffèrent que par la place de la double liaison; exemples :



Aussi, pour un même nombre d'atomes de carbone, les isomères éthyléniques sont-ils toujours plus nombreux que les isomères saturés : on connaît 3 carbures éthyléniques en C³, on en connaît 5 en C⁵, etc.

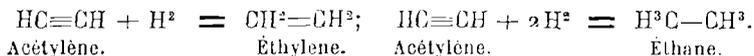
2. HYDROCARBURES ACÉTYLENIQUES.

Lorsqu'on chauffe le bromure d'éthylène C²H⁴Br² avec de la potasse alcoolique (potasse en solution dans l'alcool), ce corps perd les éléments de 2 molécules d'acide bromhydrique, il y a formation de bromure de potassium et d'eau, et il se dégage de l'acétylène (SAWITSCH), gaz qui a pour formule C²H². Pour mettre l'existence de l'acétylène d'accord avec la tétravalence du carbone, il suffit d'admettre que ses deux atomes de carbone échangent 3 valences (*triple liaison*), comme il suit : HC≡CH (FRIEDEL). Dès lors, sa formation s'explique simplement :



L'acétylène est doublement non-saturé : à haute température il peut fixer successivement, comme l'a montré Berthelot,

H² pour donner l'éthylène, et 2H² pour donner l'éthane, par transformations successives de la liaison triple en double liaison et liaison simple :



De même en fixant le brome, l'acétylène donnera successivement le dibromure d'acétylène ou éthylène dibromé

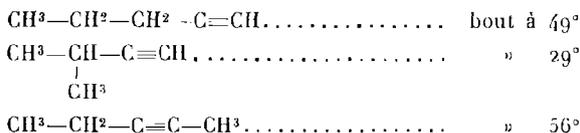


et le tétrabromure d'acétylène ou éthane tétrabromé



D'une façon générale, à chaque carbone forménique CⁿH²ⁿ⁺² et éthylénique CⁿH²ⁿ correspond un carbure doublement non-saturé CⁿH²ⁿ⁻² (1), qui peut fixer soit H² et 2H² en régénérant le carbure éthylénique et le carbure forménique. soit Cl² et 2Cl², Br² et 2Br², I² et 2I² en donnant le carbure éthylénique bihalogéné CⁿH²ⁿ⁻²X² et le carbure forménique tétrahalogéné CⁿH²ⁿ⁻²X⁴ correspondant. Ces carbures sont désignés sous le nom générale d'hydrocarbures *acétyléniques*, à cause du terme le plus simple, l'acétylène; tous ont dans leur formule de structure une triple liaison entre 2 atomes de carbone, qu'on appelle *liaison acétylénique*.

Citons quelques cas d'isomérie :



Observation générale. — Avant d'aller plus loin, il n'est pas sans intérêt de remarquer que les doubles et triples liaisons ne correspondent nullement à une soudure plus intime et plus résistante des atomes de carbone. C'est même le contraire qui est la vérité; car l'expérience montre que les hydrocarbures saturés, où seules des liaisons simples existent, sont en général beaucoup plus stables que les hydrocarbures non-saturés vis-à-vis des

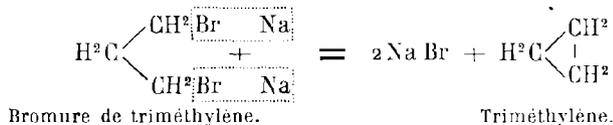
(1) Autres exemples de radicaux existant à l'état libre.

agents chimiques. Les liaisons sont commodes, à la vérité, pour représenter graphiquement la soudure des atomes entre eux ; mais, quelles qu'elles soient, elles traduisent des échanges de valences, et rien de plus.

III. Hydrocarbures à chaîne fermée (cycliques).

Tous les hydrocarbures qui précèdent ont une chaîne ouverte, à deux bouts si elle est droite, à plusieurs bouts si elle est ramifiée. Or, il existe un très grand nombre d'hydrocarbures dans la formule de constitution desquels on est conduit à admettre une chaîne d'atomes de carbone fermée sur elle-même : ce sont les hydrocarbures *cycliques* (κυκλος, cercle), par opposition aux hydrocarbures à chaîne ouverte, qui sont dits *acycliques*.

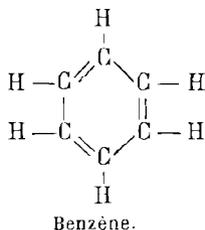
Le terme le plus simple de la série est le triméthylène (CH²)³, gaz isomérique avec le propylène CH³—CH=CH². Il prend naissance quand on traite par le sodium le dibromure correspondant :



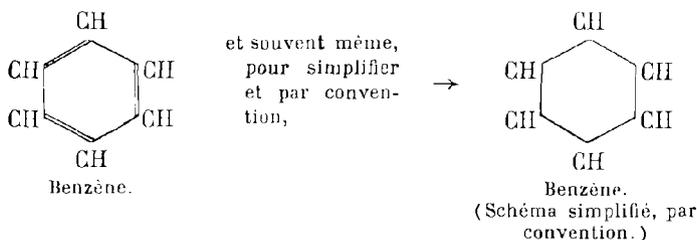
Il existe des carbures ayant des chaînes fermées de 4, 5, 6, 7, 8 (et plus) atomes de carbone.

BENZÈNE ET SES DÉRIVÉS.

Le plus important de tous les hydrocarbures cycliques, le benzène, est un liquide léger, bouillant à 80°, qui répond à la formule C⁶H⁶. Tout le monde le représente aujourd'hui par la formule de constitution hexagonale suivante :



qu'on écrit plus commodément

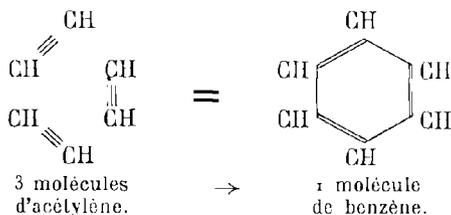


A chaque sommet d'un hexagone régulier est placé 1 atome de carbone, lequel porte 1 atome d'hydrogène, et échange une et deux valences avec les deux atomes de carbone voisins.

La vérification de ce schéma a été le sujet d'innombrables recherches, depuis que Kékulé le proposa en 1865.

Il concorde avec tous les faits connus; les suivants, choisis parmi les plus simples, sont particulièrement décisifs :

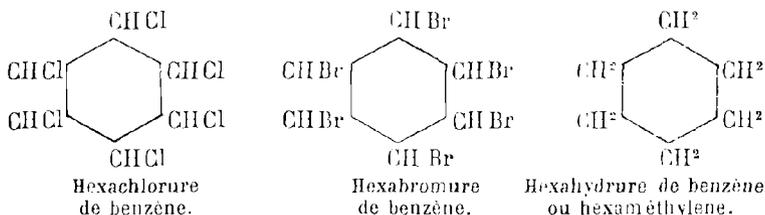
1. Quand on chauffe l'acétylène C^2H^2 vers le rouge sombre, 3 molécules de ce gaz se combinent par pure addition, et le nouveau carbure obtenu n'est autre que le benzène C^6H^6 , soit $(C^2H^2)^3$ (BERTHELOT, 1866); on dit que le benzène est *polymère* de l'acétylène (¹). Cette synthèse, d'une importance capitale, s'explique le plus aisément du monde avec la formule de Kékulé : 3 molécules d'acétylène entrant en jeu, chacune d'elles transforme sa triple liaison en liaison double, et les deux valences disponibles l'unissent aux deux molécules voisines :



2. Le benzène, soumis à l'action simultanée du chlore (ou du brome) et de la lumière solaire, fixe 6 atomes de métalloïde,

(¹) D'une façon générale, on dit qu'un corps est polymère d'un autre, lorsqu'une molécule du premier résulte de la combinaison intégrale de 2, 3, ..., n molécules du second. La notion de *polymérie* fut introduite dans la Science par Berzélius en 1831.

comme il convient à un composé possédant 3 liaisons éthyléniques; il est également capable de fixer, dans des conditions particulières, 6 atomes d'hydrogène (p. 86). Dans l'hexachlo-

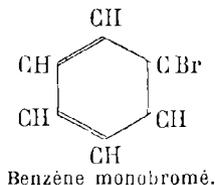


rure ou l'hexabromure de benzène et l'hexaméthylène obtenus, toutes les liaisons sont simples : aussi ces corps se comportent-ils comme des carbures forméniques, et les halogènes agissent sur eux non par addition, mais par substitution.

3. Lorsqu'on fait réagir sur le benzène le chlore ou le brome dans d'autres conditions expérimentales, en présence d'un peu d'iode (ce qui revient, en définitive, à mettre en œuvre le chlorure ou le bromure d'iode), le chlore ou le brome, au lieu d'agir par addition, se substituent aux atomes d'hydrogène, avec mise en liberté d'hydracide, et l'on obtient toute la série de dérivés halogénés jusqu'au dérivé hexahalogéné C^6Cl^6 ou C^6Br^6 .

Considérons un dérivé monohalogéné obtenu ainsi, soit le benzène monobromé ou bromure de phényle C^6H^5Br (le radical monovalent *phényle* est C^6H^5). Ce composé a pu être préparé par beaucoup d'autres méthodes, les unes directes, les autres indirectes, en partant de dérivés du benzène simples ou complexes; le corps auquel on arrive est toujours un liquide bouillant à 155° et qui a pour densité 1,518 à 0° ; il n'existe donc qu'un seul benzène monobromé; autrement dit, quel que soit celui des 6 atomes d'hydrogène qu'on substitue, le produit obtenu est constamment le même.

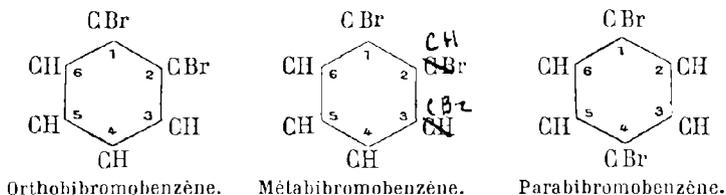
Ce fait se conçoit sans difficulté avec la formule de Kékulé :



On voit immédiatement, en effet, à la seule inspection du schéma hexagonal du benzène, que les 6 atomes d'hydrogène s'y trouvent dans des positions identiques, et rien ne distingue l'un quelconque d'entre eux des cinq autres; il ne peut donc y avoir qu'un seul benzène monobromé. Au contraire, si la chaîne du benzène était ouverte et non fermée, il ne serait pas indifférent pour le brome d'être à une extrémité ou dans une des positions intermédiaires, et l'on aurait plusieurs isomères.

La règle est générale : il n'existe aucun dérivé monosubstitué du benzène auquel on connaisse des ou même un seul isomère; ce qui confirme la formule de Kekulé.

4. Examinons le cas de deux substitutions. L'expérience montre qu'il existe 3 benzènes dibromés $C^6H^4Br^2$ bien distincts par leurs propriétés. Sur la formule hexagonale, faisons toutes les doubles substitutions bromées possibles; les divers schémas ainsi construits ne pourront être que les suivants ou d'autres équivalents; ils diffèrent entre eux selon que les deux sommets intéressés sont immédiatement voisins, ou qu'ils sont séparés par un ou deux sommets intermédiaires.



On doit donc avoir 3 benzènes dibromés différents; ce qui est conforme à l'expérience.

Numérotons les sommets en donnant le n° 1 à l'un quelconque des six; on dit que les 2 atomes de brome en position 1.2 (équivalente à 1.6) sont en *ortho*; 1.3 (équivalente à 1.5) en *méta*; et 1.4 en *para*.

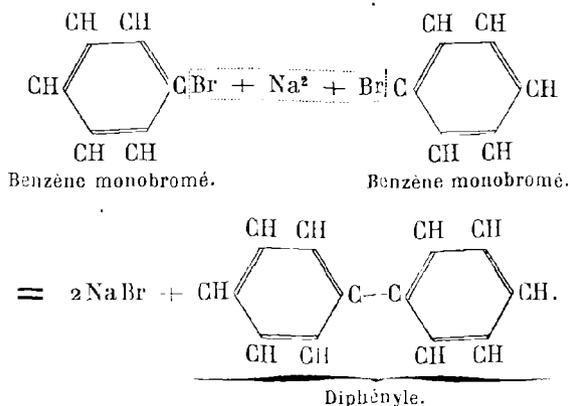
Nous aurions également 3 dichlorobenzènes $C^6H^4Cl^2$, 3 chlorobromobenzènes C^6H^3ClBr , etc. Ici encore, théorie et expérience sont entièrement d'accord, et nous pouvons énoncer la règle générale : *Un dérivé bisubstitué quelconque du benzène existe sous trois formes isomériques ortho, méta et para.*

Nous verrions de même que, conformément aux prévisions, il

existe toujours, si les diverses substitutions sont identiques ⁽¹⁾ 3 composés distincts dans le cas de 3 et de 4 substitutions, et un seul composé dans le cas de 5 et de 6 substitutions. Si toutes les substitutions ne sont pas identiques ⁽²⁾, les isomères sont plus nombreux, comme il est facile de s'en rendre compte.

On peut donc considérer la formule du benzène proposée par Kékulé comme établie expérimentalement.

— Reprenons le benzène monobromé C^6H^5Br . Chauffons ce corps avec du sodium; nous obtenons le biphenyle ou phénylbenzène $C^6H^5-C^6H^5$, qui résulte de la soudure directe de deux chaînes benzéniques, par l'échange d'une valence entre un atome de carbone de l'un et de l'autre :



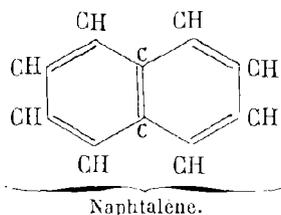
On pourrait souder de même deux chaînes fermées quelconques, identiques ou différentes, et répéter plusieurs fois la même réaction.

Il existe même des carbures à deux ou plusieurs chaînes fermées — celles-ci pouvant être d'ailleurs identiques ou formées d'atomes de carbone en nombre différent — qui sont soudées l'une à l'autre par 2 atomes de carbone communs.

⁽¹⁾ C'est à-dire si les atomes substituants sont tous du chlore, par exemple, ou tous du brome, etc.

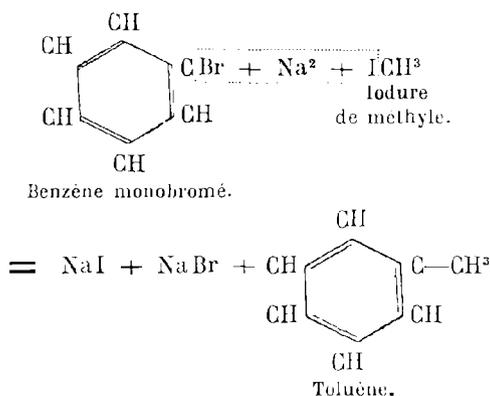
⁽²⁾ C'est à-dire si, par exemple, certains atomes d'hydrogène sont remplacés par du chlore, d'autres par du brome, etc.

Citons le naphtalène $C^{10}H^8$, dont la formule ci-dessous, comme



nous l'établirons plus tard, concorde avec tous les faits se rapportant à ce carbure.

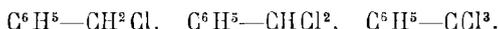
— Ce n'est pas tout. Ces divers carbures sont autant de corps qui servent de pivot, de squelette, de *noyau* central à une multitude d'autres. On peut y remplacer tout ou partie des atomes d'hydrogène par autant de résidus monovalents à chaîne droite ou ramifiée, et obtenir ainsi de nouvelles séries de carbures, qui seront à la fois cycliques et acycliques. Ces carbures mixtes, dérivés de substitutions des précédents, prennent tous naissance dans une réaction générale qui consiste à faire réagir le sodium sur le mélange d'un carbure cyclique halogéné et d'un carbure acyclique également halogéné, tel que CH^3I , C^2H^5I , etc. Quand on traite, par exemple, le mélange de benzène monobromé et d'iodure de méthyle par le sodium, il y a formation de méthylbenzène ou toluène $C^6H^5-CH^3$, avec mise en liberté d'iodure et de bromure de sodium (FRITIG et TOLLENS) :



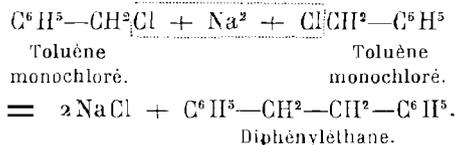
On peut ainsi greffer sur le benzène, ou sur un hydrocarbure

cyclique quelconque, toutes sortes de *chaînes latérales* ⁽¹⁾, identiques ou différentes, droites ou ramifiées. Chaque carbure nouveau obtenu se prêtera aux mêmes réactions tant qu'il restera des atomes d'hydrogène à substituer dans les chaînes fermées.

Les chaînes latérales ont d'ailleurs toutes les propriétés des chaînes librement ouvertes. En particulier, leurs atomes d'hydrogène sont directement substituables par le chlore ou le brome : c'est ainsi que le toluène $C^6H^5-CH^3$, traité à sa température d'ébullition par le chlore, fournit, avec dégagement de HCl , $2HCl$, $3HCl$, successivement les trois composés



Chaque atome halogène ainsi introduit est substituable par de nouveaux résidus carbonés monovalents absolument quelconques; exemple :



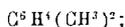
Ajoutons enfin que, dans tous ces carbures, les doubles liaisons sont susceptibles de s'ouvrir sous l'action de sources d'hydrogène plus ou moins puissantes; on peut obtenir ainsi une infinité d'*hydrures*, qui diffèrent des carbures d'où ils dérivent par autant de fois H^2 en plus qu'il y a eu de liaisons doubles transformées en liaisons simples.

Le nombre d'hydrocarbures possibles paraît ainsi illimité.

SUBSTITUTION D'ÉLÉMENTS DIVERS A L'HYDROGÈNE DES HYDROCARBURES.

Les carbures d'hydrogène sont la substance mère de tous les composés organiques, et l'on pourrait définir la Chimie organique *la Chimie des hydrocarbures et de leurs dérivés*.

(1) Il est clair qu'on aura 3 diméthylbenzènes (ortho, méta et para),

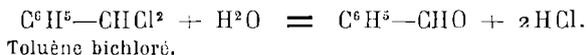


3 triméthylbenzènes $C^6H^3(CH^2)^3$, etc., de même qu'il existe 3 dibromobenzènes $C^6H^4Br^2$, 3 tribromobenzènes $C^6H^3Br^3$, etc.

Non seulement les halogènes, mais aussi d'autres éléments monovalents peuvent parfois être substitués directement atome pour atome à un ou plusieurs atomes d'hydrogène; l'acétylène C^2H^2 , par exemple, chauffé en présence du sodium, donne successivement les deux dérivés C^2HNa et C^2Na^2 , avec mise en liberté de H et de H^2 .

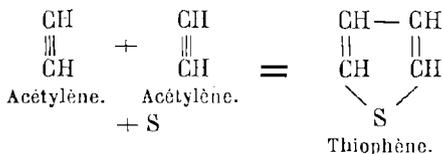
Un atome polyvalent peut remplacer, par voie en général indirecte, autant d'atomes d'hydrogène qu'il a lui-même de valences, et cela, soit dans la même molécule d'hydrocarbure, soit simultanément dans deux ou plusieurs molécules, qui se trouvent ainsi reliées entre elles par l'intermédiaire de l'atome polyvalent. Donnons quelques exemples.

1. Si l'on chauffe avec de l'eau à 140° le composé $C^6H^5-CHCl^2$, l'un des produits de l'action du chlore sur le toluène $C^6H^5-CH^3$, on obtient le composé C^6H^5-CHO , liquide qui constitue la majeure partie de l'essence d'amandes amères, et qui dérive ainsi du toluène par substitution de 1 atome d'oxygène à 2 atomes d'hydrogène du groupe CH^3 (GERHARDT, CAHOURS):



2. En chauffant l'iodure d'éthyle C^2H^5I avec le couple zinc-cuivre, on obtient, avec formation d'iodure de zinc ZnI^2 , le composé $CH^3-CHI^2-Zn-CHI^2-CH^3$ connu sous le nom de zinc-éthyle, et qui est un exemple de *composé organo-minéral*.

3. Enfin un atome polyvalent peut entrer comme chaînon dans une chaîne fermée. Lorsqu'on dirige un courant d'acétylène et de vapeur de soufre dans un tube chauffé vers la température de 500° , il y a production d'un composé bouillant à 84° , qui répond à la formule brute C^4H^4S ; c'est le thiophène, auquel on est naturellement conduit à attribuer une formule pentagonale:

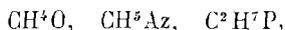


On connaît pareillement un grand nombre de composés à chaîne fermée de 3, 4, 5, 6, 7 (et plus) sommets, où le soufre,

l'oxygène, l'azote, etc. ferment une chaîne d'atomes de carbone, ou même occupent plusieurs sommets. Nous donnerons à ces corps le nom générique de *composés hétérocycliques* (ἑτεροος, différent).

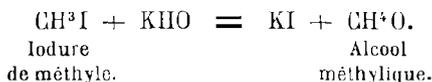
SUBSTITUTIONS DE RADICAUX DIVERS A L'HYDROGÈNE DES HYDROCARBURE

Les atomes polyvalents peuvent même, en apparence et en ne considérant que la formule brute, entrer dans les carbures d'hydrogène en pure addition; dans les trois composés

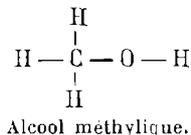


l'oxygène, l'azote et le phosphore ne tiennent nullement la place d'atomes d'hydrogène, attendu que les corps qui auraient pour formule CH^6 , CH^8 , C^2H^{10} ne sauraient exister. Comment l'existence de semblables composés est-elle compatible avec la tétravalence du carbone? C'est ce que les deux exemples suivants vont nous permettre de montrer.

1. Chauffons l'iodure de méthyle CH^3I avec de la potasse; au bout d'un certain temps, le corps est détruit; il s'est formé de l'iodure de potassium, et un liquide mobile et inflammable a pris naissance, lequel est identique à l'*esprit de bois* ou *esprit pyroligneux*, dont nous avons fait la synthèse (BERTHELOT, 1857), et qu'on appelle *alcool méthylique*; le nouveau composé répond à la formule CH^4O :



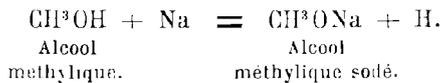
Soit le schéma ci-dessous pour représenter la constitution de



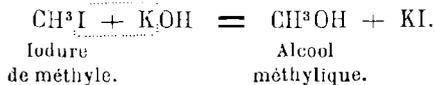
l'alcool méthylique. On voit que 3 valences de l'atome de carbone sont satisfaites par 3 atomes d'hydrogène, la quatrième l'est par une valence de l'oxygène, dont la seconde est saturée

par le quatrième atome d'hydrogène : la quadrivalence du carbone est respectée.

Si cette formule est exacte, l'un des 4 atomes d'hydrogène, ayant une position toute spéciale dans la molécule, doit se comporter autrement que les trois autres. En fait, lorsqu'on traite l'alcool méthylique par le sodium, le métal disparaît, et il se dégage de l'hydrogène : et, même dans le cas où l'on emploie un très grand excès de métal, 1 molécule d'alcool méthylique (32^g) fournit toujours exactement 1 atome (1^g) d'hydrogène, conformément à l'équation

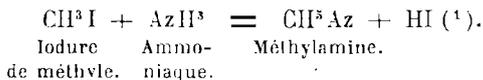


La formation d'alcool méthylique peut donc se représenter ainsi :

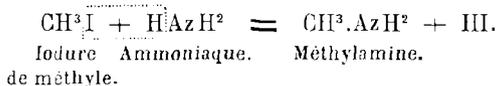


L'atome d'iode monovalent a été, en définitive, remplacé par l'oxydyle OH, qui est aussi monovalent.

2. Lorsqu'on chauffe l'iodure de méthyle avec l'ammoniaque, on obtient le composé CH^3Az , gaz connu sous le nom de *méthylamine*, avec élimination d'acide iodhydrique HI (HOFMANN, 1849)



Si nous écrivons le nouveau corps sous la forme $\text{H}^3\text{C}-\text{AzH}^2$, le carbone garde son rôle d'élément tétravalent ; le schéma de la réaction devient alors :



L'atome d'iode monovalent a été remplacé par l'amidogène AzH^2 , également monovalent.

(¹) En réalité HI reste uni sous forme de sel à la méthylamine, qui est une base analogue à l'ammoniaque.

Ici encore on pourrait montrer que les 5 atomes d'hydrogène de la méthylamine ne jouissent pas tous des mêmes propriétés. et que les deux qui sont fixés sur l'azote possèdent une mobilité toute particulière.

Tout ce qui précède met en lumière la merveilleuse plasticité du carbone, et l'on peut dire que cet élément est le véritable *protée* chimique.

E. — SÉRIES HOMOLOGUES. FONCTIONS CHIMIQUES.
CLASSIFICATION DES MATIÈRES ORGANIQUES.
NOMENCLATURE.

Le nombre des composés organiques actuellement connus est tellement grand (plus de 100000), que leur étude serait véritablement inabordable, s'il n'existait entre eux une relation importante grâce à laquelle on peut n'étudier que quelques types seulement, et dont nous devons maintenant parler : l'*homologie*.

L'idée en fut émise par Dumas en 1843. Gerhardt la développa peu d'années après, et en fit l'origine de la classification des corps organiques par familles naturelles.

Homologie.

Considérons la série des hydrocarbures forméniques $C^n H^{2n+2}$.

Hydrocarbures forméniques $C^n H^{2n+2}$.

<i>Méthane</i> CH_4	gaz liquéfiable à -164°
<i>Éthane</i> C^2H^6	» » -93°
<i>Propane</i> C^3H^8	» » -45°
<i>Butane</i> C^4H^{10}	» » -1°
<i>Pentane</i> C^5H^{12}	liquide bouillant à -38°
<i>Hexane</i> C^6H^{14}	» » 69°
<i>Heptane</i> C^7H^{16}	» » 98°
<i>Octane</i> C^8H^{18}	» » 124°
<i>Nonane</i> C^9H^{20}	» » 150°
<i>Décane</i> $C^{10}H^{22}$	» » 173°

<i>Octadécane</i> C ¹⁸ H ³⁸ , solide, fusible à +28°, et bouillant à +317°			
<i>Nonadécane</i> C ¹⁹ H ⁴⁰ » » 32° » 330°			
.....			
<i>Heptacosane</i> C ²⁷ H ⁵⁶ » » 60° » 270°			
			(sous 15 ^{mm} de pression) (1).

1° Les formules ne diffèrent évidemment les unes des autres que par CH² ou un multiple de CH².

2° L'expérience montre que leurs propriétés chimiques sont analogues: tous, par exemple, fournissent directement, avec le chlore ou le brome, des produits de substitution, avec mise en liberté d'hydracide.

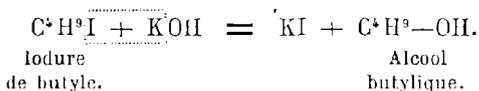
3° L'examen du Tableau ci-dessus montre que leur point d'ébullition s'élève d'une façon régulière.

On observait la même régularité dans la plupart des autres constantes physiques (densité, solubilité dans divers dissolvants, indice de réfraction, etc.).

Les hydrocarbures saturés forment une série de corps *homologues*.

— Il en est de même des *carbures éthyléniques* CⁿH²ⁿ; des *carbures acétyléniques* CⁿH²ⁿ⁻²; de la série formée par le benzène C⁶H⁶, le toluène C⁶H⁵-CH³, l'éthylbenzène C⁶H⁵-C²H⁵, le propylbenzène C⁶H⁵-C³H⁷, le butylbenzène C⁶H⁵-C⁴H⁹, etc., et d'une multitude d'autres séries de *carbures cycliques*.

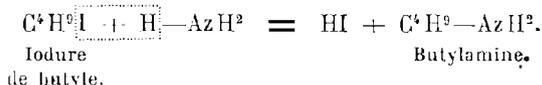
— On trouve des relations analogues quand on compare les *dérivés halogénés*. Par exemple, les dérivés monoiodés CH³I, C²H⁵I, C³H⁷I, C⁴H⁹I, etc., qui diffèrent les uns des autres par CH² ou un multiple de CH², ont des températures d'ébullition régulièrement croissantes, et fournissent tous, quand on les chauffe avec de la potasse en solution aqueuse, des composés qui dérivent des précédents par la substitution de l'oxydyle à l'atome d'hydrogène; exemple :



(1) Nous ne nous inquiétons pas, dans ce Tableau, de la structure des chaînes, qui peuvent être, comme on sait, droites ou ramifiées, et nous n'envisageons que les formules brutes différant les unes des autres par CH² ou un multiple de CH². Les constantes physiques indiquées sont celles des corps à chaîne droite.

Ces nouveaux corps hydroxylés constituent eux-mêmes une série homologue, celle des *alcools*.

Série homologue également celle des *amines*, composés azotés à propriétés alcalines rappelant celles de l'ammoniaque, et que l'on obtient en chauffant les mêmes dérivés iodés avec de l'ammoniaque; exemple :



Toute série de corps dont les termes diffèrent entre eux par CH^2 ou un multiple de CH^2 , et qui ont des propriétés chimiques analogues et des propriétés physiques variant régulièrement de terme en terme, est une *série homologue*. L'ensemble de la Chimie organique peut être ainsi divisée en séries homologues. Dans chaque série, les propriétés chimiques de tous les termes sont semblables; et, étant données les propriétés physiques de l'un quelconque d'entre eux, on peut en déduire approximativement, en général, celles d'un terme quelconque. On a observé, par exemple, que les écarts des points d'ébullition créés par une différence de CH^2 dans les formules oscillaient autour de 20° . D'après cela, soit l'alcool ordinaire $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$, qui bout à 78° ; quel sera le point d'ébullition de l'alcool amylique $\text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}$? Nous avons $\text{C}^2\text{H}^6\text{O} + 3\text{CH}^2 = \text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}$; ajoutons à 78° le nombre $20 \times 3 = 60$; cela donne 138° , et le point d'ébullition indiqué par l'expérience est 132° (1).

Fonctions chimiques. Groupements fonctionnels.

Si nous appelons *fonction chimique d'un corps sa tendance à réagir dans un sens déterminé quand on le met en conflit avec un autre corps*, nous dirons que tous les corps d'une même série

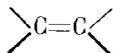
(1) Il s'agit du composé $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ à chaîne droite. La comparaison doit toujours être faite entre les corps ayant une chaîne semblable.

Pour les points de fusion, aucune règle ne peut être formulée, et il n'est pas rare qu'un composé donné fonde plus bas que son homologue inférieur et plus haut que son homologue supérieur. On observe seulement, dans les séries homologues dont les premiers termes sont liquides, la tendance vers l'état solide à mesure que croît le nombre des atomes de carbone.

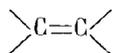
homologue ont la même fonction chimique; et il y aura, en principe, autant de fonctions chimiques que de séries homologues.

La fonction propre à chaque série homologue peut être traduite en relief, dans la formule de constitution de l'un quelconque des termes de la série, sous la forme d'un groupe bien déterminé d'atomes possédant une structure spéciale et qui s'appelle *groupement fonctionnel*. Prenons quelques exemples :

1. Dans la formule de structure d'un carbure éthylénique quelconque, nous avons vu qu'on retrouve invariablement le groupement



constitué par 2 atomes de carbone doublement liés; ce qui change avec chaque carbure, c'est le reste de la molécule: exemples : $\text{H}^2\text{C}=\text{CH}^2$, $\text{CH}^3-\text{CH}=\text{CH}^2$, $\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CH}=\text{CH}^2$, $\text{CH}^3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}^2-\text{CH}^3$. — Le groupement fonctionnel des carbures éthyléniques est



De même le groupement fonctionnel des carbures acétyléniques $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}$ est $-\text{C}\equiv\text{C}-$, lequel comprend 2 atomes de carbone triplement liés.

2. Nous avons vu précédemment qu'il existait une série de corps homologues formés par l'union de l'oxydyle avec des résidus carbonés monovalents CH^3 , C^2H^5 , etc.; ces composés, connus sous le nom générique d'*alcools*, ont pour type l'alcool ordinaire ou alcool éthylique $\text{C}^2\text{H}^5-\text{OH}$. Si l'on désigne par R un résidu de carbure monovalent quelconque, la formule générale des alcools sera ROH (1); $-\text{OH}$, qui est monovalent, est le groupement fonctionnel des alcools. Comme dans l'alcool méthylique (p. 39), l'hydrogène de l'oxydyle est dans tous les alcools remplaçable par le sodium; nous verrons d'ailleurs qu'il peut aussi être remplacé par certains résidus monovalents: c'est l'*hydrogène actif* des alcools.

3. Lorsqu'on chauffe en vase clos l'oxyde de carbone CO avec

(1) Pour cette raison, on appelle souvent *radicaux alcooliques* les résidus de carbures monovalents CH^3 , C^2H^5 , C^3H^7 , etc.

de la potasse en solution aqueuse, ce gaz fixe les éléments de l'eau, et l'on obtient le sel alcalin d'un acide identique à celui qui existe dans les fourmis, l'acide formique CH^2O^2 (BERTHELOT, 1856) : on réalise une autre synthèse très simple du même acide en combinant, par simple contact à froid, l'anhydride carbonique CO^2 avec l'hydrure de potassium KH, ce qui fournit le formiate CHKO^2 (MOISSAN, 1902). Dans l'acide formique, un seul des deux atomes d'hydrogène est remplaçable par des métaux : d'après ce que nous savons déjà, sa structure ne peut être que

$\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$, soit, en abrégé, $\text{H}-\text{CO}^2\text{H}$; dans cette formule, l'un des deux atomes d'hydrogène fait partie d'un oxhydroyle, et doit être par conséquent d'une mobilité spéciale : c'est l'hydrogène actif ou *hydrogène acide* de l'acide formique.

Tous ces acides dérivent de l'acide formique par substitution de résidus monovalents à l'autre atome d'hydrogène ; exemples : $\text{CH}^3-\text{CO}^2\text{H}$, $\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$, $\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CH}-\text{CO}^2\text{H}$, etc.

Le groupe d'atomes monovalent $\text{CH}^3-\text{C}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$ est ainsi le groupement fonctionnel des acides ; on l'appelle communément *carboxyle*.

4. Par des raisonnements semblables nous arriverions de même à mettre en évidence, dans toute série homologue, un groupement fonctionnel. Mentionnons, pour terminer, quelques groupements particulièrement importants :

$-\text{C}\begin{matrix} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$ (monovalent) particulier aux *aldéhydes* :

$>\text{C}=\text{O}$ (bivalent) particulier aux *acétones* ;

$-\text{C}\equiv\text{Az}$ (monovalent) particulier aux *nitriles* ;

$-\text{C}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{AzH}^2 \end{matrix}$ (monovalent) particulier aux *amides*.

UNE MÊME FONCTION PEUT EXISTER PLUSIEURS FOIS DANS UN MÊME COMPOSÉ.

Une molécule d'acide oxalique $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$ peut réagir sur une première molécule de potasse en donnant le sel C^2HKO^4 . Ce sel

est encore acide, et, pour le neutraliser, il faut le traiter par une deuxième molécule de potasse; le nouveau sel a pour formule $C^2K^2O^4$. L'acide oxalique fait donc deux fois la réaction que ferait une seule fois l'acide formique: il a deux fonctions acide; c'est un *diacide*, ou, comme on dit le plus souvent, un *acide bibasique*; sa formule de constitution est CO^2H-CO^2H (2 groupements fonctionnels acide).

On connaît de même des corps 3, 4, 5, ... fois acide; chaque fonction acide est représentée dans leur formule par un carboxyle $-CO^2H$.

Il existe également des corps 2, 3, 4, 5, ... fois alcool, etc. Toute fonction peut être répétée plusieurs fois dans un même corps.

PLUSIEURS FONCTIONS DISTINCTES PEUVENT EXISTER DANS UN MÊME COMPOSÉ.
CORPS A FONCTION MIXTE.

Soit l'acide acrylique $C^3H^4O^2$; une molécule neutralise une molécule de potasse pour donner le sel $C^3H^3KO^2$: ce corps a donc une fonction acide. Mais une molécule d'acide acrylique peut, en outre, fixer deux atomes de brome en donnant le composé $C^3H^4Br^2O^2$; l'acide acrylique possède donc en même temps une fonction éthylénique: c'est un corps à *fonction mixte*. On représente la double fonction, acide et éthylénique, par la formule de constitution: $CH^2=CH-CO^2H$.

D'ailleurs, les fonctions les plus opposées peuvent se trouver ensemble dans une même molécule. 1 molécule de glycolle $C^2H^4AzO^2$ réagit sur 1 molécule de potasse en donnant le sel $C^2H^3KAzO^2$ (fonction acide), et aussi sur 1 molécule d'acide chlorhydrique pour former le sel $C^2H^5O^2Az.HCl$ (fonction basique). Le glycolle est à la fois acide et base; la formule $AzH^2-CH^2-CO^2H$ figure sa fonction mixte.

On connaît des corps à la fois acides, alcools, aldéhydes, etc. En principe, plusieurs fonctions distinctes peuvent coexister, et cela plusieurs fois chacune, dans la même molécule.

CLASSIFICATION ET ORDRE ADOPTÉ DANS L'ÉTUDE
DES MATIÈRES ORGANIQUES.

D'après ce qui précède, l'étude rationnelle de la Chimie organique se ramène à celle des fonctions. Nous classerons donc les

composés organiques par fonctions, que nous étudierons successivement, en débutant par les plus simples.

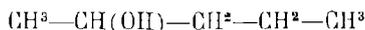
Commençant par les *carbures d'hydrogène*, nous continuerons par les *fonctions oxygénées* ⁽¹⁾ (fonctions renfermant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène) et les *fonctions azotées* (fonctions renfermant du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, sans oxygène ou avec oxygène); nous terminerons par l'étude des *composés organo-minéraux* (substances où un élément tel que P, As, Si, Mg, Zn, etc. est directement uni au carbone), et celle des *composés hétérocycliques* (voir p. 38).

Les diverses fonctions mixtes seront étudiées à mesure que les fonctions simples correspondantes l'auront été elles-mêmes.

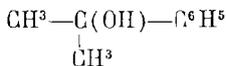
NOMENCLATURE.

Beaucoup de corps portent des noms très spéciaux, qui tiennent, en général, à leur provenance naturelle, ou à quelqu'une de leurs propriétés plus ou moins caractéristiques. Citons le lactose (existe dans le lait), la glycérine (saveur sucrée: γλυκος, doux), l'acroléine (huile âcre), etc.

Autant que possible, en nomenclature rationnelle, on cherche à donner aux divers corps des noms en rapport avec leur constitution comparée à celle d'un terme simple de la même série. Ainsi l'on appelle souvent *diméthyléthylène symétrique* le composé $(\text{CH}^3)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}^3)$, qu'on considère ainsi comme un dérivé de substitution diméthylé de l'éthylène, et, pour une raison analogue, *diméthyléthylène non-symétrique* le carbure $(\text{CH}^3)_2\text{C}=\text{CH}^2$. De même, en appelant *carbinol* le plus simple des alcools ou alcool méthylique $\text{CH}^3(\text{OH})$, l'alcool éthylique $\text{CH}^3-\text{CH}^2(\text{OH})$ sera le *méthylcarbinol*; l'alcool $\text{CH}^3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}^2-\text{CH}^3$ sera le *méthyléthylcarbinol*; l'alcool



sera le *méthylpropylcarbinol*; l'alcool



sera le *diméthylphénylcarbinol*, etc.

(1) Le soufre peut, dans la plupart des cas, remplacer l'oxygène atome pour atome; les fonctions qui en contiennent seront étudiées à la suite des fonctions oxygénées correspondantes.

En 1892, un Congrès international de Chimistes, réuni à Genève, sous la présidence du chimiste français Friedel, a posé les bases d'une nomenclature nouvelle. Elle repose tout entière sur la nomenclature des carbures. Ces derniers étant nommés, on forme les noms des divers corps possédant des fonctions déterminées en ajoutant des suffixes caractéristiques de ces fonctions aux noms des carbures correspondants. Voici les principes essentiels.

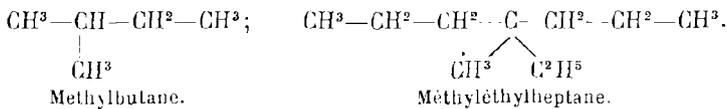
1. Tous les carbures saturés prennent la désinence *ane*.

Les quatre premiers termes ont conservé leurs noms usuels : *méthane, éthane, propane, butane*.

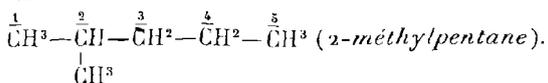
Les noms des carbures à chaîne droite qui viennent ensuite indiquent les nombres d'atomes de carbone qu'ils contiennent : exemple :



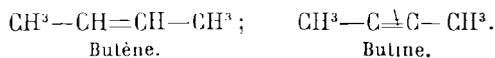
Pour nommer les carbures saturés à chaîne ramifiée, on cherche la chaîne la plus longue possible des atomes de carbone, et on la prend pour base du nom : on y joint les résidus monovalents, qui sont considérés comme chaînes latérales, et qui gardent leurs noms usuels (méthyle, butyle, etc.) ; exemples :



Pour indiquer les places des chaînes latérales, on prend pour base de numérotage la chaîne fondamentale, et l'on attribue le chiffre 1 au carbone terminal le plus voisin d'une chaîne latérale ; exemple :

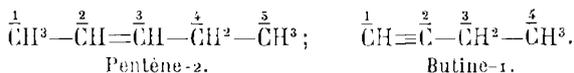


2. Les noms des carbures éthyliques et acétyliques s'obtiennent en changeant respectivement en *ène* et *ine* la désinence *ane* des carbures saturés ; exemples :

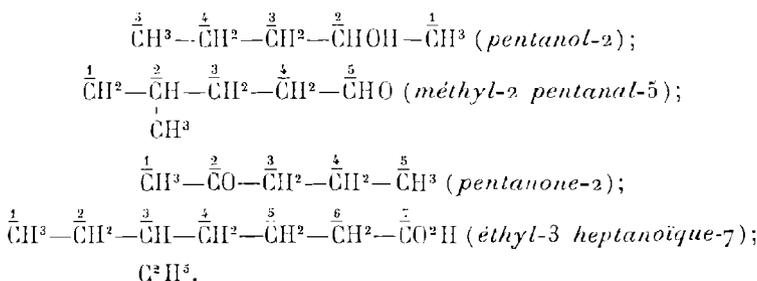


La position des doubles et des triples liaisons est indiquée

par le numéro de l'atome de carbone d'où elles partent. Dans les chaînes droites, le numérotage commence à l'atome de carbone extrême le plus proche de la double ou triple liaison; exemples :



3. Les fonctions alcool, aldéhyde, acétone, acide se désignent par les suffixes respectifs, *ol*, *al*, *one*, *oïque*; exemples :



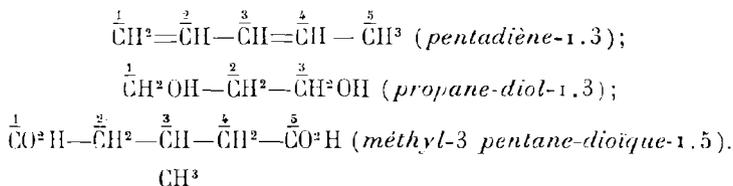
Si le carbure correspondant n'est pas saturé, le nom du corps se rapporte naturellement à celui de ce carbure: exemple :



Pour les autres fonctions, on emploie le nom de la fonction; exemples :



4. Si un corps possède plusieurs fois la même fonction, on fait précéder le nom de cette fonction des préfixes *bi*, *tri*, etc.; exemples :



5. Les dérivés sulfurés se nomment comme les dérivés oxy-
M. 4

géné; on introduit seulement dans le nom la syllabe *thi*, pour indiquer que le corps est sulfuré; exemples :



Ces principes ne prévoient pas tous les cas, notamment ceux des chaînes fermées, dont la nomenclature parlée est fort difficile; en revanche, ils permettent de désigner avec précision la plupart des composés à chaîne ouverte. Nous en ferons souvent usage.

Avant de passer en revue les diverses fonctions chimiques, nous devons consacrer quelques pages à un genre particulier d'isomérisie dont nous rencontrerons dans la suite de fréquents exemples, et qu'il n'était pas possible de comprendre clairement sans connaître ce qui précède.

F. — STÉRÉOCHIMIE.

Dans l'immense majorité des cas, les formules de structure que nous connaissons déjà permettent de concevoir l'existence des différents isomères pouvant correspondre à une formule brute donnée. Parfois, au contraire, elles sont insuffisantes : en d'autres termes, il peut arriver que la même formule de constitution appartienne à deux ou plusieurs corps doués de propriétés distinctes. On connaît, par exemple, 2 acides bibasiques à fonction éthylénique qui répondent l'un et l'autre à la formule $\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}^2\text{H}$, l'acide fumarique et l'acide maléique; de même il existe 4 composés à la fois acides bibasiques et dialcooliques, qui sont représentés par une formule identique $\text{CO}^2\text{H}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CO}^2\text{H}$: ce sont les quatre acides tartriques.

Remarquons que ces schémas figurent la saturation réciproque des valences des divers atomes, et rien de plus; ils ne présument rien de la situation relative des atomes dans l'espace, c'est-à-dire de l'édifice moléculaire, de l'architecture de la molécule. Là cependant est la solution du problème.

La Stéréochimie est la science qui s'occupe de la répartition dans l'espace des atomes constituant les molécules (στερεος, solide).

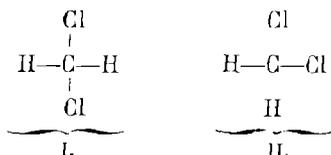
Les isomères dont l'existence est inexplicable en dehors de cette conception portent le nom d'*isomères stéréochimiques*.

La Stéréochimie est une science toute moderne. Prévüe et annoncée par le puissant génie de Pasteur dès l'année 1856, elle commença à prendre corps en 1874, époque à laquelle parurent les premiers travaux de MM. Le Bel et Van't Hoff. Elle est basée sur une double théorie : la *théorie du tétraèdre*, et celle du *carbone asymétrique*.

THÉORIE DU TÉTRAÈDRE.

Il a été démontré antérieurement (p. 22) que les quatre valences du carbone sont égales. On peut considérer qu'elles représentent quatre forces attractives séparées, dont le rôle est de maintenir fixés au carbone les atomes ou radicaux divers dont l'union avec le carbone forme les molécules organiques; et il est naturel d'admettre que ces forces doivent être disposées symétriquement autour de l'atome de carbone.

Nous établirons d'abord qu'elles n'agissent pas dans un même plan. Si, en effet, elles agissaient dans un même plan, comme, par raison de symétrie, l'action s'exercerait nécessairement dans deux directions perpendiculaires, on devrait avoir deux composés distincts pour chacune des formules brutes CH^2Cl^2 , CH^2Br^2 , CH^2I^2 , et, en général, pour tout corps de la forme CH^2R^2 , R dé-



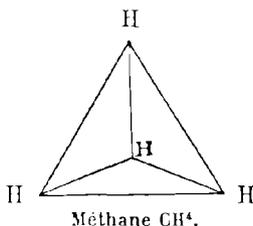
signant un atome ou radical monovalent; car on voit immédiatement que le schéma I n'est pas superposable au schéma II. D'ailleurs tout autre arrangement sur un plan exigerait encore plus d'isomères. — Or, à chacune des formules CH^2Cl^2 , CH^2Br^2 , ..., CH^2R^2 correspond un composé, et un seul : tout schéma plan est donc inadmissible; en d'autres termes, les 4 valences du carbone n'agissent pas dans le même plan.

On a émis d'autres hypothèses. Si on les soumet à ce criterium que la formule d'un dérivé disubstitué du méthane CH^2R^2 ne

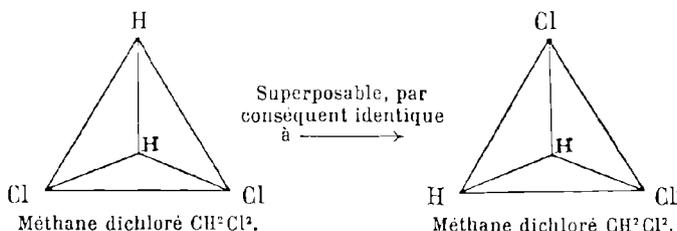
doit comporter qu'un composé unique, toutes se trouvent écartées, sauf une, qui est la suivante : *les 4 valences du carbone sont dirigées dans l'espace de telle sorte qu'elles font entre elles des angles égaux, puisqu'elles-mêmes sont égales entre elles; et les 4 extrémités des 4 lignes égales qui les représentent occupent les 4 sommets d'un tétraèdre régulier dont l'atome de carbone occupe lui-même le centre.*

En sorte que, l'atome de carbone occupant le centre d'un tétraèdre régulier imaginaire, aux quatre sommets sont fixés les divers atomes ou résidus monovalents (¹).

Le méthane CH_4 , le corps le plus simple de la Chimie organique, sera ainsi figuré par le schéma tétraédrique ci-dessous. On voit immédiatement que, pour chaque formule brute $\text{CH}^2\text{Cl}^2\dots$,



CH^2R^2 , un corps unique doit exister. En effet, les deux atomes de chlore du corps CH^2Cl^2 , par exemple, se trouvent inévitablement aux deux extrémités d'une arête, et les diverses figures que l'on

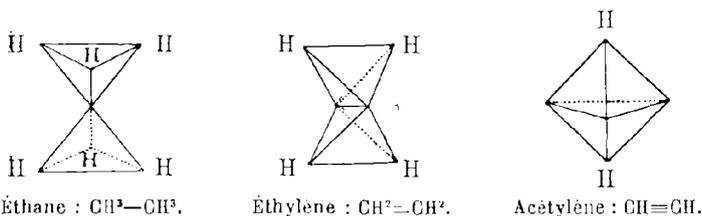


peut construire sont superposables entre elles. L'hypothèse du tétraèdre est donc en harmonie avec l'expérience.

Pour figurer, dans cette théorie, une liaison simple, double ou

(¹) Cette hypothèse ne présume rien de la forme même de l'atome de carbone, qui reste absolument quelconque et, en fait, ne saurait être déterminée.

triple entre deux atomes de carbone, on soude les tétraèdres représentatifs de telle sorte qu'ils aient un sommet commun dans le cas de la simple liaison, une arête commune dans celui de la



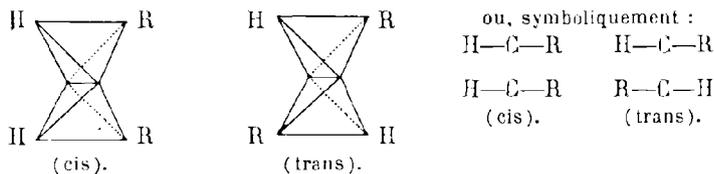
liaison double, et une base commune dans le cas de la triple liaison; exemples : éthane, éthylène, acétylène.

L'hypothèse du tétraèdre étant admise, nous allons montrer qu'elle concorde de la façon la plus heureuse avec l'existence d'isomères inexplicables avec les formules planes ordinaires.

Stéréo-isomérisie des composés éthyléniques.

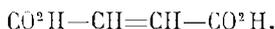
Il est tout d'abord facile d'établir que, dans l'hypothèse tétraédrique, tout dérivé bisubstitué de l'éthylène de formule générale $\text{CHR}=\text{CHR}$ doit exister sous deux formes isomériques.

Si, en effet, dans l'éthylène, nous remplaçons par le résidu monovalent R d'abord l'un quelconque des 4 atomes d'hydrogène, puis un second atome d'hydrogène non fixé au même atome de carbone, nous aurons, suivant la place du second atome d'hydrogène dans l'espace par rapport à celle du premier, deux schémas (*cis et trans*) bien distincts, non superposables :

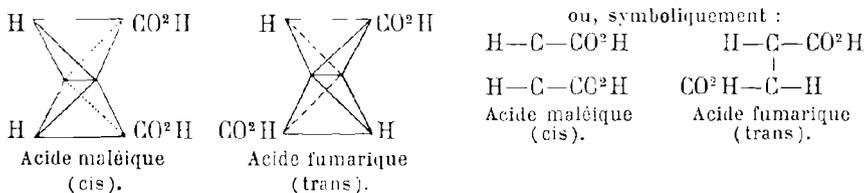


Donc, à toute formule $\text{CHR}=\text{CHR}$ doivent correspondre 2 corps isomériques; il doit exister, par exemple, 2 éthylènes chlorés symétriques $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, 2 acides bibasiques de la formule $\text{CH}(\text{CO}^2\text{H})=\text{CH}(\text{CO}^2\text{H})$, soit $\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}^2\text{H}$, etc.

Ces prévisions sont entièrement vérifiées par l'expérience. L'exemple le plus connu est celui des acides fumarique et maléique, qui répondent à la même formule plane



Nous établirons plus tard, par des réactions chimiques simples,



la structure propre à chacun des deux acides (voir *Diacides*).

Observons d'ailleurs que, si à toute formule $\text{CHR}=\text{CHR}$ correspondent 2 isomères, à plus forte raison en sera-t-il de même dans les cas de formule $\text{CHR}=\text{CHR}'$, où R et R' sont différents.

— Des considérations du même ordre permettent de rendre compte de nombreux cas d'isomérisie constatés dans l'étude des fonctions les plus diverses.

En ce qui concerne spécialement la structure du benzène, elles ont apporté une importante confirmation au schéma hexagonal par lequel nous l'avons représentée, et fourni une explication rationnelle de l'existence des deux hexachlorures de benzène isomériques $\text{C}^6\text{H}^6\text{Cl}^6$.

ISOMÉRIE OPTIQUE.

Mais il est un autre genre d'isomérisie stéréochimique entièrement différent du précédent. Avant de nous en occuper, nous devons parler d'une propriété particulière que possèdent la plupart des corps rentrant dans cette nouvelle catégorie : l'*activité optique* ou *pouvoir rotatoire*.

Pouvoir rotatoire et dissymétrie.

On sait que la lumière est le résultat d'un mouvement vibratoire particulier de l'éther. On dit qu'un rayon de lumière est

polarisé, lorsque toutes les vibrations de l'*éther* (1) s'effectuent perpendiculairement au même plan, qu'on appelle *plan de polarisation*. Pratiquement on polarise la lumière en lui faisant traverser un cristal de spath d'Islande (carbonate de chaux rhomboédrique).

La plupart des corps se laissent traverser par la lumière sans l'altérer. Mais il en existe qui ont la propriété de faire tourner d'un certain angle le plan de polarisation : on dit qu'ils possèdent le pouvoir rotatoire ou activité optique. Cet angle, pour une masse de substance active de densité ρ et d'une épaisseur de σ^m , mesure son pouvoir rotatoire. Si un corps dévie le plan de polarisation à droite (dans le sens des aiguilles d'une montre), il est *dextrogyre* (*droit*); si c'est à gauche, il est *lévogyre* (*gauche*); s'il n'agit pas sur le plan de polarisation, on dit qu'il est *inactif*.

1. Certains corps actifs, tels que le quartz, le cinabre, le chlorate de soude, ne le sont qu'à l'état cristallisé; fondus ou en solution, ils sont inactifs : ils possèdent le *pouvoir rotatoire cristallin*. Cette propriété tient évidemment à un arrangement particulier des molécules dans le cristal, arrangement qui est détruit par la fusion ou la dissolution. \surd

Quel peut être cet arrangement? Nous appellerons *milieu dissymétrique* un milieu tel que les divers éléments qui le composent ont une disposition hélicoïdale, en escalier tournant; superposons des lames cristallines les unes aux autres de façon à former une hélice, nous créons un milieu dissymétrique. L'expérience montre que tout milieu dissymétrique possède le pouvoir rotatoire; si, par exemple, on fait traverser par un rayon de lumière polarisée un système de lames de mica superposées en hélice, le plan de polarisation du rayon à la sortie ne coïncide pas avec celui du rayon à l'entrée. Ceci posé, chez les corps qui, à l'état cristallisé, ont le pouvoir rotatoire, on peut affirmer que l'ensemble des molécules formant le cristal par leur juxtaposition constitue un milieu dissymétrique; ce pouvoir rotatoire disparaît, en effet, dès que, par la fusion ou la dissolution, on détruit ce mode d'assemblage particulier. On peut admettre que,

(1) Le mot *éther* désigne ici ce milieu imponderable et éminemment subtil, dont les physiciens ont été amenés à concevoir l'universelle existence, et qui remplit aussi bien les espaces interatomiques dans les molécules que les immenses espaces qui séparent les astres.

dans les cristaux dextrogyres, la disposition autour de l'axe principal est *dextrorsum*, et qu'elle est *sinistrorsum* chez les cristaux lévogyres.

2. D'autres corps, au contraire, comme la plupart des matières organiques actives, ne sont point actifs à l'état cristallin, mais exclusivement à l'état liquide, dissous ou gazeux; cette activité tient sans aucun doute à la structure spéciale de la molécule de chacun de ces corps : de telles substances ont le *pouvoir rotatoire moléculaire*. Il est logique d'admettre, avec Pasteur, que le pouvoir rotatoire moléculaire est dû à un arrangement dissymétrique des atomes dans la molécule (1).

Pour ne parler que des corps organiques, les seuls qui nous intéressent ici, nous devons dire qu'on avait cru pendant longtemps que la production des composés à pouvoir rotatoire était corrélative des phénomènes de la vie. C'était là une erreur fondamentale : des expériences décisives ont établi que l'on pouvait préparer de toutes pièces, par le seul jeu des forces chimiques et en partant des éléments, des substances agissant sur la lumière polarisée (JUNGFLEISCH. 1873).

Inverses optiques. Racémiques.

Pasteur a établi les lois suivantes :

1. *Si un corps dévie le plan de polarisation de la lumière polarisée, il existe toujours un isomère de ce corps dont toutes les propriétés sont identiques aux siennes, sauf une, le pouvoir rotatoire, lequel est le même en valeur absolue, mais de signe contraire* (2). Si $+\alpha$ est le pouvoir rotatoire du corps dextrogyre, $-\alpha$ est le pouvoir rotatoire du composé lévogyre; la crème de tartre (tartrate acide de potassium $\text{CO}^2\text{H}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CO}^2\text{K}$) dextrogyre *d* a un pouvoir rotatoire égal à $+22^{\circ},61$, et celui de la crème de tartre lévogyre *l* est $-22^{\circ},61$.

2. *Les deux inverses optiques ont la propriété de s'unir à*

(1) Pour être complet, il convient de dire que certains corps, tels que le sulfate de strychnine, sont actifs à la fois à l'état cristallin, à l'état liquide ou gazeux, et en solution; dans ces cas très rares, cristaux et molécules sont évidemment dissymétriques.

(2) On trouve quelquefois cependant de légères différences dans les caractères des deux inverses optiques, notamment dans les solubilités.

molécules égales pour donner un composé inactif par compensation, qu'on appelle un racémique, les deux pouvoirs rotatoires égaux et de signes contraires s'annulant : $d + l = 0$, c'est-à-dire

$$+ \alpha - \alpha = 0 \text{ (}^1\text{)}.$$

3. *Les corps inactifs par compensation ou racémiques sont dédoublables en leurs composants actifs.* Trois méthodes différentes, dues toutes trois à Pasteur, sont à notre disposition.

La première repose sur l'existence fréquente d'une facette hémihédrique dans les cristaux des corps doués du pouvoir rotatoire moléculaire. On fait, dans des conditions de température et de concentration convenablement choisies, une solution du composé racémique, et on l'ensemence (amorce) avec un cristal hémihédrique de l'un des deux composants, du droit, par exemple : l'isomère droit cristallise; on le sépare, puis c'est l'isomère gauche qui se dépose à son tour.

La deuxième méthode s'applique aux acides et aux bases. L'expérience montre que, si l'on combine deux acides optiquement isomères avec une base active, telle la morphine, la strychnine, la cinchonine, les deux sels obtenus n'ont pas la même solubilité; réciproquement, si l'on combine deux bases optiquement isomères avec un acide actif tel que l'acide tartrique ordinaire, les deux sels obtenus n'ont pas la même solubilité. Veut-on dédoubler l'acide tartrique racémique, on en prépare le sel de cinchonine et on le fait cristalliser; le sel de l'un des deux isomères optiques, moins soluble, cristallise d'abord, puis c'est le sel de l'autre, plus soluble, qui se dépose; de chacun des deux sels on déplace l'acide actif correspondant par un acide minéral fort. La méthode renversée conduirait tout aussi facilement au dédoublement d'une base racémique.

Dans la troisième méthode, on met en œuvre certaines moisissures ou organismes divers, tels que le *penicillium glaucum*,

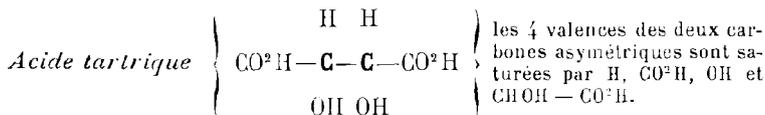
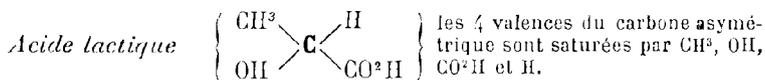
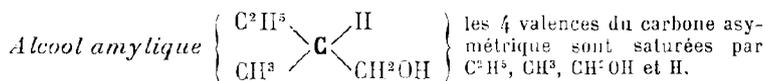
(¹) Les composés racémiques sont tantôt de simples mélanges des deux inverses optiques à proportions égales, tantôt des combinaisons, en général très instables du reste, du corps droit et du corps gauche, molécule à molécule. Dans le premier cas, toutes leurs propriétés, à part le pouvoir rotatoire, qui est nul, sont très sensiblement les mêmes que celles des deux composés actifs; dans le cas contraire, tel celui de l'acide tartrique racémique, certaines propriétés physiques peuvent être très différentes (solubilité, point de fusion, etc.).

Aspergillus niger, les levures, ou certaines bactéries, etc. Ces petits êtres, mis en présence de corps racémiques dans un milieu favorable à leur développement (bouillon de culture), consomment pour les besoins de leur subsistance l'un des deux inverses optiques, et laissent l'autre intact ou le consomment ensuite. C'est ainsi que la levure de bière, en présence de fructose racémique, détruit le composant gauche (sucre de fruits ou lévulose naturel) ⁽¹⁾ et respecte le droit. On voit que la méthode entraîne la perte de l'un des deux isomères.

THÉORIE DU CARBONE ASYMÉTRIQUE.

Ces notions préliminaires étant connues, appelons carbone asymétrique (LE BEL et VAN'T HOFF) tout atome de carbone dont les valences sont saturées par 4 atomes ou radicaux monovalents différents, soit $CR'R''R'''$. Il résulte de l'expérience que :

1° Toute molécule active sur la lumière polarisée contient au moins un carbone asymétrique; exemples :



Ces trois corps, dont les formules de constitution ordinaires sont établies d'une façon absolument certaine, possèdent, les deux premiers chacun un carbone asymétrique, et le troisième deux carbones asymétriques ⁽²⁾.

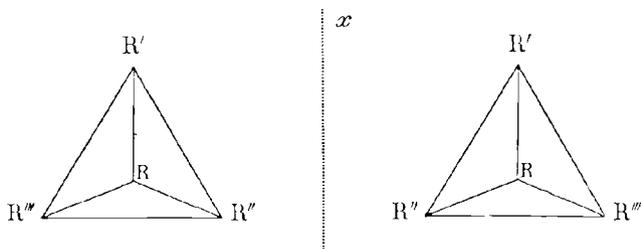
⁽¹⁾ L'inverse optique consommé est précisément celui qui se rencontre dans la nature. C'est là une règle générale : les microorganismes prennent toujours l'isomère qu'ils ont l'habitude de trouver dans les êtres vivants avant de s'attaquer à l'autre. Cette remarque a une haute portée philosophique.

⁽²⁾ Dans nos formules de constitution, quand nous voudrions appeler l'attention sur des atomes de carbone asymétriques, nous les représenterons par la lettre **C** en caractères gras.

2° *Toute molécule sans carbone asymétrique est inactive.*

Ce principe est vérifié par des milliers d'exemples. Étant donnée une substance inactive quelconque dont la formule de structure est entièrement et exactement connue, il n'y a jamais de carbone asymétrique dans cette formule.

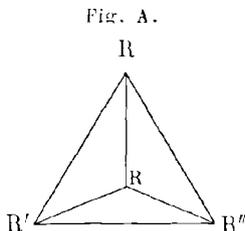
Il s'agit maintenant d'expliquer et de prévoir les deux inverses optiques. Construisons le schéma tétraédrique d'un carbone asymétrique quelconque $CRR'R''$; R et R' occupent forcément 2 sommets: plaçons le tétraèdre de telle sorte que la ligne RR' soit en avant; nous ne pouvons obtenir que les deux schémas ci-dessous non superposables, par suite distincts l'un de l'autre :



Les deux schémas sont symétriques l'un de l'autre par rapport au plan xy ; ils sont l'image l'un de l'autre dans un miroir; l'un est à l'autre ce que la main gauche est à la main droite. L'un des deux schémas, arbitrairement choisi, correspond au corps dextrogyre, l'autre appartient au corps lévogyre.

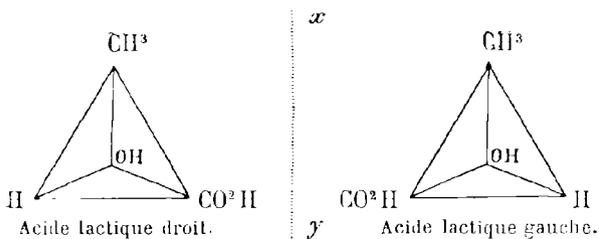
C'est un fait d'expérience que les deux inverses optiques ont toutes leurs propriétés identiques, à l'exception du pouvoir rotatoire, qui est $+ \alpha$ pour l'un et $- \alpha$ pour l'autre. Nos schémas exigent qu'il en soit ainsi : car tout est identique dans les deux figures, sauf le sens dans lequel sont disposés les radicaux autour de l'atome de carbone central; si l'on considère ce sens par rapport à l'une des arêtes RR' , par exemple, il faut, dans le schéma de gauche, aller dans le sens des aiguilles d'une montre, pour rencontrer R'' , et en sens contraire dans le schéma de droite. Les deux figures ne possèdent aucun plan de symétrie; nous sommes en présence de dissymétrie moléculaire, laquelle, comme l'a montré Pasteur *a priori*, doit exister dans tout corps actif. Si les 4 radicaux n'étaient pas différents, si α seulement étaient identiques (*fig. A*), la molécule aurait un plan de

symétrie, celui qui, coupant le milieu de l'arête RR, contient l'arête R'R'', et le pouvoir rotatoire disparaîtrait, de même qu'il



ne peut exister dans un cristal dont la disposition d'ensemble des molécules qui le composent n'est pas dissymétrique.

La théorie du tétraèdre, rapprochée de celle du carbone asymétrique, explique donc et prévoit qu'à *tout corps actif sur la lumière polarisée correspond un isomère à pouvoir rotatoire égal et de signe contraire*. De la sorte, les deux acides lactiques actifs, par exemple, seront représentés comme il suit :



On dit souvent que les deux inverses optiques sont *énantiomorphes* (ἐνανθίος, contraire).

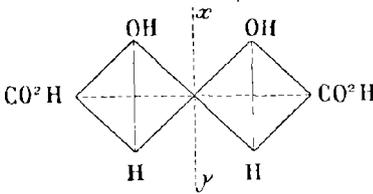
Composés à carbones asymétriques inactifs.

La réciproque des deux théorèmes qui précèdent exigerait que toutes les substances à carbone asymétrique fussent actives. Cette réciproque est souvent vraie, mais il s'en faut de beaucoup qu'elle soit générale.

Les nombreuses exceptions qu'elle présente sont de deux sortes, suivant que le composé correspondant est à un seul ou bien à deux ou plusieurs carbones asymétriques.

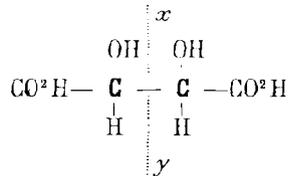
1. On constate toujours que les substances à un seul carbone asymétrique inactives ne sont inactives que par compensation; la preuve, c'est qu'elles sont dédoublables en leurs deux composants inverses optiques: ce sont des *racémiques*. Par exemple, l'acide lactique ordinaire (acide de fermentation) est inactif; mais, à l'aide d'une base active, on peut isoler deux inverses optiques; en les mélangeant à molécules égales, on régénère l'acide de fermentation, qui est, par suite, un racémique.

2. Certains composés inactifs à deux ou plusieurs carbones asymétriques peuvent être également dédoublables; citons la variété racémique de l'acide tartrique $\text{CO}^2\text{H}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CO}^2\text{H}$, dont la solution concentrée du sel ammoniaco-sodique laisse cristalliser successivement, sous l'influence de l'amorce correspondante, le sel droit et le sel gauche.

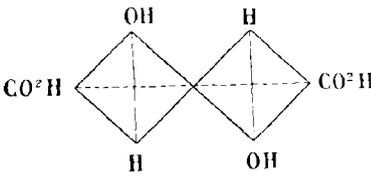


Acide tartrique symétrique
(inactif par nature).

ou, en projection sur un plan
contenant les arêtes OH—H :

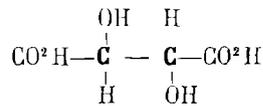


Acide tartrique symétrique
(inactif par nature).



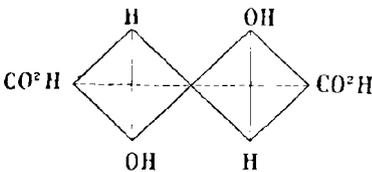
Acide tartrique droit.

ou, en projection sur un plan
contenant les arêtes OH—H :



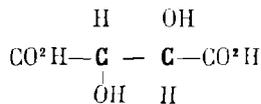
Acide tartrique droit.

x' y'



Acide tartrique gauche.

ou, en projection sur un plan
contenant les arêtes OH—H :



Acide tartrique gauche.

Mais il est d'autres composés inactifs à deux ou plusieurs carbones asymétriques qui se montrent indédoublables; témoin le quatrième acide tartrique, lequel est *inactif par nature*. On peut, effectivement, construire un schéma tétraédrique tel que la molécule ait un plan de symétrie xy ; si, comme on le voit immédiatement, les deux moitiés de la molécule sont symétriques par rapport à un plan, l'action de la lumière polarisée de l'une doit être exactement contre-balancée par celle de l'autre: le corps doit donc être inactif. Au contraire, les schémas des corps droit et gauche sont, à la vérité, symétriques l'un de l'autre par rapport au plan $x'y'$; mais aucune des deux molécules ne possède de plan de symétrie dans son intérieur, et elles doivent être actives.

STÉRÉOCHIMIE DE L'AZOTE, DU SOUFRE, ETC.

On connaît des cas d'isomérisie de composés azotés qu'on ne peut expliquer que par la stéréochimie. Certains rappellent l'isomérisie des composés éthyléniques (p. 53), d'autres relèvent de l'isomérisie optique.

Il résulte des travaux de Le Bel et de quelques autres savants que les corps possédant 1 atome d'azote pentavalent saturé par 5 radicaux différents, c'est-à-dire 1 atome d'azote asymétrique, sont susceptibles d'exister sous deux formes optiquement inverses. Il en est de même des composés sulfurés et stanniques dans lesquels existe 1 atome de soufre ou d'étain tétravalent et asymétrique. Il semble donc qu'on puisse généraliser et dire :

Pour qu'un corps possède le pouvoir rotatoire, il faut et il suffit que sa molécule ne possède pas de plan de symétrie.



CHAPITRE II.

CARBURES D'HYDROGÈNE.

Nous avons montré (p. 31) que certains hydrocarbures, dits *acycliques*, étaient à chaîne ouverte, tandis que d'autres, dits *cycliques*, étaient à chaîne fermée.

I. — HYDROCARBURES ACYCLIQUES.

Parmi les composés auxquels les carbures acycliques peuvent conduire, par substitution ou par addition, se trouve le groupe très important des corps gras naturels, tels que la stéarine, l'oléine et la palmitine; c'est de là que vient le nom de *série grasse* par lequel on désigne souvent les carbures acycliques et l'ensemble de leurs dérivés.

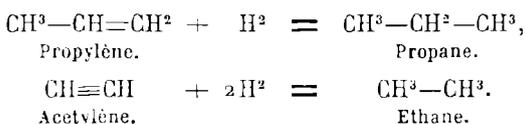
Les carbures acycliques comprennent les carbures forméniques $C^n H^{2n+2}$, les carbures éthyléniques $C^n H^{2n}$, et les carbures acétyléniques $C^n H^{2n-2}$.

A. — HYDROCARBURES FORMÉNIQUES $C^n H^{2n+2}$.

On les appelle aussi *hydrocarbures limites* ou *saturés* (p. 24), ou encore *paraffines*, à cause de leur grande stabilité (*parum*, peu; *affinis*). Le premier terme est le gaz des marais (formène ou méthane), qui fut découvert par Volta en 1778.

Ils sont abondamment répandus dans la nature : le pétrole d'Amérique, notamment, renferme une longue série d'homologues (PELOUZE et CAHOURS). Ils prennent naissance toutes les fois que l'on soumet à l'action de la chaleur rouge (pyrogénéation) des matières organiques riches en hydrogène.

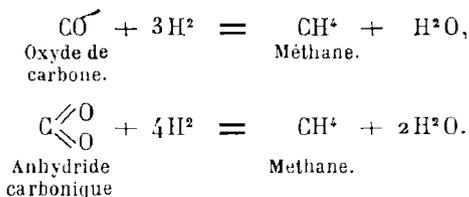
3° En présence du nickel très divisé, tel qu'on l'obtient en le réduisant de son oxyde par l'hydrogène, les carbures éthyléniques et acétyléniques fixent très aisément l'hydrogène, à chaud, en se transformant en carbures saturés correspondants (SABATIER et SENDERENS, 1897); exemples :



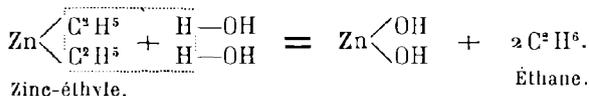
Le nickel se retrouve toujours intact à la fin de l'expérience, et son curieux pouvoir *catalytique*, qui en fait une sorte de *ferment minéral*, dure pour ainsi dire indéfiniment. Il est vraisemblable que le métal forme tout d'abord avec l'hydrogène un hydrure instable, lequel se détruit aussitôt en régénérant le métal et en fournissant de l'hydrogène naissant très actif; le métal s'unit de nouveau à l'hydrogène, l'hydrure recommence son action, et ainsi de suite.

Au lieu de nickel, on peut employer, également sous la forme très divisée, le cobalt, le fer ou le cuivre. Mais le nickel est de beaucoup le plus actif; les autres métaux sont rangés par ordre d'activité décroissante.

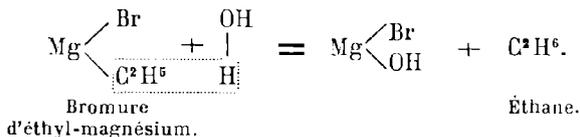
Cette méthode d'hydrogénation par *catalyse* est aussi remarquable par son caractère général que par sa simplicité. Outre les liaisons doubles ou triples entre carbone et carbone (liaisons éthyléniques et acétyléniques), elle permet aussi d'attaquer et de saturer des liaisons doubles ou triples entre le carbone et d'autres éléments; nous en verrons par la suite de fréquents exemples. Bornons-nous à mentionner, pour le moment, l'hydrogénation complète, au moyen du nickel, de l'oxyde de carbone CO et de l'anhydride carbonique CO², qui sont très aisément transformés en méthane CH⁴ (lequel est l'hydrocarbure saturé correspondant), avec élimination d'eau (SABATIER et SENDERENS, 1902) :



4° a. Les composés organo-métalliques du zinc, qu'on prépare en faisant réagir les iodures alcooliques sur le couple zinc-cuivre, et qui répondent à la formule générale $Zn \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$ (1), fournissent les hydrocarbures correspondants quand on les traite par l'eau (FRANKLAND, 1849) :



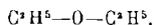
b. En faisant agir les chlorures, bromures ou iodures alcooliques sur le magnésium en présence d'éther absolu (2), on obtient une série de composés tels que $Mg \begin{smallmatrix} \text{I} \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$, $Mg \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$, $Mg \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{C}^6\text{H}_{13} \end{smallmatrix}$, qui restent, en général, en solution dans l'éther (GRIGNARD, 1901). Ces *composés organo-halogéno-magnésiens* réagissent avec une grande netteté, comme nous le verrons dans la suite, sur une multitude de corps possédant les fonctions les plus variées. Le contact de l'eau les décompose immédiatement, avec mise en liberté de l'hydrocarbure correspondant au résidu alcoolique (TISSIER et GRIGNARD). Si donc on traite par l'eau un composé organo-halogéno-magnésien dont le résidu organique soit un résidu de carbure forménique, on donnera naissance au carbure forménique; exemple :



Propriétés. — On trouve, parmi les carbures saturés, des gaz, des liquides légers ou des solides, suivant la grandeur de leur poids moléculaire (voir les Tableaux p. 27 et 41). Ils sont insolubles dans l'eau, miscibles entre eux, et, d'une manière géné-

(1) R désigne un résidu de carbure saturé monovalent.

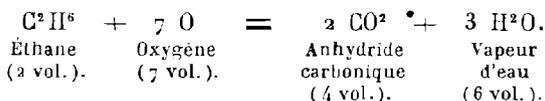
(2) Nous désignons, sous le terme *éther absolu*, de l'oxyde d'éthyle



improprement appelé *éther sulfurique* (voir p. 128), qui a été entièrement privé de l'eau et de l'alcool que le produit commercial renferme toujours.

rale, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène et la plupart des liquides combustibles.

Ils sont éminemment inflammables et brûlent à l'air avec une flamme d'autant plus éclairante que leur molécule est plus carbonée; les produits de leur combustion complète sont la vapeur d'eau et l'anhydride carbonique; exemple :

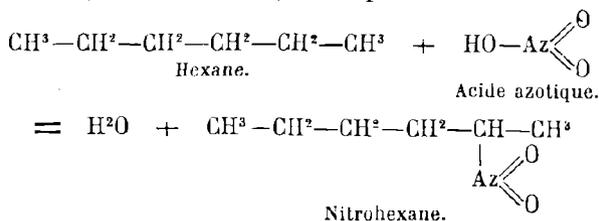


Au point de vue chimique, leur caractère dominant est une grande stabilité; leur nom même de carbures saturés rappelle qu'ils sont incapables de fournir des produits d'addition; le terme de *paraffines* qui leur est aussi réservé signifie qu'ils sont très peu aptes à réagir. L'acide sulfurique concentré les laisse intacts; l'acide sulfurique fumant en attaque quelques-uns, mais très difficilement. Le fluor, dont l'action est extrêmement violente (MOISSAN), le chlore, le brome, et même, quoique beaucoup plus difficilement, l'acide azotique, sont pour ainsi dire seuls à agir sur les carbures saturés.

Il est à remarquer que les carbones secondaires sont en général attaqués par l'halogène de préférence aux carbones primaires, et les tertiaires de préférence aux secondaires. Ainsi, sous l'action du chlore, le propane $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CH}^3$ donne surtout le composé $\text{CH}^3\text{—CHCl—CH}^3$, de même que le méthyl-2.butane fournit aisément le dérivé chloré $\text{CH}^3\text{—CCl—CH}^3$.



L'acide azotique, concentré ou étendu, à chaud ou à froid, suivant les cas, agit en substituant le résidu monovalent AzO^2 à 1 atome d'hydrogène, lequel forme de l'eau avec l'oxydryle de l'acide; le nouveau composé obtenu est un dérivé *nitré* (KONOVALOFF, MARKOWNIKOFF); exemple :



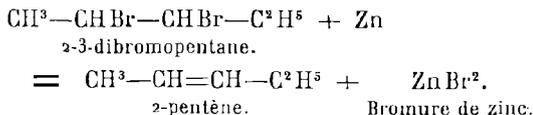
Ici encore ce sont les carbones tertiaires et secondaires qui se *nitrent* de préférence.

B. — HYDROCARBURES ÉTHYLÉNIQUES $C^n H^{2n}$.

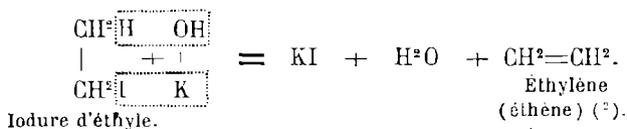
Les carbures éthyléniques ont pour groupement fonctionnel $>C=C<$ (p. 44). Le plus simple est l'éthylène $CH^2=CH^2$, qui fut découvert en 1795 par quatre chimistes hollandais : DEIMANN, VAN TROOSTWYCK, BONDT et LAUWERENBURGH.

Ils sont très rares dans la nature; on en trouve de petites quantités dans le pétrole du Caucase. En général, on les rencontre dans les produits des réactions pyrogénées.

Modes d'obtention. — 1° Tout carbure saturé bihalogéné $C^n H^{2n} X^2$ dont les 2 atomes halogènes sont fixés à 2 atomes de carbone voisins (1) peut les perdre quand on fait réagir sur lui, dans des conditions déterminées, le sodium, le zinc ou un autre métal approprié, en donnant un carbure éthylénique; exemple :



2° Une méthode également générale consiste à soustraire les éléments de l'hydracide (HI, HBr, HCl) aux carbures halogénés saturés, en les chauffant avec de la potasse alcoolique (potasse dissoute dans l'alcool); exemple :



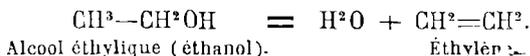
(1) Exceptionnellement le composé CH^3-CHBr^2 ou bromure d'éthylidene conduit, comme son isomère le bromure d'éthylène CH^2Br-CH^2Br , à l'éthylène $CH^2=CH^2$ (p. 28).

(2) Il se fait en même temps, d'ailleurs, par substitution de l'oxydride de la potasse KOH à l'atome halogène, une petite quantité de l'alcool correspondant (CH^2-CH^2OH dans l'exemple choisi), lequel se forme presque seul, au contraire, quand on emploie la potasse en solution aqueuse.

HYDROCARBURES ACYCLIQUES.

On observe toujours, dans ces réactions, que l'iode s'élimine plus facilement que le brome, et le brome que le chlore.

3° Le mode de préparation le plus pratique, en général, des carbures éthyléniques, consiste à chauffer l'alcool correspondant avec de l'acide sulfurique ou du chlorure de zinc, qui lui enlèvent les éléments de l'eau. L'alcool éthylique donne ainsi l'éthylène (LES QUATRE CHIMISTES HOLLANDAIS) :

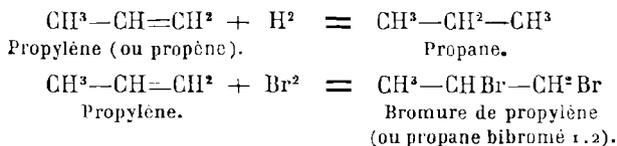


De même l'alcool propylique $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CH}^2\text{OH}$ et son isomère l'alcool isopropylique $\text{CH}^3\text{—CHOH—CH}^3$ conduisent l'un et l'autre au propylène $\text{CH}^3\text{—CH}=\text{CH}^2$.

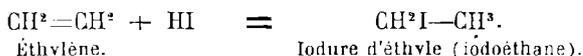
Propriétés. — Les propriétés physiques des carbures éthyléniques sont analogues à celles des carbures forméniques. Comme ces derniers, ils sont très inflammables (*voir* quelques exemples d'isomères, p. 29).

Leurs propriétés chimiques sont, au contraire, essentiellement différentes : les carbures éthyléniques sont des corps très sensibles aux divers agents de réaction.

1. Ils sont capables de fixer directement 2 atomes d'hydrogène ou d'élément halogène pour donner, soit le carbure saturé correspondant, soit le dérivé dihalogéné de ce même carbure (p. 28); exemples :



2. Les hydracides peuvent également s'unir, par addition pure et simple, aux carbures éthyléniques, et fournir ainsi des dérivés monohalogénés de carbures saturés (BERTHELOT); exemple :



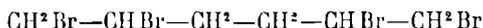
L'élément halogène tend en général à se fixer sur le carbone

HYDROCARBURES ACYCLIQUES.

Beaucoup de carbures éthyléniques sont susceptibles, soit spontanément, soit sous l'influence de petites quantités d'acide sulfurique, de chlorure de zinc ou de certains autres réactifs, de se polymériser, par condensation de deux ou plusieurs molécules en une seule; en général, les polymères ainsi formés sont eux-mêmes des carbures éthyléniques. Parfois, ils peuvent se dépolymériser sous l'action de la chaleur et retourner ainsi au type simple initial.

Carbures à plusieurs fonctions éthyléniques.

Lorsqu'on fait réagir le sodium sur le composé $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CH}^2\text{I}$ connu sous le nom d'*iodure d'allyle*, il se forme de l'iodure de sodium, et deux résidus monovalents $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CH}^2-$ se soudent en donnant le diallyle $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}=\text{CH}^2$ ou hexadiène 1.5 (BERTHELOT et DE LUCA). Ce composé donne deux fois les réactions des carbures éthyléniques : il peut fixer notamment 4 atomes de brome; le tétrabromure ainsi obtenu



est un composé solide, à odeur camphrée, fondant à 63°.

On connaît d'autres carbures diéthyléniques; ils répondent tous à la formule brute $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}$, qui en fait des isomères des carbures acétyléniques. Il existe même des composés possédant 3, 4, ..., n fois la fonction éthylénique.

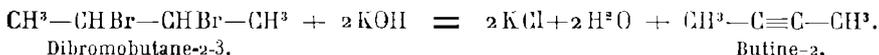
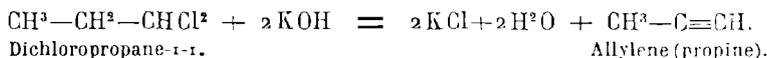
C. — HYDROCARBURES ACÉTYLÉNIQUES $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}$.

Les carbures acétyléniques (*voir* p. 29) ont pour groupement fonctionnel $-\text{C}\equiv\text{C}-$. Le premier terme est l'acétylène $\text{HC}\equiv\text{CH}$; il fut entrevu par Davy en 1836. Plus tard, en 1863, dans une expérience célèbre, Berthelot le forma par union directe des éléments, en faisant jaillir l'étincelle électrique entre deux cônes de charbon dans une atmosphère d'hydrogène.

Comme les carbures forméniques et éthyléniques, les carbures acétyléniques se forment dans la plupart des réactions pyrogénées, et l'on observe qu'il y a toujours prédominance de

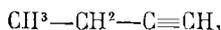
l'acétylène. Ils sont très rares dans la nature; on les a signalés en faible proportion dans les pétroles du Caucase.

Modes d'obtention. — Les carbures saturés dihalogénés $C^nH^{2n}X^2$, dont les 2 atomes d'halogène sont fixés soit sur le même carbone, soit sur 2 atomes de carbone voisins, peuvent perdre, sous l'action de la potasse alcoolique, les éléments de 2 molécules d'hydracide, en fournissant des carbures acétyléniques. A l'exemple de l'acétylène déjà connu (p. 29), ajoutons les suivants :



1. On voit que, dans le second exemple choisi, l'élimination d'hydracide peut se faire de deux autres façons différentes : en fait, en même temps que le butine-2, deux carbures diéthyléniques isomériques prennent naissance, le butadiène-1-3 $\text{CH}^2=\text{CH—CH}=\text{CH}^2$ et le butadiène-1-2 $\text{CH}^3\text{—CH}=\text{C}=\text{CH}^2$. Ce dernier carbure, où les deux fonctions éthyléniques sont côte à côte, est un *carbure allénique*, du nom du plus simple, l'allène ou propadiène $\text{CH}^2=\text{C}=\text{CH}^2$.

2. Lorsque, dans le carbure saturé dihalogéné dont on part, les 2 atomes halogènes sont fixés sur l'avant-dernier carbone de la chaîne, l'élimination des deux molécules d'hydracide peut également se faire de trois façons différentes, et l'on obtient effectivement un mélange de trois carbures isomériques. Ainsi le dichloro-2-2-butane $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CCl}^2\text{—CH}^3$ fournit à la fois le butine-1



le butine-2



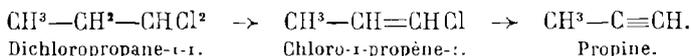
et le butadiène-1-2, qui est un carbure allénique



Ces diverses réactions, d'ailleurs, présentent toutes deux phases, qui correspondent à l'élimination d'une première, puis d'une seconde molécule d'hydracide, chaque molécule d'hydra-

HYDROCARBURES ACYCLIQUES.

cide éliminée provenant de la soustraction de 1 atome d'hydrogène à l'un des 2 atomes de carbone intéressés, et de 1 atome d'halogène à l'autre atome de carbone; exemple :

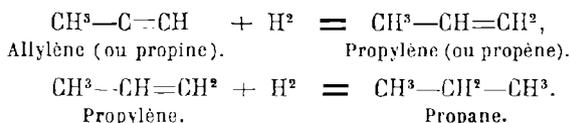


La méthode est tout à fait générale; à l'exception de l'acétylène, qu'on peut obtenir par une méthode beaucoup plus avantageuse (1), elle sert à préparer tous les carbures acétyléniques.

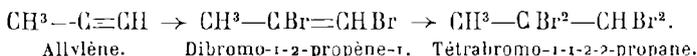
Propriétés. — Les propriétés physiques des carbures acétyléniques sont analogues à celles des carbures saturés et éthyléniques; ils sont très facilement inflammables (*voir* quelques exemples d'isomères, p. 30). Leur odeur est toutefois spéciale; en général, elle est plus ou moins alliécée.

Leurs propriétés chimiques les éloignent des carbures saturés pour les rapprocher des carbures éthyléniques, et ils possèdent vis-à-vis des réactifs une sensibilité encore plus grande que ces derniers.

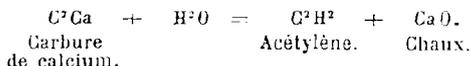
1. Ils fixent directement 4 atomes d'hydrogène en donnant naissance successivement aux carbures éthyléniques C^nH^{2n} et aux carbures saturés $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$; exemples :



De même, en s'unissant directement à 2 et à 4 atomes d'halogène, ils fournissent successivement des carbures éthyléniques dihalogénés $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}\text{X}^2$ et des carbures saturés tétrahalogénés $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}\text{X}^4$; exemple :

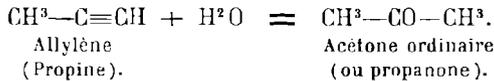


(1) On prépare ce gaz en grand, pour l'éclairage, en décomposant par l'eau le carbure de calcium (MOISSAN)

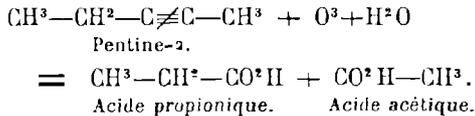


2. Pareillement encore, les carbures acétyléniques peuvent fixer 2 HCl, 2 HBr, 2 HI.

3. Ils possèdent même la curieuse propriété, quand on les chauffe avec de l'eau vers 300°, d'en fixer directement 1 molécule pour donner des acétones (DESGREZ; voir aussi p. 160); exemple :



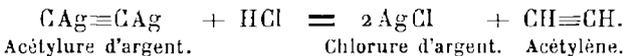
4. En général, les carbures acétyléniques résistent peu aux agents d'oxydation : la chaîne se scinde à l'endroit de la triple liaison, qui est le point vulnérable de la molécule, et l'on obtient, comme dans le cas des carbures éthyléniques, 2 acides; exemple :



Leur tendance à la polymérisation est très grande; comme dans le cas de l'acétylène (p. 32), les polymères obtenus sont le plus souvent des carbures benzéniques.

Carbures acétyléniques vrais et carbures acétyléniques bisubstitués.

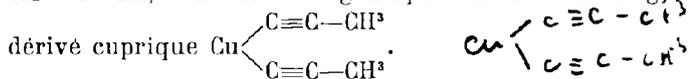
1. L'acétylène $\text{CH}\equiv\text{CH}$ donne avec le chlorure cuivreux ammoniacal un précipité rouge caractéristique, et avec le nitrate d'argent ammoniacal un précipité blanc. Dans ces précipités, l'hydrogène de l'acétylène a été remplacé par des valences métalliques; sous l'action des acides étendus, qui s'emparent du métal, ils régénèrent l'acétylène (BERTHELOT, 1866); exemple :



Certains carbures acétyléniques fournissent, quand on les traite par les mêmes réactifs, des précipités analogues (les cuivreux sont jaunes, les argentiques sont blancs) : ils ont donc 1 atome d'hydrogène substituable par des valences métalliques.

HYDROCARBURES ACYCLIQUES.

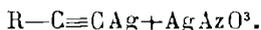
Leur formule générale est $R-C\equiv CH$, R désignant un résidu de carbure saturé monovalent; ce sont des *carbures acétyléniques vrais*; l'allylène, qui est un de ces carbures, a pour formule $CH^3-C\equiv CH$, son dérivé argentique est $CH^3-C\equiv CAg$, et son



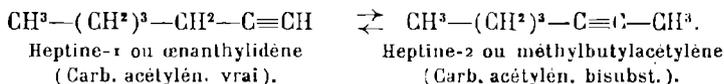
D'autres demeurent intacts sous l'action des mêmes réactifs : ils n'ont donc pas d'hydrogène remplaçable; ce sont les *carbures acétyléniques bisubstitués* $R-C\equiv C-R'$; le diméthylacétylène $CH^3-C\equiv C-CH^3$ est un de ces carbures.

On peut ainsi distinguer immédiatement et même séparer les uns des autres les carbures des deux sortes; les précipités métalliques, isolés par filtration et traités par l'acide chlorhydrique étendu, régénéreront immédiatement les carbures acétyléniques vrais.

Le réactif le plus sensible des carbures acétyléniques vrais est le nitrate d'argent en solution alcoolique (BÉHAL); les précipités qu'il forme sont blancs et répondent à la formule générale



Il est possible de transformer les carbures acétyléniques *vrais* en carbures acétyléniques *bisubstitués*, et réciproquement : d'une part, les premiers, chauffés vers 150° avec de la potasse alcoolique, donnent les carbures bisubstitués; et ceux-ci, d'autre part, chauffés avec du sodium, régénèrent les carbures acétyléniques vrais (FAVORSKY); exemple :



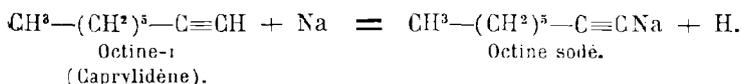
Ce sont là deux exemples typiques d'*isomérisation* (on dit souvent aussi *transposition moléculaire*, ou encore *migration moléculaire*).

DÉRIVÉS SODÉS.

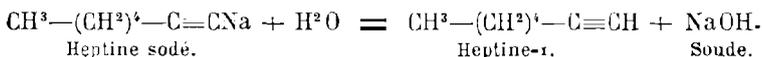
Les métaux alcalins attaquent en général à froid les carbures acétyléniques vrais (1), en se substituant à l'atome d'hydrogène

(1) L'acétylène est attaqué à chaud; il y a formation successive de $CNa-CH$ et de $CNa=CNa$.

remplaçable; exemple :



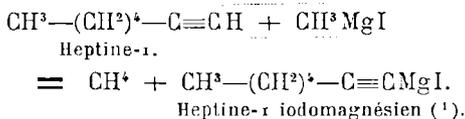
Les dérivés sodés obtenus sont des corps extrêmement actifs : c'est ainsi notamment qu'ils réagissent instantanément sur l'eau en régénérant le carbure, avec mise en liberté d'alcali; exemple :



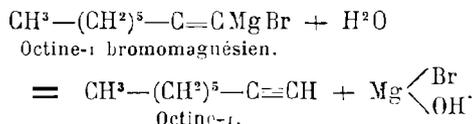
Dérivés halogéno-magnésiens.

Les carbures acétyléniques *vrais* réagissent sur les composés organohalogénomagnésiens avec mise en liberté du carbure correspondant au résidu organique du composé magnésien, et substitution du résidu monovalent halogéné MgX à l'hydrogène du groupe C≡CH (JORSITCH).

Si l'on chauffe, par exemple, la solution étherée d'iodure de méthylmagnésium avec de l'heptine-1, on observe un dégagement régulier de méthane d'après l'équation suivante :



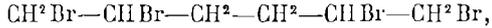
Ces carbures acétyléniques halogénomagnésiens sont des corps très actifs, au même titre que les dérivés sodés, qu'ils peuvent remplacer dans la plupart des réactions; l'eau, notamment, les décompose instantanément, avec régénération du carbure acétylénique initial: exemple :



(¹) L'acétylène fournit des dérivés dihalogénomagnésiens, tel le composé BrMgC≡CMgBr.

Hydrocarbures à plusieurs fonctions acétyléniques.

En enlevant par la potasse alcoolique 2 HBr au tétrabromure de diallyle



on obtient le dipropargyle $\text{CH}=\text{C}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{C}\equiv\text{CH}$ (HENRY), carbure 2 fois acétylénique vrai, capable de fixer 8 atomes de brome, et qui se trouve être un isomère du benzène C^6H^6 . On a préparé quelques autres corps analogues.

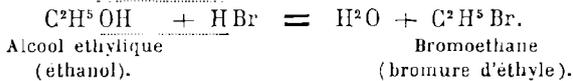
D. — DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DES HYDROCARBURES ACYCLIQUES.

I. — HYDROCARBURES FORMÉNIQUES HALOGÉNÉS.

MODES D'OBTENTION. — 1° *Par substitution directe.* — En général, le chlore et le brome se substituent directement à l'hydrogène des carbures forméniques (voir p. 25 et p. 67). Très énergique avec les premiers termes, la réaction le devient de moins en moins à mesure qu'on monte dans la série; elle est facilitée par la chaleur, la lumière solaire ou la présence de certains corps, tels que l'iode, lequel se convertit transitoirement en trichlorure d'iode ICl_3 ultérieurement dédoublable en protochlorure ICl et chlore naissant. L'iode n'attaque pas les carbures saturés, et c'est par voie indirecte que l'on prépare les dérivés iodés (voir p. 79).

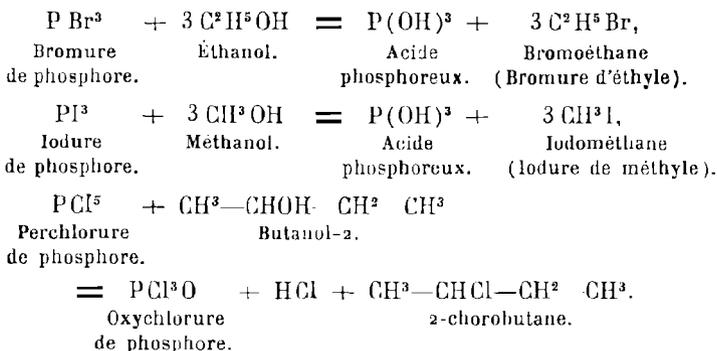
2° *En partant des carbures non saturés.* — On fixe directement sur les carbures éthyléniques Cl^2 , Br^2 , BrCl , I^2 ou HCl , HBr , HI ; et sur les carbures acétyléniques 2Cl^2 , 2Br^2 , 2I^2 ou 2HCl , 2HBr , 2HI (voir p. 28, 30, 69, 70 et 73).

3° *En partant des alcools.* — En faisant réagir les hydracides sur les alcools $\text{R}-\text{OH}$, on remplace l'oxyhydryle par 1 atome d'élément halogène, avec élimination d'eau; exemple :



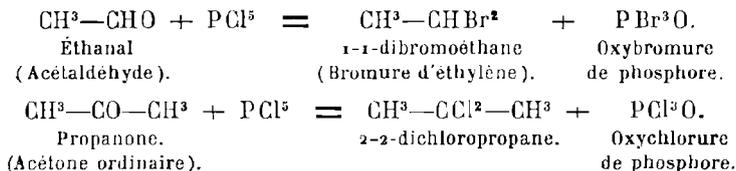
La substitution de l'halogène à l'oxyhydryle se réalise plus

aisément en traitant les alcools par les composés halogénés du phosphore, dont l'action sur les alcools rappelle de tous points celle qu'ils exercent sur l'eau; exemples :



Les réactions peuvent être répétées autant de fois qu'il y a de fonctions alcool dans la molécule : ainsi, quand on fait réagir un excès de perchlorure de phosphore sur le composé trois fois alcoolique qu'est la glycérine $\text{CH}^2\text{OH—CHOH—CH}^2\text{OH}$, on obtient le trichloropropane-1-2-3 $\text{CH}^2\text{Cl—CHCl—CH}^2\text{Cl}$.

4° *En partant des aldéhydes ou des acétones.* — Lorsqu'on traite les aldéhydes ou les acétones par le perchlorure ou le perbromure de phosphore, on substitue à l'atome d'oxygène 2 atomes d'halogène; exemples :



C'est là un procédé général et très régulier de préparation des dérivés dihalogénés où les 2 atomes halogènes sont fixés sur le même atome de carbone.

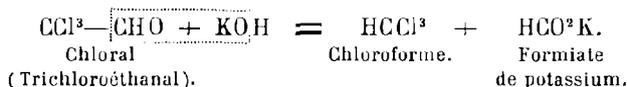
5° *En substituant un halogène à un autre dans un carbure halogéné.* — On peut obtenir des dérivés chlorés en traitant par le chlore les composés bromés ou iodés, et des dérivés bromés en faisant réagir le brome sur les dérivés iodés; l'halogène le plus fort déplace ainsi le plus faible; le bromure de méthylène

CH^2Br^2 , par exemple, prend naissance dans l'action directe du brome sur l'iodure CH^2I^2 . On peut aussi remplacer le brome ou l'iode par le chlore au moyen du sublimé corrosif HgCl^2 , lequel fait la double décomposition; le bromure d'éthylène (1-2-dibromoéthane) $\text{CH}^2\text{Br}-\text{CH}^2\text{Br}$ fournit ainsi le chlorobromure $\text{CH}^2\text{Br}-\text{CH}^2\text{Cl}$.

Réciproquement, on peut remplacer le chlore ou le brome par l'iode au moyen de l'iodure de potassium, ou mieux de l'iodure d'aluminium Al^2I^6 (GUSTAVSON), lequel fait facilement, et souvent avec une très grande énergie, la double décomposition; le tétrachlorure CCl^4 conduit ainsi à l'iodure CI^4 .

Quant aux dérivés fluorés, ils s'obtiennent régulièrement par double décomposition entre le fluorure d'argent et les dérivés chlorés, bromés ou iodés (MOISSAN, CHARRIÉ) (1).

6° *Par des procédés spéciaux.* — Certains dérivés ne peuvent être préparés d'une façon pratique que par des procédés très particuliers. Ainsi le chloroforme CHCl^3 , cet anesthésique général qui fut découvert simultanément par Liebig et Soubeyran en 1831, prend bien naissance, ainsi que les trois autres dérivés de substitution, dans l'action du chlore sur le formène CH^4 (DUMAS); mais, dans l'industrie, où cette réaction ne saurait être appliquée, on décompose le chloral ou aldéhyde acétique trichloré par un alcali (LIEBIG) :



La préparation du bromoforme CHBr^3 et celle de l'iodoforme CHI^3 (découvert par Sérullas en 1832) sont basées sur des réactions du même ordre.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Les caractères physiques des carbures halogénés sont en rapport intime avec la nature et la proportion de l'élément halogène qu'ils renferment. Quelques dérivés, tel le chlorure de méthyle CH^3Cl , sont gazeux à la température ordinaire; ceux dont le poids moléculaire est élevé, comme C^2Cl^6 et Cl^4 , sont solides; les dérivés intermédiaires sont liquides.

(1) Le tétrafluorure CFI^4 est un gaz qui se forme, en outre, dans l'attaque directe du carbone très divisé par le fluor (MOISSAN).

Un dérivé iodé bout toujours plus haut que le dérivé bromé correspondant, lequel à son tour bout plus haut que le dérivé chloré; ainsi le chlorure d'éthyle C^2H^5Cl bout à 12° , le bromure C^2H^5Br à 39° , l'iodure C^2H^5I à 72° .

De même, à l'état liquide, un composé iodé est toujours plus dense que le dérivé bromé correspondant, qui l'est à son tour plus que le dérivé chloré. Presque toujours supérieure à celle de l'eau, la densité croît d'ailleurs avec la teneur en halogène; à mesure qu'on s'élève dans les séries homologues, l'influence de l'élément halogène diminue, celle du carbure tend à prédominer, les composés se rapprochent de plus en plus des carbures, et la densité peut devenir, comme chez ces derniers, inférieure à celle de l'eau.

Les carbures saturés halogénés sont peu solubles ou insolubles dans l'eau, et solubles au contraire dans les solvants organiques. Leur odeur est en général suave et éthérée. Quelques-uns, comme le chloroforme et le bromure d'éthyle, jouissent de propriétés physiologiques intéressantes.

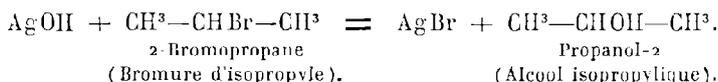
— Dans tous ces composés, l'halogène est plus ou moins complètement dissimulé vis-à-vis de ses réactifs ordinaires. Les plus stables sont les dérivés chlorés, puis viennent les dérivés bromés et iodés. Le chloroforme $CHCl^3$ n'est pas attaqué par le nitrate d'argent en solution alcoolique, le bromure d'éthyle C^2H^5Br l'est à chaud, et l'iodure de méthyle CH^3I à froid. Nous savons pourtant déjà que les carbures halogénés se prêtent à des réactions variées, donnant naissance à des corps nouveaux : alcools, amines (*voir* p. 39 et 40), carbures non-saturés (*voir* p. 68 et 72, etc.). Mais ce n'est pas tout : ils peuvent donner naissance, par des traitements appropriés, à une multitude d'autres substances (aldéhydes, acétones, nitriles, etc.) et leur importance est capitale en Chimie organique.

Montrons le mécanisme général des réactions conduisant aux principales fonctions oxygénées (alcools, aldéhydes, acétones, acides).

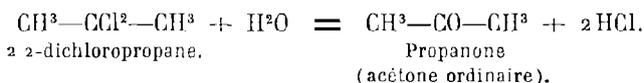
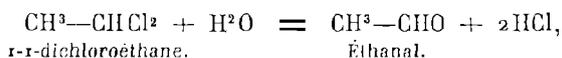
Tout carbure halogéné saturé peut perdre l'élément halogène plus ou moins facilement quand on le chauffe avec de l'eau, ou avec des lessives alcalines, ou avec certains hydrates métalliques, tels que l'hydrate de plomb $Pb(OH)^2$ et l'hydrate d'argent $AgOH$. L'halogène s'élimine à l'état d'hydracide quand l'eau agit seule, et à l'état de sel alcalin ou métallique quand les hy-

drates alcalins ou métalliques sont mis en œuvre. On peut considérer trois cas principaux :

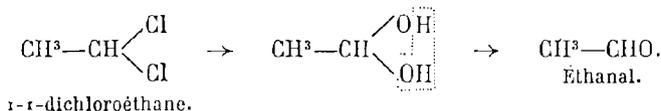
1° Lorsque le même atome de carbone ne porte qu'un seul atome halogène, celui-ci est simplement remplacé par l'oxyhydryle, et l'on obtient l'alcool correspondant; exemple :



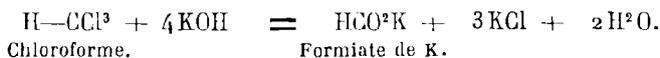
2° Si le même atome de carbone porte 2 atomes d'halogène, 1 atome d'oxygène prend leur place et l'on obtient un aldéhyde ou une acétone; exemples :



En réalité, la réaction se passe en deux phases : tout d'abord, les 2 atomes halogènes sont remplacés chacun par un oxyhydryle, avec production d'un composé dihydroxylé instable, et celui-ci perd ensuite 1 molécule d'eau; exemple :



3° Quand 3 atomes d'halogène sont fixés sur le même atome de carbone, l'un d'eux est remplacé par l'oxyhydryle et les deux autres par 1 atome d'oxygène, en sorte que le nouveau groupement est un groupement fonctionnel acide $\text{—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$; c'est ainsi que le chloroforme, traité par une solution alcoolique de potasse, est vivement attaqué, avec production du sel alcalin de l'acide formique :

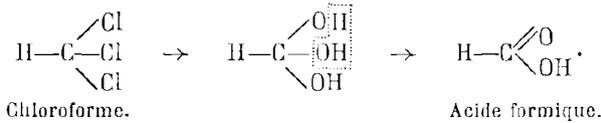


Ici encore deux phases distinctes caractérisent la réaction :

M.

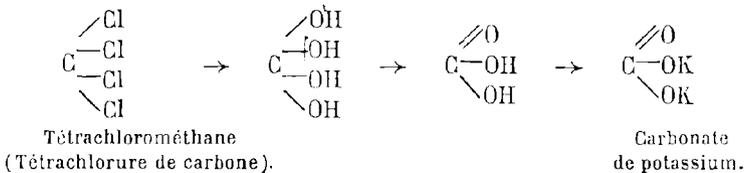
6

en premier lieu, les 3 atomes halogènes sont remplacés par 3 oxydrides; puis, le composé trihydroxylé instable ainsi formé perd aussitôt 1 molécule d'eau :



Il est clair, d'ailleurs, que chacun des trois genres de réaction que nous venons de décrire peut être répété autant de fois que le comporte la répartition des atomes halogènes dans la molécule. Quand on chauffe, par exemple, le trichloropropane-1-2-3, $\text{CH}^2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}^2\text{Cl}$ avec de l'eau à 160° , il y a élimination de 3 HCl, et formation synthétique de glycérine, corps trois fois alcool $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}^2\text{OH}$. De même, l'éthane perchloré $\text{CCl}^3-\text{CCl}^3$, traité par la potasse alcoolique, fournit le sel dipotassique d'un acide bibasique, l'acide oxalique $\text{CO}^2\text{H}-\text{CO}^2\text{H}$.

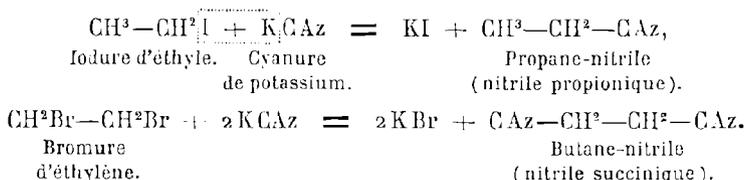
Pour être complet, nous ajouterons que, lorsque 4 atomes halogènes sont fixés à un seul atome de carbone (cas des dérivés tétrahalogénés du formène), l'action de la potasse alcoolique leur substitue 2 atomes d'oxygène, avec formation d'anhydride carbonique CO^2 ou plutôt du sel dipotassique de l'acide carbonique CO^2K^2 . Le mécanisme est analogue à celui des cas précédents; les 4 atomes halogènes sont d'abord remplacés par 4 oxydrides, le composé tétrahydroxylé formé perd aussitôt H^2O , et l'on obtient du carbonate de potassium :



Rappelons, entre autres propriétés intéressantes déjà mentionnées des carbures halogénés, leur action sur le magnésium, qui donne naissance aux composés organo-halogéno-magnésiens de Grignard, substances précieuses pour la synthèse organique (voir p. 66).

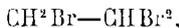
Enfin, avant de quitter ce sujet, nous devons signaler une

autre réaction importante des carbures halogénés. Ils réagissent sur le cyanure de potassium KCAz en donnant des nitriles; exemples :



II. — HYDROCARBURES NON-SATURÉS HALOGÉNÉS.

Les dérivés halogénés des carbures non-saturés sont peu connus. Ceux où l'halogène intéresse la double ou la triple liaison peuvent être formés par soustraction partielle d'hydracide aux dérivés di- ou polyhalogénés saturés; par exemple, quand on traite par la potasse alcoolique le tribromoéthane 1.2.2



on obtient successivement le dibromoéthylène 2.2. $\text{CH}^2=\text{CBr}^2$ et le bromoacétylène $\text{CH}=\text{CBr}$. On peut encore fixer 1 molécule d'hydracide sur des carbures acétyléniques : l'acétylène $\text{CH}=\text{CH}$ conduit ainsi, par exemple, à l'éthylène monoiodé $\text{CH}^2=\text{CHI}$.

Lorsque l'halogène n'intéresse pas la double ou la triple liaison, on emploie l'un des procédés détournés applicables à l'obtention des carbures saturés halogénés; c'est ainsi qu'au moyen de l'acide bromhydrique on remplace, dans l'alcool allylique $\text{CH}^2=\text{CH—CH}^2\text{OH}$, l'oxydyle par 1 atome de brome (formation de bromure d'allyle $\text{CH}^2=\text{CH—CH}^2\text{Br}$ et mise en liberté d'eau).

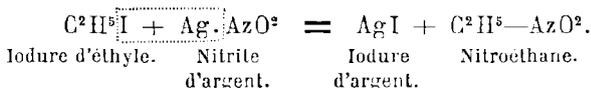
Certaines méthodes spéciales sont souvent avantageuses. Ainsi, en traitant la glycérine $\text{CH}^2\text{OH—CHOH—CH}^2\text{OH}$ par l'iodure de phosphore, on obtient, grâce à une déshydratation et une réduction simultanées, l'iodure d'allyle $\text{CH}^2=\text{CH—CH}^2\text{I}$ avec de très bons rendements.

Tous ces corps ont des propriétés physiques analogues à celles des composés halogénés saturés correspondants. Ils ont d'ailleurs les caractères chimiques essentiels des carbures non-saturés : ils peuvent fixer directement de l'hydrogène, des halogènes ou des hydracides.

E. — DÉRIVÉS NITRÉS DES HYDROCARBURES ACYCLIQUES.

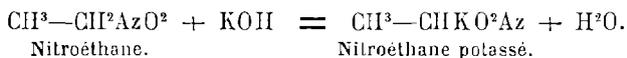
Dans les carbures saturés, il est possible, au moyen de l'acide azotique, de remplacer directement 1 atome d'hydrogène par le résidu AzO^2 (p. 67).

Un autre procédé de *nitration* consiste à faire réagir le nitrite d'argent sur un iodure alcoolique (V. MEYER); exemple :



Ces corps ont une odeur étherée; ils sont insolubles dans l'eau. Leur distillation offre quelques dangers : la surchauffe de leur vapeur, en effet, peut déterminer la combustion instantanée de leur carbone et de leur hydrogène aux dépens de l'oxygène du groupe AzO^2 , et provoquer ainsi une *explosion*.

Le voisinage du groupe fortement *électronégatif* AzO^2 rend *acide* 1 atome d'hydrogène fixé sur le même carbone, c'est-à-dire remplaçable par des valences métalliques; il suffit, par exemple, de traiter le nitroéthane $CH^3-CH^2AzO^2$ par la potasse, pour obtenir le dérivé potassique correspondant, qui est soluble dans l'eau; par exemple :



Le nitroéthane et les corps analogues nous apparaissent ainsi avec un caractère *acide*.

Au contraire, les dérivés nitrés, tels que $(CH^3)^3CAzO^2$, qui n'ont pas d'hydrogène fixé au même carbone que le résidu AzO^2 , ne réagissent pas sur les alcalis : ils sont *neutres*.

On connaît des dérivés di ou polynitrés, comme $CH^3-CH(AzO^2)^2$, des dérivés halogénés nitrés, comme la chloropicrine CCl^3AzO^2 .

On a, en outre, remplacé l'hydrogène fixé au même carbone que le résidu AzO^2 par un résidu nitrosyle AzO , et obtenu ainsi

des *nitrols*, tel le corps *acide* $CH^3-\overset{H}{\underset{\backslash}{C}}-AzO$, dont la solution

dans les alcalis est rouge foncé, et des *pseudonitrols*, tel le corps

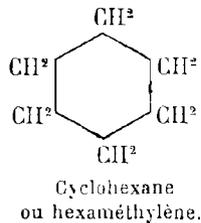
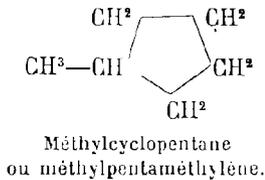
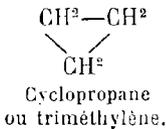
neutre $\text{CH}^3-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}^3 \\ \text{---} \text{AzO} \\ \diagdown \text{AzO}^2 \end{array}$, dont la solution chloroformique est bleue (MEYER ET LOCHER).

II. — HYDROCARBURES CYCLIQUES.

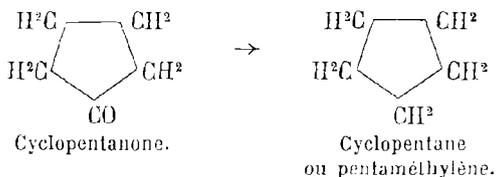
On sait qu'il existe des carbures cycliques à 3, 4, 5, 6, 7 (et plus) atomes de carbone dans le noyau. Nous nous occuperons surtout de deux classes principales, les *cyclanes* et les *carbures* dits *aromatiques*.

A. — CYCLANES.

Les carbures cycliques les plus simples sont ceux qui n'ont dans la formule de structure du noyau que des liaisons simples, comme le triméthylène (CH^2)³ et l'hexaméthylène (CH^2)⁶; ces carbures répondent à la formule brute générale C^nH^{2n} , et sont par conséquent isomériques avec les carbures éthyléniques à même nombre d'atomes de carbone. Ils n'ont cependant aucun des caractères des carbures non-saturés : c'est ainsi qu'avec le chlore et le brome ils fournissent des dérivés de substitution et nullement d'addition; ils sont, au sens réel du mot, saturés, et, par leurs propriétés générales, ils sont tout à fait comparables aux carbures forméniques $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$. On les désigne habituellement sous le terme générique de *paraffènes*, ou mieux de *cyclanes*, pour rappeler à la fois leur structure cyclique et leur parenté avec les carbures forméniques. Exemple :



Tous les cyclanes, d'ailleurs, peuvent être préparés soit par une méthode analogue à celle qui nous a fourni le triméthylène (p. 31), soit par hydrogénation de carbures possédant le même noyau, mais avec doubles liaisons (BERTHELOT), soit enfin par hydrogénation directe ou indirecte de composés à fonctions diverses (acétones, etc.) ayant le même noyau; exemples :

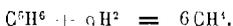


Les cyclanes existent dans la nature. On trouve en abondance dans le pétrole du Caucase (BEILSTEIN et KURBATOFF) ceux dont la chaîne fermée est à 6 atomes de carbone, comme le cyclohexane, et qui sont connus spécialement sous le nom de *naphthènes* : ce sont des *hydrures* de carbures benzéniques, des *carbures cyclohexaniques*.

Un procédé général et très simple de synthèse des naphthènes consiste à diriger à la température de 180° un courant d'hydrogène et de vapeurs de carbures benzéniques sur du nickel réduit : les doubles liaisons du noyau hexagonal (et aussi toutes les liaisons non-saturées qui peuvent exister dans les chaînes latérales) sont ainsi saturées et transformées en liaisons simples. Le benzène C^6H^6 fixe 6 atomes d'hydrogène et fournit le cyclohexane ou hexaméthylène C^6H^{12} ; le toluène ou méthylbenzène $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^3$ fournit de même le méthylcyclohexane $\text{C}^6\text{H}^{11}.\text{CH}^3$.

Réciproquement, les carbures cyclohexaniques, en passant sur du nickel réduit chauffé vers 280°, se dédoublent en carbures benzéniques et hydrogène; le cyclohexane C^6H^{12} régénère ainsi le benzène C^6H^6 , et l'éthylcyclohexane $\text{C}^6\text{H}^{11}.\text{C}^2\text{H}^5$ l'éthylbenzène $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}^2\text{H}^5$, etc. (SABATIER et SENDERENS) (1).

(1) On voit quel rôle décisif joue la température dans ces réactions catalytiques. Ajoutons, à titre d'exemple topique, le fait suivant : si l'hydrogénation du benzène par le nickel est faite au-dessus de 300°, la molécule se disloque totalement, et tout le carbone passe à l'état de méthane



On pourrait faire des remarques semblables pour la plupart des séries de corps organiques.

B. — HYDROCARBURES AROMATIQUES.

Entre tous les carbures cycliques, le benzène et les carbures qui en dérivent par substitution offrent un intérêt prédominant. Beaucoup de leurs dérivés oxygénés possèdent une odeur franchement aromatique (essences d'amandes amères, de vanille, de cannelle, de mélilot, etc., etc.) : c'est à cause de cette circonstance qu'on désigne souvent l'ensemble des corps cycliques formés par le benzène et ses nombreux dérivés sous le nom de *série aromatique*.

Le benzène et les carbures qui en dérivent par substitution deviennent ainsi des *carbures aromatiques*, dénomination purement conventionnelle et sans aucun rapport avec leur odeur propre. Ils prennent abondamment naissance dans l'action de la chaleur rouge sur les matières organiques; c'est à ce titre que la plupart d'entre eux se rencontrent en forte proportion dans le goudron de houille, d'où l'industrie les extrait presque tous en grand par distillation méthodique. Nous allons les étudier sommairement, en suivant l'ordre de complexité de leur constitution.

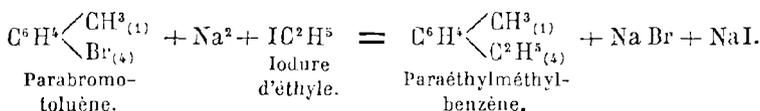
I. — HYDROCARBURES AROMATIQUES A UN SEUL NOYAU BENZÉNIQUE.

a. Benzène et ses homologues $C^n H^{2n-6}$.

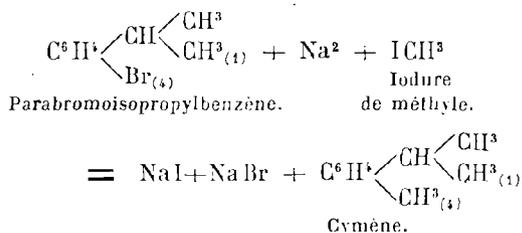
Le benzène fut découvert par Faraday en 1825. Nous avons déjà établi sa structure hexagonale (p. 32). Ses homologues en dérivent par substitution de résidus alcooliques (CH^3 , $C^2 H^5$, etc.) à ses atomes d'hydrogène. Ils présentent naturellement, ainsi que leurs dérivés, de nombreux cas d'isomérisie, suivant le nombre et la place des sommets de l'hexagone où l'hydrogène a été substitué.

Modes d'obtention. — 1° Le procédé de synthèse du toluène déjà exposé (p. 36) n'est que l'application à un cas particulier d'une méthode générale; l'iodure d'éthyle, par exemple, en

réagissant sur le parabromotoluène en présence du sodium, fournit le paraéthylméthylbenzène :

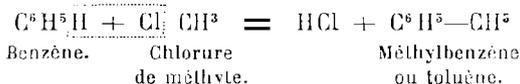


De même, le parabromoisopropylbenzène, en réagissant sur l'iodure de méthyle en présence du sodium, fournit le paraméthylisopropylbenzène, lequel est identique au cymène contenu dans certaines essences végétales :

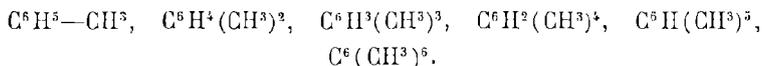


On pourrait remplacer de même successivement les 6 atomes d'hydrogène du noyau par des résidus alcooliques (FIRRIE et TOLLENS).

2° Le benzène et ses homologues ont la remarquable propriété de réagir sur les chlorures, bromures et iodures alcooliques, en présence du chlorure d'aluminium Al^3Cl^5 , pour donner, avec élimination d'hydracide, des homologues supérieurs; exemple :

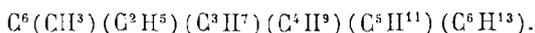


La réaction peut être répétée autant de fois qu'il reste d'atomes d'hydrogène à substituer dans le noyau, et l'on peut préparer tous les composés possibles jusqu'aux dérivés hexasubstitués, tels les carbures méthylés



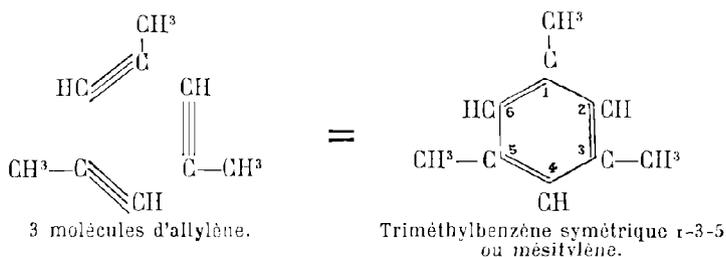
D'ailleurs, les résidus alcooliques substituants peuvent être

quelconques, et tous égaux ou tous différents; et, en principe, en mettant en œuvre successivement et avec précaution six chlorures alcooliques distincts, on pourrait obtenir un carbure hexa-substitué, tel un composé de la forme



Cette réaction, une des plus importantes de toute la Chimie organique, est due à Friedel et Crafts (1877). Le mécanisme en est encore mal connu; l'hydracide s'éliminerait tout d'abord entre le carbure aromatique et le chlorure d'aluminium, et la combinaison instable formée, telle $C^6H^5-Al^2Cl^5$, ferait avec le chlorure, bromure ou iodure alcoolique CH^3Cl , C^2H^5Br , etc., la double décomposition, avec formation du composé $C^6H^5-CH^3$, $C^6H^5-C^2H^5$, etc. En fait, tout le chlorure d'aluminium se retrouve intact à la fin de l'opération.

3° De même que l'acétylène C^2H^2 donne par polymérisation le benzène C^6H^6 , de même 3 molécules d'un carbure acétylénique quelconque, sous des influences diverses, peuvent se condenser avec production d'un homologue du benzène. Exemple :



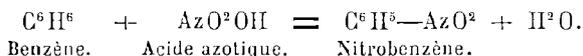
4° Rappelons, pour mémoire, le dédoublement catalytique des carbures cyclohexaniques en carbures benzéniques et hydrogène (p. 86).

Propriétés. — Ce sont des liquides en général plus légers que l'eau, insolubles dans l'eau, miscibles entre eux et avec les principaux solvants organiques, presque tous inflammables. Le benzène bout à 80°, le toluène à 110°; des trois diméthylbenzènes ou xylènes $C^6H^4\begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$, le dérivé ortho (1-2) bout à 142°, le dérivé méta (1-3) à 140°, et le composé para (1-4) à 136°.

1. Nous avons montré (p. 86) comment la méthode catalytique au nickel réduit permettait d'hydrogéner facilement les doubles liaisons du noyau, transformant ainsi ces carbures en naphènes (cyclohexane et homologues).

Toutefois, au point de vue chimique, le caractère général du benzène et de ses homologues est de se comporter, le plus souvent, comme des carbures saturés. S'ils peuvent, à la vérité, donner des produits d'addition avec les halogènes, par ouverture des doubles liaisons du noyau, c'est seulement, comme le fait le benzène (p. 32) à la lumière solaire, dans des conditions très spéciales. Au contraire, ils fournissent avec une grande facilité des dérivés de substitution, et l'on peut, en insistant, substituer directement par le chlore ou le brome tout l'hydrogène du noyau. Chez les homologues du benzène, d'ailleurs, on peut opérer des substitutions tant dans les chaînes latérales que dans le noyau, et la place choisie par l'halogène pour se substituer ne dépend que des conditions expérimentales où on le fait agir (p. 37, 97 et 99).

2. Le benzène et ses homologues sont attaqués facilement par l'acide nitrique, avec formation de dérivés nitrés. Le benzène fournit ainsi à Mitscherlich, en 1834, le nitrobenzène :



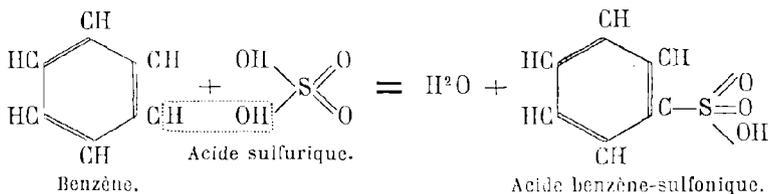
La nitration peut d'ailleurs aller plus loin, et conduire à des carbures plusieurs fois nitrés, comme



Les chaînes latérales sont très difficiles à nitrer, et, à moins d'opérer dans des conditions toutes particulières, c'est toujours le noyau qui est attaqué par l'acide azotique.

3. L'acide sulfurique réagit sur le noyau benzénique d'une façon caractéristique : il substitue le résidu monovalent SO^3H à 1 atome d'hydrogène, lequel forme de l'eau avec l'un des deux oxydyles de l'acide sulfurique, et l'on obtient un *acide sulfoné* composé où le soufre est directement lié au carbone. Le benzène fournit ainsi l'acide benzène sulfonique (MITSCHERLICH) ⁽¹⁾ :

(¹) Nous devons dire que, dans ces derniers temps, on a réussi à sulfoner certains carbures forméniques; l'hexane normal C^6H^{14} , traité par l'acide sul-

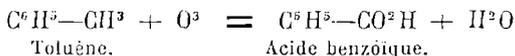


La *sulfonation* peut être répétée, et l'on a préparé des carbures deux et trois fois acides sulfoniques.

Tous ces acides sulfoniques, véritables acides sulfureux substitués $\text{R}-\text{SO}^3\text{H}$, sont très stables : pour en détacher le résidu carboné R, il faut faire intervenir la potasse en fusion (p. 135), ce qui montre la solidité de la liaison entre le carbone et le soufre dans ces composés.

4. Indépendamment des halogènes, des résidus AzO^2 et SO^3H , et aussi des résidus alcooliques, les atomes d'hydrogène du noyau peuvent encore être remplacés, comme nous le verrons plus tard, par divers résidus monovalents, tels que $-\text{CO}-\text{CH}^3$, $-\text{CO}^2\text{H}$, $-\text{CAz}$, etc., avec formation de composés à fonction acétone, acide, nitrile, etc.

5. Pour le moment, bornons-nous à ajouter le fait suivant : toute chaîne latérale, si longue et si compliquée qu'elle soit, est destructible par les agents d'oxydation. Si l'oxydation est poussée assez loin, la chaîne est remplacée par le groupement fonctionnel acide CO^2H , le reste du carbone de la chaîne, quand il y en a, passant à l'état d'anhydride carbonique, et le reste de l'hydrogène à l'état d'eau; exemple :



C'est également de l'acide benzôïque que donneraient l'éthylbenzène $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}^2-\text{CH}^3$, l'isopropylbenzène



Un carbure benzénique à 2, 3, 4, 5, 6 chaînes latérales condui-

furique fumant, dans certaines conditions, a fourni ainsi l'acide hexane-sulfonique $\text{C}^6\text{H}^{13}.\text{SO}^3\text{H}$.

rait à un acide bi, tri, tétra, penta, hexabasique, par substitution de 2, 3, 4, 5, 6 groupements CO^2H aux chaînes latérales.

b. Phényléthylène phénylacétylène et carbures analogues.

1. En dirigeant un courant de vapeur de brome dans de l'éthylbenzène $\text{C}^6\text{H}^5\text{—CH}^2\text{—CH}^3$ bouillant, on donne naissance, avec élimination de HBr , au bromoéthylbenzène $\text{C}^6\text{H}^5\text{—CH Br—CH}^3$. Ce dernier, traité par la potasse alcoolique, perd HBr , et fournit le styrène ou phényléthylène $\text{C}^6\text{H}^5\text{—CH=CH}^2$, liquide bouillant à 141° .

Le styrène peut fixer directement 2 atomes de brome, et le dibromure obtenu ou dibromoéthylbenzène $\text{C}^6\text{H}^5\text{—CH Br—CH}^2\text{ Br}$, soumis à l'action de la potasse alcoolique, perd 2 HBr en donnant le phénylacétylène $\text{C}^6\text{H}^5\text{—C=CH}$, liquide à odeur forte et très pénétrante, qui bout à 142° (GLASER).

Le phényléthylène $\text{C}^6\text{H}^5\text{—CH=CH}^2$ et le phénylacétylène $\text{C}^6\text{H}^5\text{—C}\equiv\text{CH}$, hydrogénés par la méthode catalytique au nickel réduit de Sabatier et Senderens, fournissent, par saturation de toutes les liaisons non-saturées, l'éthylcyclohexane $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{—C}^2\text{H}^5$. Si l'on remplace le nickel par le cuivre, ce dernier étant inapte à fixer de l'hydrogène sur le noyau aromatique, la chaîne latérale seule est hydrogénée, et l'on obtient l'éthylbenzène $\text{C}^6\text{H}^5\text{.C}^2\text{H}^5$.

2. On peut préparer ainsi une série de carbures benzéniques possédant en même temps la fonction éthylénique ou acétylénique. Outre les réactions propres au noyau, ils donneront aussi celles qui appartiennent à la fonction éthylénique (fixation de H^2 , Br^2 , HI , etc.) ou acétylénique (fixation de 2H^2 , 2Br^2 , 2HI , H^2O , etc.).

II. — HYDROCARBURES A PLUSIEURS NOYAUX BENZÉNIQUES DISTINCTS. (CARBURES POLYPHÉNYLIQUES.)

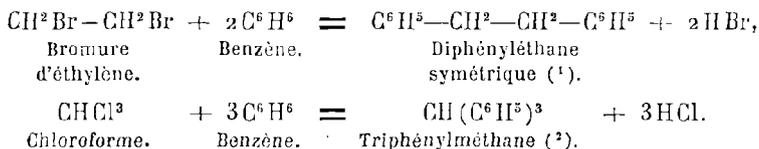
1. Le diphenyle $\text{C}^6\text{H}^5\text{—C}^6\text{H}^5$, qui prend naissance dans l'action du sodium sur le bromobenzène $\text{C}^6\text{H}^5\text{ Br}$ (p. 35), est un exemple de carbure où deux noyaux benzéniques sont directement soudés. C'est un corps solide, qui fond à $70^\circ,5$ et distille à 254° .

On a préparé, par une méthode analogue, des carbures où 3, 4 (et plus) noyaux benzéniques sont unis directement.

2. Dans le diphenyléthane $\text{C}^6\text{H}^5\text{—CH}^2\text{—CH}^2\text{—C}^6\text{H}^5$, que nous

avons obtenu (p. 37) en traitant par le sodium le dérivé chloré $C^6H^5-CH^2Cl$, les deux noyaux benzéniques sont reliés par une chaîne latérale commune. La même méthode permet d'obtenir d'autres carbures analogues.

Mais le procédé le plus simple pour les préparer consiste à faire réagir les carbures saturés mono- ou polyhalogénés sur les carbures benzéniques en présence du chlorure d'aluminium; on remplace ainsi chaque atome halogène par un résidu de carbure benzénique, le lien se faisant toujours par le noyau; exemples :



Les carbures benzéniques halogénés dans les chaînes latérales se prêtent aussi à la réaction; c'est ainsi que le dérivé $C^6H^5-CH^2Cl$, en réagissant sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium, conduit au diphenylméthane



Il est évident, d'ailleurs, que la chaîne latérale commune à deux ou plusieurs noyaux peut être quelconque et présenter, par exemple, des doubles ou des triples liaisons, comme il arrive dans le stilbène $C^6H^5-CH=CH-C^6H^5$, qui possède la fonction éthylénique, et le tolane, $C^6H^5-C \equiv C-C^6H^5$, qui est un carbure acétylénique bisubstitué.

Dans tous ces carbures, chaque noyau benzénique se comporte comme s'il était seul, et peut être plusieurs fois nitré, sulfoné, etc.

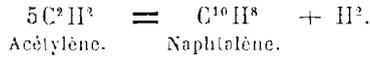
III. — GROUPE DU NAPHTALÈNE.

Le naphthalène $C^{10}H^8$, découvert en 1820 par Garden, est un

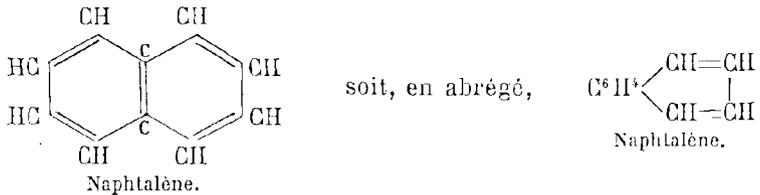
(¹) Le dibromoéthane CH^2-CHBr^2 fournirait le diphenylthane non-symétrique $CH^2-CH(C^6H^5)^2$.

(²) Le triphénylméthane, carbure fusible à 92° et distillant à 358°, compte parmi ses dérivés un grand nombre de matières colorantes (phtaléines, fuchsine, etc.).

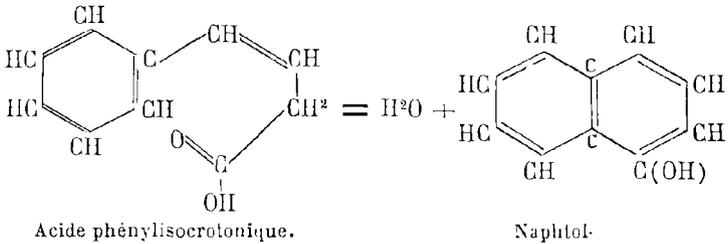
carbure solide, fusible à 80°, et bouillant à 218°. Il prend naissance, après le benzène, dans l'action de la chaleur du rouge sombre sur l'acétylène (BERTHELOT) :



Tous les faits connus intéressant le naphthalène concordent avec une formule de constitution formée de deux anneaux benzéniques accolés par 2 atomes de carbone communs :



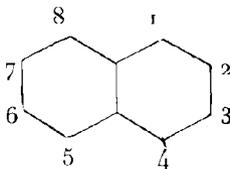
1. Par exemple, quand on chauffe avec précaution l'acide phénylisocrotonique, dont la structure est bien établie, on obtient le naphtol $\text{C}^{10}\text{H}^7(\text{OH})$, qui est un dérivé de substitution hydroxylé du naphthalène :



2. Sous le rapport du nombre d'isomères correspondant à une ou plusieurs substitutions données, la théorie et l'expérience sont complètement d'accord, et ce critérium a une grande valeur.

Numérotons les sommets de gauche à droite; on voit que les sommets 1, 4, 5, 8, identiquement placés par rapport à l'arête commune aux deux hexagones, sont équivalents; de même les positions 2, 3, 6, 7 sont équivalentes entre elles, mais bien distinctes des quatre précédentes. Donc, tout dérivé monosubstitué du naphthalène devra exister sous deux formes isomériques, et deux seulement. Effectivement, on connaît deux bro-

monaphtalènes $C^{10}H^7Br$, deux nitrouaphtalènes $C^{10}H^7(AzO^2)$, etc. Les monodérivés en position 1 (identique à 4, 5, 8) sont désignés



sous le nom de dérivés α , et les dérivés monosubstitués en position 2 (identique à 3, 6, 7) sous le nom de dérivés β .

Si l'on substitue 2 atomes d'hydrogène par le même atome ou résidu monovalent, la théorie prévoit 10 composés distincts. Dans quelques cas simples et malgré les difficultés expérimentales, les 10 isomères ont pu être isolés.

Tous ces faits militent en faveur du schéma bihexagonal, lequel d'ailleurs est partout admis aujourd'hui.

— Les propriétés essentielles du noyau benzénique se retrouvent dans le naphthalène. Ainsi les halogènes (LAURENT), l'acide nitrique, l'acide sulfurique, de même que les chlorures, bromures et iodures alcooliques en présence du chlorure d'aluminium, réagissent sur ce carbure comme sur le benzène et ses homologues : il y a formation de dérivés halogénés [exemples : $(C^{10}H^7Cl)$, $(C^{10}H^6Cl^2)$]; de dérivés nitrés [exemples : $C^{10}H^7AzO^2$, $C^{10}H^6(AzO^2)^2$]; de dérivés sulfonés [exemples : $C^{10}H^7(SO^3H)$, $C^{10}H^6(SO^3H)^2$], et d'homologues du naphthalène [exemples : $(C^{10}H^7.CH^3)$, $(C^{10}H^7.C^2H^5)$].

Les homologues du naphthalène se prêtent d'ailleurs aux mêmes réactions que les carbures benzéniques (nitration, sulfonation, transformation des chaînes latérales en carboxyles par oxydation, etc.).

On a préparé de même des composés qui, comme le dinaphtyle $C^{10}H^7-C^{10}H^7$, sont analogues au diphenyle, des carbures à fonction acétylénique ($C^{10}H^7-C\equiv CH$, etc.).

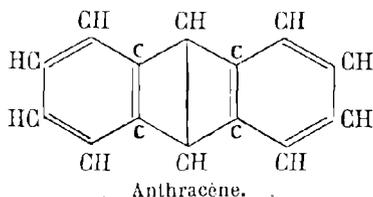
IV. — GROUPE DE L'ANTHRACÈNE.

Les portions du goudron de houille qui passent à la distillation au-dessus de 300° renferment une notable proportion d'un carbure solide, fusible à 201° et bouillant à 351°, l'anthracène,

dont la formule brute est $C^{14}H^{10}$. Il fut découvert en 1832 par Dumas et Laurent. Il prend naissance, après le benzène et le naphthalène et avec élimination d'hydrogène libre, dans l'action de la chaleur sur l'acétylène (BERTHELOT) :

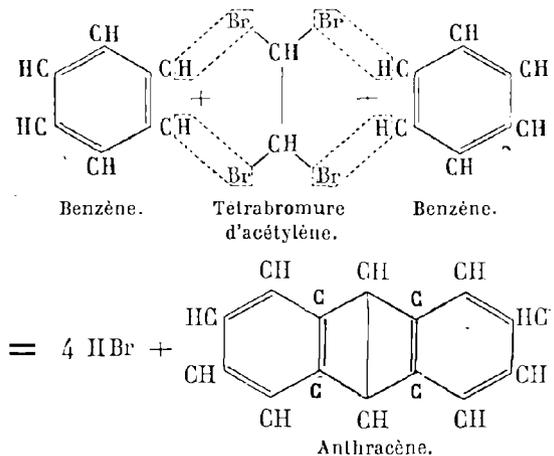


Tout ce que l'on sait sur l'anthracène concorde avec une formule de constitution formée de deux noyaux benzéniques symétriquement unis à un groupe central >CH—CH< tétravalent. Citons, entre autres preuves à l'appui de ce schéma, la synthèse



suivante :

On obtient directement l'anthracène en faisant réagir le tétrabromure d'acétylène $CHBr^2—CHBr^2$ (1 molécule) sur le benzène (2 molécules) en présence du chlorure d'aluminium (FRIEDEL et CRAFTS) :



De même que le benzène et le naphthalène, l'anthracène se comporte, en général, comme un hydrocarbure saturé, en ce sens qu'il donne facilement des dérivés de substitution avec les halogènes; on connaît également des méthyl- et des éthylan-thracènes. L'acide sulfurique peut fournir, difficilement toute-fois, des acides sulfonés.

L'acide nitrique agit d'abord comme oxydant, en donnant l'antraquinone $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C^6H^4$; ce dernier composé (nous y reviendrons p. 174) se nitre aussitôt, et l'on obtient la dinitro-antraquinone $C^{14}H^6O^2(AzO^2)^2$.

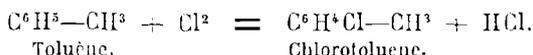
L'hydrogène naissant, produit par le sodium agissant sur l'alcool absolu bouillant, rompt la liaison entre les deux atomes d'hydrogène du groupe central $\begin{matrix} \diagup CH \\ \diagdown CH \end{matrix}$, avec formation du dihydure $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^2 \\ \diagdown CH^2 \end{matrix} C^6H^4$. Cette réaction et la précédente prouvent que l'hexagone du centre a un caractère différent des deux latéraux, lesquels sont franchement benzéniques.

V. — DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DES HYDROCARBURES AROMATIQUES.

Les carbures aromatiques peuvent donner avec une grande facilité des dérivés de substitution halogénés (*voir* p. 90). Suivant les conditions expérimentales de la réaction, l'halogène se fixe soit dans le noyau, soit dans les chaînes latérales; les propriétés chimiques des deux sortes de dérivés halogénés sont très différentes.

a. Dérivés halogénés dans le noyau.

En présence d'iode ou de chlorure ferrique Fe^2Cl_3 , ou aussi de chlorure d'aluminium Al^2Cl_6 , le chlore et le brome se substituent dans le noyau; exemple :



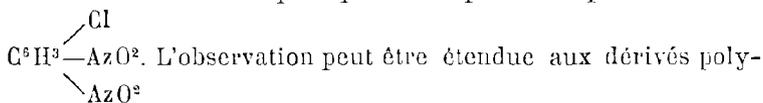
En insistant, on peut substituer successivement tous les atomes d'hydrogène du noyau; il y a le plus souvent plusieurs isomères. Nous ferons connaître plus tard une méthode très régulière de

préparation de ces dérivés chlorés, bromés et même iodés (*voir l'article Diazoïques*).

Les propriétés physiques de ces dérivés sont analogues à celles des dérivés de la série acyclique. Il n'en est pas de même, en général, des caractères chimiques, qui, le plus souvent, les en éloignent notablement.

Leur stabilité est très grande. L'halogène y est beaucoup plus solidement attaché au carbone qu'il ne l'est, par exemple, dans le chlorure d'éthyle C^2H^5Cl : ni l'hydrate d'argent, ni l'ammoniaque, ni la potasse aqueuse ou alcoolique, ni même la potasse en fusion ne peuvent arracher le brome du bromobenzène C^6H^5Br ; seuls les métaux alcalins, ainsi que nous l'avons déjà vu, sont capables de s'en emparer (*voir p. 35 et 36*).

Quant au noyau, il garde toutes ses propriétés; il se nitre et se sulfone même plus facilement qu'avant l'introduction des halogènes. Il est à remarquer que la présence dans le noyau, à côté des halogènes, de groupes substituants non carbonés, tels que AzO^2 et SO^3H , affaiblit la résistance de la liaison entre le carbone et l'halogène; ainsi, tandis que le chlorure de phényle C^6H^5Cl est inattaquable par l'ammoniaque, le même réactif agissant à 150° substitue AzH^2 à Cl dans les différents dérivés chlorodinitrés isomériques qui sont représentés par la formule



halogénés, dont la résistance aux divers agents décroît également en raison directe du nombre d'atomes halogènes portés par le noyau.

La propriété suivante rapproche, par contre, les hydrocarbures aromatiques halogénés dans le noyau des hydrocarbures acycliques halogénés. Comme ces derniers et dans les mêmes conditions (*voir p. 66*), ils réagissent sur le magnésium, avec formation de carbures halogéno-magnésiens, lesquels possèdent toutes les propriétés des dérivés acycliques analogues. Ainsi le bromobenzène C^6H^5Br fournit le bromure de phényl-magnésium C^6H^5MgBr , qui est décomposable par l'eau avec mise en liberté de benzène C^6H^6 (GRIGNARD).

b. Dérivés halogénés dans les chaînes latérales.

Lorsque le chlore et le brome agissent sur les homologues du benzène portés à l'ébullition et en l'absence de tout adjuvant, ils se substituent dans les chaînes latérales. Le toluène bouillant, par exemple, soumis à l'action d'un courant de chlore, fournit successivement les trois dérivés $C^6H^5-CH^2Cl$, $C^6H^5-CHCl^2$, $C^6H^5-CCl^3$, avec mise en liberté de HCl , $2HCl$, $3HCl$.

Les chaînes latérales ne sont, en somme, que des tronçons de chaînes acycliques, et elles en possèdent toutes les propriétés. Aussi, à l'encontre du noyau, ces chaînes halogénées donnent-elles, sous l'action des mêmes réactifs, les mêmes réactions que les carbures acycliques halogénés (*voir* p. 80). Le toluène monochloré $C^6H^5-CH^2Cl$, par exemple, chauffé avec de la potasse, donne l'alcool correspondant ou alcool benzylique $C^6H^5-CH^2OH$ (CANNIZZARO) (¹), alors que ses trois isomères, les trois toluènes chlorés dans le noyau $C^6H^2Cl-CH^3$, sont indécomposables par la potasse. De même le dérivé dichloré $C^6H^5-CHCl^2$ conduit à l'aldéhyde benzylique C^6H^5-CHO , et le dérivé trichloré $C^6H^5-CCl^3$ à l'acide benzoïque $C^6H^5-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}$. Réciproquement, d'ailleurs, l'alcool benzylique $C^6H^5-CH^2OH$ reproduit le chlorure de benzyloxy $C^6H^5-CH^2Cl$ sous l'influence de l'acide chlorhydrique ou du perchlorure de phosphore, et l'aldéhyde benzylique C^6H^5-CHO régénère le dérivé dichloré $C^6H^5-CHCl^2$ sous l'action du perchlorure de phosphore; ces deux réactions ne sont que des cas particuliers de deux méthodes générales, déjà connues, d'obtention des dérivés halogénés en partant des alcools et des aldéhydes (ou des acétones) (*voir* p. 81).

VI. — DÉRIVÉS NITRÉS DES HYDROCARBURES AROMATIQUES.

On a vu (p. 90) que l'acide azotique nitrait avec une grande facilité le noyau. Les dérivés nitrés ainsi formés sont des corps liquides ou solides, incolores ou jaunâtres, à point d'ébullition

(¹) D'où le nom de *chlorure de benzyloxy* par lequel on désigne souvent le corps $C^6H^5-CH^2Cl$.

toujours élevé; le plus simple, le nitrobenzène $C^6H^5AzO^2$, est une huile incolore bouillant à 205° .

VII. — HYDRURES BENZÉNIQUES. TERPÈNES.

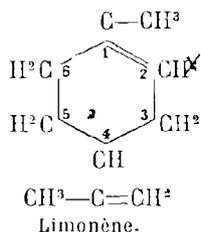
On peut fixer de l'hydrogène sur les carbures aromatiques par ouverture des doubles liaisons de l'hexagone benzénique; on obtient ainsi des *dihydrures*, des *tétrahydrures* ou des *hexahydrures*, suivant que une, deux ou trois doubles liaisons ont été converties en liaisons simples par fixation de H^2 , $2H^2$ ou $3H^2$ (BERTHELOT, WREGEN).

Les hexahydrures aromatiques ne sont autres que les naphènes ou cyclanes hexagonaux (p. 86); ils sont par conséquent très stables. Au contraire, les dihydrures et les tétrahydrures, dont l'obtention est difficile, présentent une grande instabilité, et ils tendent toujours à passer soit à l'état d'hexahydrures par fixation d'hydrogène, soit à l'état de carbures aromatiques à trois doubles liaisons par perte d'hydrogène. La forme stable de l'anneau hexagonal est ou bien l'anneau avec toutes liaisons simples, ou bien l'anneau avec trois doubles liaisons.

— On rencontre, abondamment répandus dans les essences végétales, de nombreux carbures répondant tous à la même formule brute $C^{10}H^{16}$, qui est celle d'un dihydrure de cymène, le cymène étant $C^{10}H^{14}$ (p. 88); c'est le groupe des *terpènes*, qui est en étroites relations avec le camphre et les substances voisines. Il sont tous plus ou moins analogues à l'essence de térébenthine, leur densité est inférieure à celle de l'eau, et leur point d'ébullition est situé entre 150° et 180° ; ils sont combustibles avec flamme fuligineuse; en général, ils possèdent le pouvoir rotatoire.

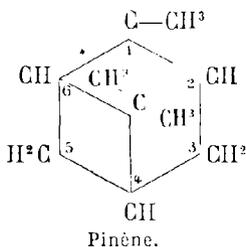
La constitution de beaucoup d'entre eux est encore à élucider; leur isomérisme tient souvent à la place des liaisons éthyléniques. On s'accorde à représenter le *limonène* par une formule portant une double liaison dans une chaîne hexagonale, et une autre dans une chaîne latérale; ce carbure peut fixer directement 4 Br ou 2 HCl. Dans le *pinène* ou *térébenthène*, au contraire, qui ne fixe directement que 2 Br ou HCl, une chaîne hexagonale portant l'unique double liaison de la formule serait

combinée avec une chaîne fermée tétragonale : association à équilibre fort instable qui se rompt sous des influences très



faibles, avec formation de divers carbures isomériques de la formule générale $C^{10}H^{16}$.

On voit que les schémas du limonène et du pinène concordent avec l'activité optique des deux carbures : dans la formule du



limonène, par exemple, on aperçoit immédiatement que le carbone 4 est asymétrique.

Un fait qui montre l'extrême plasticité de certains terpènes est le suivant : le produit de la fixation du gaz chlorhydrique sur le pinène, qu'on appelle *chlorhydrate de pinène* $C^{10}H^{16}.HCl$, perd les éléments de l'acide chlorhydrique sous l'action de la potasse alcoolique, et le carbure régénéré n'est point le pinène, mais un carbure isomérique, le *camphène* (BERTHELOT, RIBAN). Seul de tous les terpènes, le camphène est solide à la température ordinaire; il fond à 53° .

La plupart des terpènes ont tendance à se polymériser; le *caoutchouc* et la *gutta-percha* sont des polymères très condensés ($C^{10}H^{16}$)ⁿ. Les *résines* sont des produits complexes d'altéra-

tion des terpènes, qu'elles accompagnent généralement dans les plantes.

Ajoutons enfin que l'on connaît des carbures répondant à la formule brute $C^{15}H^{24}$; on les désigne sous le nom de *sesquiterpènes*. Certaines essences végétales en renferment une forte proportion.



CHAPITRE III.

FONCTIONS OXYGÉNÉES.

Les matières oxygénées sont abondamment répandues dans les êtres vivants. C'est principalement dans le fonctionnement normal de la vie des plantes qu'elles prennent naissance.

Nous nous occuperons successivement des fonctions *alcool*, *aldéhyde*, *acétone* et *acide*. Nous terminerons ce Chapitre par l'exposé succinct des *sucres*, substances oxygénées en général complexes, dont l'étude nécessite la connaissance préalable des fonctions précédentes.

I. — FONCTION ALCOOL.

La notion d'alcool fut introduite dans la Science en 1835 par Dumas et Péligot. Ayant observé des analogies étroites entre les propriétés et les réactions de l'*esprit de vin* des Arabes (*alcool éthylique*) et celles de l'*esprit pyroligneux* ou *esprit de bois* de Taylor, ils envisagèrent ce dernier comme un second alcool, l'*alcool méthylique*. Peu après, l'*éthyl* de Chevreul et l'*huile de pommes de terre* de Cahours étaient caractérisés de même comme *alcool éthylique* et *alcool amylique*.

Le groupement fonctionnel des alcools est OH. Cette fonction, la plus simple des fonctions oxygénées, est d'une importance prédominante, en ce sens que toutes les autres peuvent en être régulièrement dérivées. Les alcools jouent en Chimie organique un rôle aussi important que les bases en Chimie minérale.

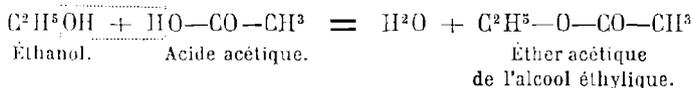
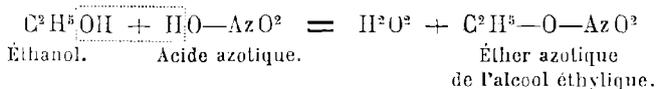
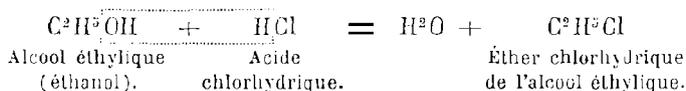
La fonction alcool a dans le règne végétal de nombreux représentants. Les alcools y prennent souvent naissance au cours de

réactions provoquées par des microorganismes, en d'autres termes, dans des *fermentations*. Lorsque la levure de bière fait fermenter le sucre, il se forme divers alcools, et en très grande abondance de l'alcool éthylique (éthanol) C^2H^5OH .

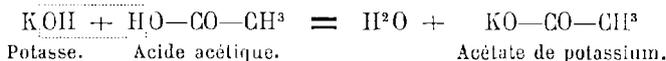
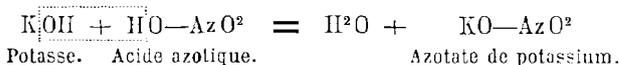
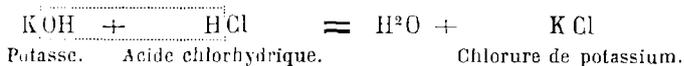
Nous savons déjà (p. 42 et 81) qu'en remplaçant les halogènes par l'oxyhydre dans les carbures halogénés, on obtient des alcools; ces derniers apparaissent aussi comme des produits d'oxydation indirecte des carbures.

Caractères essentiels de la fonction alcool. Éthers.

1. Les alcools sont des composés neutres, qui réagissent sur les acides pour donner, avec élimination d'eau, des corps également neutres, appelés *éthers*; la réaction a reçu le nom d'*éthérification*; exemples :



La réaction est comparable à l'action d'une base sur un acide, avec formation d'un sel; exemples :



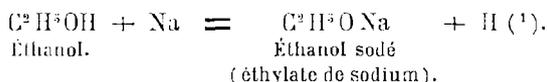
L'analogie de constitution des éthers et des sels apparaît clairement : suivant qu'à l'hydrogène fonctionnel d'un acide (hydrogène *actif*, hydrogène *acide*) on substitue un métal ou un résidu

alcoolique, on obtient un sel ou un éther. Aussi appelle-t-on *éther-sel* le produit de l'action d'un acide sur un alcool; on dit couramment *chlorure d'éthyle*, *azotate d'éthyle* et *acétate d'éthyle*, pour désigner les trois éthers pris comme exemple.

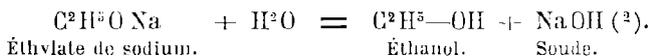
Les éthers chlorhydriques, bromhydriques et iodhydriques diffèrent de tous les autres par l'absence d'oxygène; ils sont identiques d'ailleurs aux carbures halogénés correspondants; en sorte, par exemple, que les trois expressions *iodure de méthyle*, *méthane monoiodé*, *éther iodhydrique de l'alcool méthylique* et *éther méthyl iodhydrique* désignent un seul et même corps, qui a pour formule CH_3I .

Remarquons que les éthers des acides oxygénés peuvent être tout aussi bien considérés comme résultant de la substitution de résidus d'acides à l'hydrogène de l'oxyhydryle de l'alcool. Ainsi, que nous remplacions, dans l'alcool éthylique $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$, l'hydrogène actif par le radical acétyle $-\text{CO}-\text{CH}_3$, ou que, à l'hydrogène acide de l'acide acétique CH_3-COOH , nous substituions le radical alcoolique C^2H^5 , nous avons évidemment le même éther-sel, l'acétate d'éthyle $\text{CH}_3-\text{COOC}^2\text{H}^5$. Il est tout aussi rationnel de dire qu'on éthérifie les alcools par les acides que de dire qu'on éthérifie les acides par les alcools.

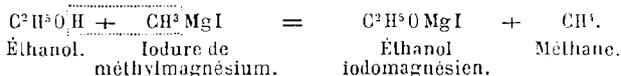
2. Le sodium chasse directement l'hydrogène actif des alcools en prenant sa place; exemple :



3. Les dérivés sodés des alcools sont immédiatement décomposés par le simple contact de l'eau, avec mise en liberté d'alcool et de soude caustique; exemple :

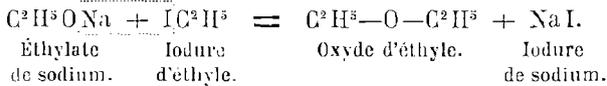


(1) On peut également, au moyen des composés organo-halogéno-magnésiens, remplacer l'hydrogène de l'oxyhydryle par le résidu monovalent MgX (GRIGNARD); exemple :



(2) Pareillement, l'eau décompose immédiatement les dérivés halogéno-

4. Les dérivés sodés des alcools réagissent sur les chlorures, bromures et iodures alcooliques en substituant le résidu alcoolique au métal, lequel s'élimine sous forme de chlorure, bromure ou iodure alcalin; exemple :



Les nouveaux composés obtenus sont encore des corps neutres; à cause de leur constitution spéciale, qui en fait des sortes d'*oxydes* organiques, comparables par leur structure aux oxydes des métaux monovalents K—O—K, Na—O—Na, Ag—O—Ag, etc., on leur a donné le nom d'*éthers-oxydes*.

On voit, en définitive, que l'hydrogène fonctionnel (hydrogène alcoolique, hydrogène actif) des alcools peut être remplacé à volonté par un résidu d'acide oxygéné, une valence métallique, ou un résidu alcoolique.

Différence entre les éthers-sels et les sels, les alcools et les bases minérales.

Les différences sont nombreuses et bien tranchées. Voici les principales :

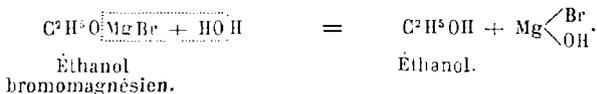
1. Contrairement aux bases, les alcools ne dégagent que de faibles quantités de chaleur au contact des acides, et leurs affinités sont beaucoup moins énergiques.

2. Les bases minérales les plus simples, comme la potasse et la soude, sont solides à la température ordinaire, caustiques, et bleussent fortement le tournesol; les alcools les plus simples sont liquides et absolument neutres aux réactifs colorés.

Les bases minérales sont fixes; les alcools sont volatils.

Les sels minéraux les plus simples, comme le chlorure de potassium, sont solides, très difficilement volatils, inodores et

magnésiens des alcools, avec mise en liberté de l'alcool; exemple :



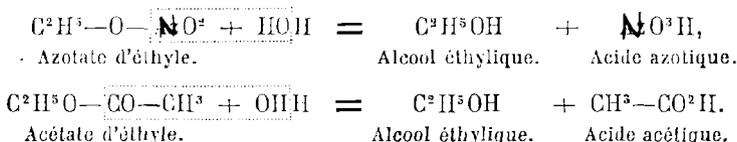
très solubles dans l'eau; les éthers-sels les plus simples, comme les formiates et acétates de méthyle et d'éthyle, sont liquides, à odeur agréable et pénétrante, très volatils et très peu solubles dans l'eau.

3. Les bases minérales et les sels sont des électrolytes et conduisent le courant électrique; les alcools et les éthers-sels ne sont pas des électrolytes.

Le plus souvent, quand un acide ou une base peut prendre la place d'un autre acide ou d'une autre base dans un sel, l'échange a lieu instantanément, et il en est de même des doubles décompositions, toutes réactions qui se manifestent en général par l'apparition de précipités insolubles ou de dégagements gazeux. Au contraire, lorsqu'un acide ou un alcool déplace un autre acide ou un autre alcool d'un éther-sel, l'action est très lente: les propriétés de l'alcool et de l'acide sont latentes dans les éthers; pour apparaître, elles exigent le concours du temps, condition propre à la Chimie organique, et qu'on retrouve d'ailleurs dans la formation même de l'éther-sel (BERTHELOT).

4. A l'encontre des bases et des acides, en effet, qui se neutralisent immédiatement et en totalité molécule à molécule, les alcools sont loin de neutraliser instantanément les acides. A la température ordinaire, 1 molécule d'alcool ne neutralise pas, en une semaine, plus de 7 à 8 centièmes de molécule d'acide acétique; la réaction se continue pendant des mois et des années, et même elle n'est jamais complète; en sorte que le système comprend toujours quatre corps: l'alcool, l'acide, l'éther et l'eau.

Quelques exceptions mises à part, les sels ne sont pas décomposables par l'eau; au contraire, tous les éthers-sels sont décomposables par l'eau. La réaction régénère l'acide et l'alcool; réciproque de l'éthérification, elle a reçu elle-même le nom de saponification: exemples:



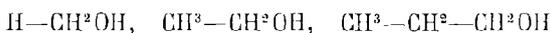
C'est cette action décomposante de l'eau sur l'éther-sel qui rend impossible la combinaison intégrale de 1 molécule d'alcool

avec 1 molécule d'un acide. Il est à remarquer, d'ailleurs, que l'éthérification se fait plus ou moins rapidement suivant la température; l'action de la chaleur accélère la *vitesse d'éthérification*. Mais l'éthérification est toujours contrariée par la réaction inverse ou *saponification*; il arrive nécessairement un moment où il se défait autant d'éther qu'il s'en fait, la saponification contre-balance alors exactement l'éthérification: on a atteint la *limite d'éthérification*. Ajoutons que, si la vitesse d'éthérification dépend directement de la température, l'expérience montre qu'il n'en est pas de même de la limite, qui en est sensiblement indépendante (BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES).

5. Il n'a été question, dans ce qui précède, que de l'action de 1 molécule d'acide sur 1 molécule d'alcool. Si l'on fait intervenir un liquide neutre, la vitesse d'éthérification change, non la limite. Mais, si l'on ajoute une quantité supplémentaire d'alcool ou d'acide, la limite s'élève; au contraire, l'addition d'eau abaisserait la limite, par la saponification d'une certaine proportion d'éther.

ALCOOLS PRIMAIRES, ALCOOLS SECONDAIRES, ALCOOLS TERTIAIRES.

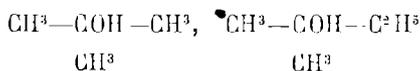
Suivant que l'oxydyle remplace, dans l'hydrocarbure d'où il dérive, 1 atome d'hydrogène du groupe CH^3 (carbone primaire), du groupe CH^2 (carbone secondaire), ou du groupe CH (carbone tertiaire) (voir p. 25 et 26), l'alcool est dit lui-même *primaire*, *secondaire* ou *tertiaire*, et le groupement fonctionnel correspondant est $-\text{CH}^2(\text{OH})$ (monovalent), $\text{>CH}(\text{OH})$ (bivalent), ou $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}(\text{OH}) \\ \diagdown \end{array}$ (trivalent). Les formules



représentent des alcools primaires; les formules



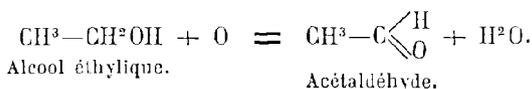
des alcools secondaires; et les formules



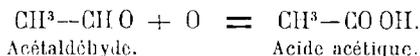
des alcools tertiaires. Les alcools secondaires sont dits *symétriques* si les deux résidus unis au groupement CHOH sont identiques, comme dans le propanol-2 ou diméthylcarbinol $\text{CH}_3\text{—CHOH—CH}_3$ (alcool isopropylique), et *non-symétriques* si ces deux résidus sont différents, comme dans le butanol-2 ou méthyléthylcarbinol $\text{CH}_3\text{—CHOH—CH}_2\text{—CH}_3$ (alcool butylique secondaire).

Ces trois classes d'alcool se distinguent nettement les unes des autres par leurs produits d'oxydation. Comme agent d'oxydation, on peut employer l'acide chromique Cr^2O^6 , qui passe à l'état de sesquioxyde Cr^2O^3 en cédant de l'oxygène; l'oxygène de l'air, en présence de corps poreux ou de certains ferments, suffit quelquefois.

a. Quand on oxyde avec précaution un *alcool primaire* (1), 2 atomes d'hydrogène s'éliminent d'abord à l'état d'eau, et l'on obtient un aldéhyde (DOEBEREINER, 1821); exemple :

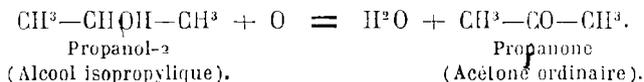


L'aldéhyde produit fixe ensuite 1 atome d'oxygène en donnant un acide; exemple :



Remarquons que les deux produits successifs de l'oxydation renferment le même nombre d'atomes de carbone que l'alcool générateur.

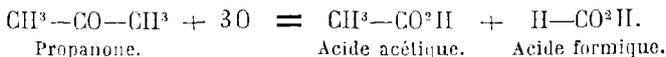
b. L'oxydation fait perdre également aux *alcools secondaires* 2 atomes d'hydrogène, en donnant naissance à une acétone (aldéhyde secondaire) qui possède le même nombre d'atomes de carbone (FRIEDER.); exemple :



La fonction acétone, très voisine de la fonction aldéhyde, en

(1) L'oxygène libre, en présence de certains agents catalytiques (mousse de platine et divers autres corps poreux), peut suffire à produire l'oxydation.

est nettement distincte : l'oxydation ultérieure des acétones coupe la molécule et fournit 2 acides, qui renferment à eux deux le même nombre d'atomes de carbone que l'acétone oxydée, et par suite que l'alcool secondaire générateur; exemple :



c. Dans les *alcools tertiaires*, le carbone du groupement fonctionnel C(OH) a ses 3 autres valences saturées par 3 résidus de carbures monovalents; on ne saurait donc transformer ce groupement en groupement aldéhydique $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ ou cétonique $>\text{C}=\text{O}$, car l'atome de carbone deviendrait hexavalent dans le premier cas, et pentavalent dans le second, faits qui n'arrivent jamais. Il y a cependant attaque de l'alcool tertiaire par l'agent d'oxydation : la molécule se brise en divers tronçons, qui sont tous à fonction acide si l'oxydation a été poussée assez loin, et qui renferment, par suite, moins d'atomes de carbone que l'alcool tertiaire soumis à l'oxydation.

L'oxydation nous fournit ainsi un moyen infailible de reconnaître si un alcool donné est primaire, secondaire ou tertiaire : il est primaire s'il se produit un acide unique à même nombre d'atomes de carbone, secondaire s'il se fait deux acides ayant à eux deux autant d'atomes de carbone que l'alcool considéré, tertiaire s'il y a formation de plusieurs acides à nombre d'atomes de carbone inférieur.

— On peut aussi distinguer les trois sortes d'alcools d'après les vitesses et les limites d'éthérification. Ainsi, si l'on met en conflit 100 molécules d'un alcool avec 100 molécules d'acide acétique, on constate, lorsque la quantité d'éther formé n'augmente plus, qu'environ 68 molécules d'alcool ont été éthérifiées dans le cas où l'alcool est primaire, 58 s'il est secondaire, et 1 à 6 s'il est tertiaire. ~

Ordre adopté dans l'étude des alcools.

La fonction alcool peut se rencontrer 1, 2, ..., n fois dans une même molécule (BERTHELOT, 1854); le composé correspondant est un monoalcool (ou, comme on dit souvent, un alcool mono-

atomique ou monovalent), un dialcool ou diol (alcool diatomique ou divalent), un trialcool ou triol (alcool triatomique ou trivalent), un tétraalcool ou tétrol (alcool tétratomique ou tétravalent) ⁽¹⁾, etc. Chacune des fonctions peut d'ailleurs être quelconque : ou primaire, ou secondaire, ou tertiaire, indépendamment des autres fonctions alcool de la molécule. En outre, les fonctions coexistantes peuvent être situées côte à côte, ou séparées par 1, 2, 3, ..., *n* atomes de carbone, et l'on connaît des exemples de tous les cas.

Nous étudierons succinctement les monoalcools, les dialcools, les trialcools, etc. Nous exposerons ensuite quelques généralités sur les éthers-oxydes et les éthers-sels. Nous terminerons par l'étude des phénols, qui peuvent être considérés comme des alcools tertiaires d'une espèce particulière.

A. — MONOALCOOLS (ALCOOLS MONOATOMIQUES).

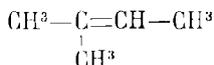
1. Tous sans exception, qu'ils soient primaires, secondaires ou tertiaires, peuvent se préparer en partant des carbures halogénés correspondants (voir p. 42 et 81), qui sont, comme l'on sait, identiques aux éthers formés par l'action des hydracides sur les alcools.

Dans la formation des alcools par l'action de l'acide sulfurique sur les carbures éthyléniques et traitement ultérieur par l'eau (voir p. 70), formation qui est réciproque de celle des carbures éthyléniques par déshydratation des alcools, on observe que les alcools secondaires se forment de préférence aux alcools primaires ⁽²⁾ et les alcools tertiaires de préférence aux alcools secondaires. Ainsi le propylène $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ n'engendre pas, dans cette fixation d'eau, le propanol-1 $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, mais

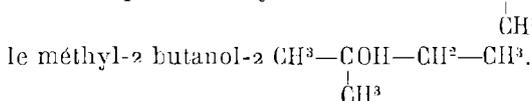
⁽¹⁾ Les expressions alcool *mono-, di-, tri-, tétra-, ...* atomique rappellent que les alcools correspondants ont 1, 2, 3, 4, ... atomes d'hydrogène remplaçables par du sodium ou un résidu monovalent. On tend à abandonner ces expressions, parce que beaucoup d'autres substances que les alcools ont de l'hydrogène pareillement substituable par des métaux et des résidus monovalents.

⁽²⁾ Dans le cas de l'éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, il ne peut évidemment se former que l'alcool éthylique $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$, lequel est primaire.

le propanol-2 $\text{CH}^3\text{—CH(OH)—CH}^3$; de même le méthyl-2 butène-2



ne donne pas le méthyl-2 butanol-3 $\text{CH}^3\text{—CH—CH(OH)—CH}^3$, mais



2. Ce sont des corps liquides ou solides : l'état physique dépend surtout du degré d'élévation de leur poids moléculaire; ainsi, les premiers termes sont liquides; l'éthyl $\text{C}^{16}\text{H}^{33}\text{OH}$ (dont l'éther palmitique forme en grande partie le blanc de baleine), est solide et fond à 40° ; la cholestérine $\text{C}^{27}\text{H}^{53}\text{OH}$ (qui se trouve dans les calculs biliaires) est solide et fond à 145° . Il est à remarquer que tous les alcools tertiaires, même les plus simples, sont solides.

La même observation s'applique aux points d'ébullition, qui sont toujours très supérieurs (de 50° au moins et souvent de plus de 100°) à celui des carbures correspondants, et à la solubilité dans l'eau : l'alcool méthylique CH^3OH bout à 65° (le méthane CH^4 est gazeux), l'alcool éthylique $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$ à 78° ⁽¹⁾ (l'éthane C^2H^6 est gazeux), et ces deux alcools sont solubles dans l'eau en toutes proportions; l'éthyl $\text{C}^{16}\text{H}^{33}\text{OH}$ bout à 344° (le carbure correspondant bout à 287°) et est insoluble dans l'eau.

A partir du terme en C^3 , la même formule brute appartient à plusieurs alcools isomériques. Ainsi, il existe 2 alcools propyliques $\text{C}^3\text{H}^7\text{OH}$: le propanol-1 $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CH}^2\text{OH}$, alcool primaire, et le propanol-2 $\text{CH}^3\text{—CH(OH)—CH}^3$, alcool secondaire. On connaît de même 4 alcools butyliques $\text{C}^4\text{H}^9\text{OH}$: 2 primaires $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CH}^2\text{—CH}^2\text{OH}$ et $(\text{CH}^3)^2\text{CH—CH}^2\text{OH}$, 1 alcool secondaire $\text{CH}^3\text{—CH(OH)—CH}^2\text{—CH}^3$, et 1 tertiaire $(\text{CH}^3)^3\text{C(OH)}$. La théorie prévoit, et l'on a isolé effectivement 8 alcools amyliques $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{OH}$: 4 primaires, 3 secondaires et 1 tertiaire, etc.

On remarque que, entre divers alcools isomériques, les primaires bouillent plus haut que les secondaires, qui bouillent à leur tour plus haut que les tertiaires : ainsi, l'alcool butylique

(1) 78° est le point d'ébullition de l'alcool exempt d'eau et rigoureusement pur, c'est à dire *absolu*.

primaire $\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2\text{OH}$ bout à 117° , l'alcool secondaire $\text{CH}^3-\text{CHOH}-\text{CH}^2-\text{CH}^3$ à 99° , et l'alcool tertiaire $(\text{CH}^3)^3\text{COH}$ à 83° . D'autre part, entre deux alcools isomériques de la même espèce, celui qui a la chaîne la plus ramifiée bout le plus bas; ainsi le second alcool butylique primaire $\text{CH}^3-\text{CH}-\text{CH}^2\text{OH}$ bout à 108° ,



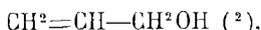
au lieu de 117° , point d'ébullition de l'isomère à chaîne droite (¹).

3. Certains alcools possèdent le pouvoir rotatoire : dans la formule de constitution de chacun d'eux, on remarque toujours la présence d'un carbone asymétrique. Ainsi, l'un des quatre alcools amyliques primaires est actif; sa formule de structure, telle qu'elle découle de ses synthèses et de ses réactions, est $\text{CH}^3-\text{CH}^2-\underset{\text{CH}^3}{\text{CH}}-\text{CH}^2\text{OH}$.



4. D'ailleurs, si, dans la formule de constitution d'un alcool, on met de côté le groupement fonctionnel, il est évident que la structure du reste de la molécule peut être quelconque, et comprendre des liaisons éthyléniques et acétyléniques, des chaînes fermées diverses, etc.

a. Ainsi, en saponifiant l'iodeure d'allyle $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CH}^2\text{I}$, on obtient l'alcool correspondant, l'alcool allylique



composé à odeur piquante, qui bout à 97° .

Le géraniol (de l'essence de geranium) et le linalol (de l'essence de linaloë) sont deux alcools isomériques $\text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{OH}$ possédant deux fonctions éthyléniques, etc.

b. Par sa fonction éthylénique, l'alcool allylique peut fixer 2 atomes de brome, et fournit ainsi le dibromure

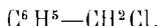


(¹) L'observation peut être généralisée pour tous les corps organiques : toutes choses égales d'ailleurs, de deux composés isomériques, le plus volatil est toujours celui dont la chaîne est la plus ramifiée. En jetant les yeux sur le Tableau de la page 27, on voit que les carbures bouillent d'autant plus bas que la chaîne est plus ramifiée, que la molécule est moins longue et plus pelotonnée sur elle-même.

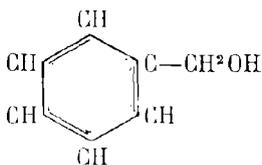
(²) En pratique, cet alcool se prépare en chauffant la glycérine en présence d'acide oxalique, réaction complexe que nous nous bornons à mentionner.

Ce dibromure, traité par la potasse alcoolique, perd $\geq \text{HBr}$ en donnant l'alcool propiolique (Syn. propargylique) $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}^2\text{OH}$, composé bouillant à 115° et donnant, par sa fonction acétylénique *vraie*, un précipité jaune avec le chlorure cuivreux ammoniacal (HENRY).

c. De même, en saponifiant le chlorure de benzyle



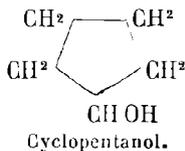
on obtient l'alcool benzylique $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}^2\text{OH}$, alcool primaire



Alcool benzylique.

bouillant à 206° , dont le groupement fonctionnel est greffé sur un noyau benzénique, et qui est le plus simple des alcools de la série aromatique (CANNIZZARO, 1853).

d. Le groupement fonctionnel peut même constituer un chaînon d'une chaîne fermée; dans ce cas, l'alcool est toujours nécessairement secondaire. Citons, comme exemple simple, celui du cyclopentanol $\text{C}^5\text{H}^9\text{OH}$; le bornéol $\text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{OH}$ (camphre de



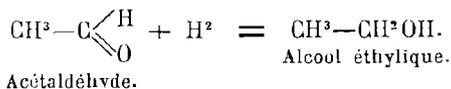
Cyclopentanol.

Bornéo), le menthol (de l'essence de menthe) $\text{C}^{10}\text{H}^{19}\text{OH}$, et divers autres alcools en relation avec les terpènes et les camphres, sont des alcools secondaires qui possèdent également leur groupement fonctionnel dans une chaîne fermée.

Après ces généralités, il nous reste à envisager en particulier les alcools primaires, secondaires et tertiaires, en considérant ce qui est spécial à chacune de ces trois espèces d'alcools.

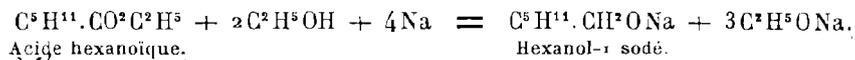
A-1. — De même que les *alcools primaires* conduisent par oxydation aux aldéhydes (*voir* p. 109), de même les aldéhydes

régénèrent les alcools primaires par hydrogénation, grâce à l'ouverture de la double liaison entre le carbone et l'oxygène (WURTZ); exemple :

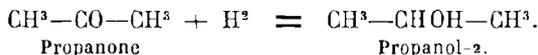


Les agents d'hydrogénation employés sont très variés : amalgame de sodium en présence d'alcool aqueux, poudre de zinc et alcool acétique, etc. ; la méthode catalytique au nickel réduit de Sabatier et Senderens donne, en général, de très bons résultats.

2. Un procédé également général et très simple de préparation des alcools primaires consiste à réduire les éthers-sels de l'acide à même nombre d'atomes de carbone par le sodium-alcool absolu (BOUVEAULT et BLANC); exemple :

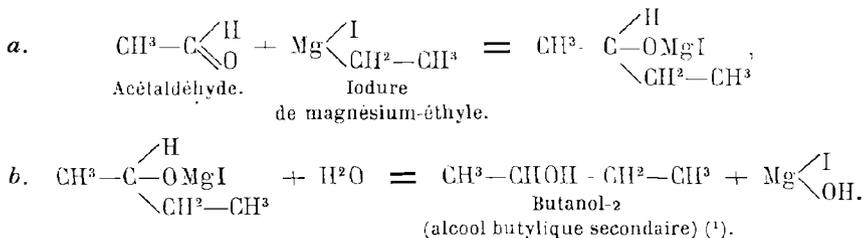


B-1. — Par une réaction réciproque de leur formation en partant des *alcools secondaires*, les acétones, traitées par l'hydrogène naissant, fixent H² en donnant les mêmes alcools secondaires, grâce à l'ouverture de la double liaison entre le carbone et l'oxygène (FRIEDEL); ici encore la méthode catalytique au nickel réduit est d'une application fort avantageuse; exemple :

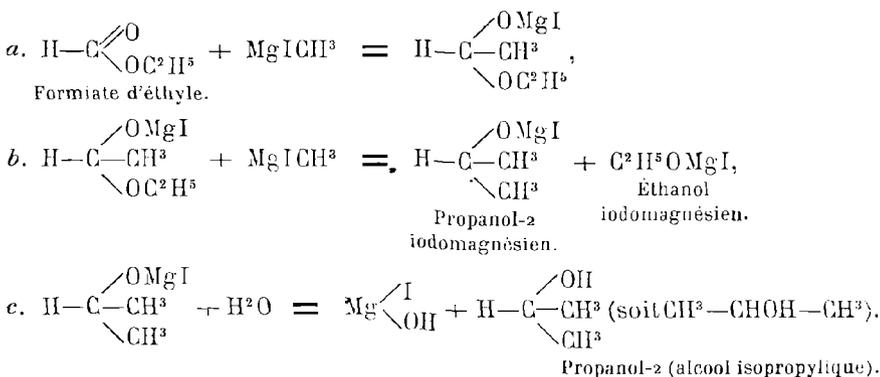


2. Les aldéhydes ont la propriété de s'unir aux composés organométalliques du zinc (WAGNER) ou du magnésium (GRIGNARD), et les substances ainsi obtenues sont décomposées par le simple contact de l'eau, avec formation d'alcools secondaires possédant un nombre d'atomes de carbone égal à celui des deux molécules réunies. La réaction est particulièrement simple avec les composés organo-halogéno-magnésiens : tout d'abord, grâce à l'ouverture de la double liaison entre le carbone et l'oxygène du groupe CO, il y a formation du dérivé halogéno-magnésien de l'alcool secondaire attendu; l'action de l'eau met ensuite ce

dernier immédiatement en liberté; exemple :

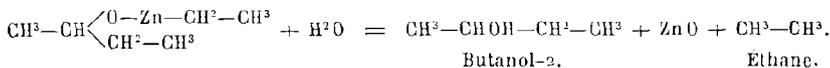


3. Par un processus analogue, quoique un peu moins simple, les éthers formiques fournissent également des alcools secondaires. Soit le formiate d'éthyle $\text{HCO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ et l'iodure de méthylmagnésium CH_3MgI . Tout d'abord, 1 molécule de ce dernier se fixe sur l'éther formique, grâce à l'ouverture de la double liaison du carbonyle $\text{C}=\text{O}$ dans le groupe $\text{CO}-\text{OC}^2\text{H}^5$; une deuxième molécule échange ensuite le résidu CH_3 contre le groupe OC^2H^5 ; enfin un traitement par l'eau met en liberté l'alcool secondaire (GRIGNARD) :



Dans ces modes d'obtention spéciaux aux alcools secondaires ⁽²⁾, le plus général est celui de Friedel : un alcool secondaire quel-

⁽¹⁾ Le zinc-éthyle $\text{Zn}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$, agissant sur l'acétaldéhyde, se fixerait de même sur la double liaison du carbonyle $\text{C}=\text{O}$, et le corps ainsi formé se détruirait par l'eau selon l'équation :



⁽²⁾ Il convient de remarquer, toutefois, que la méthode par les composés

conque, aussi bien quand le groupement fonctionnel CHOH fait partie d'une chaîne fermée, comme dans le cyclopentanol, que quand il est en chaîne ouverte, peut toujours être obtenu par hydrogénation de l'acétone correspondante.

C. — La découverte des alcools tertiaires est due à Boutlerow (1864, voir p. 108 et 110).

1. Les éthers-sels des *alcools tertiaires* sont très aisément saponifiables, en raison de la limite d'éthérification de ces alcools, qui est beaucoup plus basse que celle des alcools primaires et secondaires; l'action de l'eau à froid suffit à saponifier les éthers iodhydriques ou carbures iodés correspondants. En général, il est vrai, les éthers des autres hydracides résistent un peu plus à l'action de l'eau; mais, dans beaucoup de cas, la saponification est encore très facile: ainsi, le simple contact de l'eau saponifie rapidement le composé $\text{CBr}(\text{C}^6\text{H}_5)^3$ ou éther bromhydrique du triphénylcarbinol $\text{COH}(\text{C}^6\text{H}_5)^3$. Il y a donc là une méthode simple d'obtention des alcools tertiaires.

2. Le triphénylcarbinol et, plus généralement, les alcools tertiaires dont le groupement fonctionnel COH est uni par ses 3 valences libres à 3 atomes de carbone faisant partie de 3 noyaux aromatiques, peuvent être obtenus par oxydation directe des carbures correspondants; le triphénylméthane $\text{CH}(\text{C}^6\text{H}_5)^3$, par exemple, traité par l'acide chromique, fournit immédiatement le triphénylcarbinol $\text{COH}(\text{C}^6\text{H}_5)^3$, par substitution de l'oxydyle à l'atome d'hydrogène du groupe CH , c'est-à-dire, en fait, par simple addition d'oxygène. De même, en oxydant le dérivé trinitré du triphénylméthane $\text{CH}(\text{C}^6\text{H}_4\text{AzO}^2)^3$, on obtient le trinitrotriphénylcarbinol $\text{COH}(\text{C}^6\text{H}_4\text{—AzO}^2)^3$.

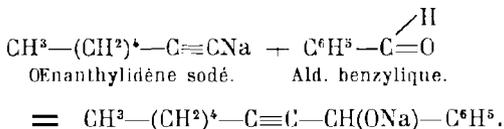
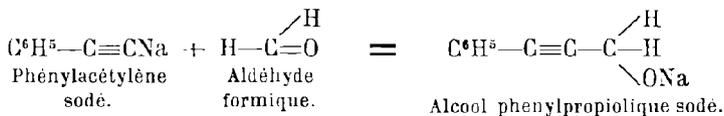
3. Une méthode très régulière de synthèse des alcools tertiaires, calquée sur celle des alcools secondaires à partir des aldéhydes (voir p. 115), consiste à condenser les acétones avec les composés organométalliques du zinc (SAYTZEFF) ou du magnésium (GRIGNARD), et à décomposer par l'eau le produit complexe

magnésiens conduit à des alcools primaires si l'on emploie l'aldéhyde formique H—CHO (pratiquement, c'est son polymère $(\text{CH}_2\text{O})_n$, improprement désigné sous le nom de *trioxyméthylène*, que l'on met toujours en œuvre), les alcools primaires ainsi obtenus $\text{R—CH}^2\text{OH}$ renferment nécessairement 1 atome de carbone de plus que le résidu organique R du composé organo-halogeno-magnésien RMgX .

On voit par là que les alcools tertiaires ont une physionomie bien spéciale parmi les autres alcools.

ALCOOLS ACÉTYLÉNIQUES.

Les aldéhydes R—CHO réagissent sur les carbures acétyléniques sodés R'—C≡CNa, par ouverture de la double liaison entre le carbone et l'oxygène, avec formation du dérivé sodé d'un alcool à fonction acétylénique R—CH(ONa)—C≡C—R', qu'un simple traitement par l'eau mettra ensuite en liberté; l'alcool acétylénique sera primaire si l'aldéhyde mis en œuvre est l'aldéhyde formique, et secondaire avec tous les autres aldéhydes R—CHO (MOURËU et DESMORS); exemples :



Les acétones R—CO—R' sont pareillement susceptibles de se condenser avec les carbures acétyléniques sodés, et de donner naissance, par le même mécanisme, à des alcools tertiaires acétyléniques (NEF).

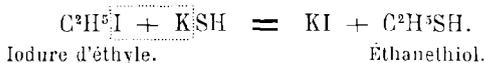
On peut remplacer, dans ces réactions, les carbures acétyléniques sodés par les carbures acétyléniques halogénomagnésiens R—C≡CMgX (JORSITCH).

Tous ces alcools acétyléniques, ne possédant plus le groupement —C≡CH, sont sans action sur le chlorure cuivreux ammoniacal.

ALCOOLS SULFURÉS (THIOLS).

En faisant réagir l'iodure d'éthyle C²H⁵I sur le sulfhydrate de potassium KSH, on donne naissance, avec mise en liberté d'iodure de potassium, à l'éthanethiol C²H⁵SH, liquide léger, facilement inflammable, à odeur alliée très désagréable, bouillant à 37°, et qui n'est autre que l'alcool éthylique C²H⁵OH

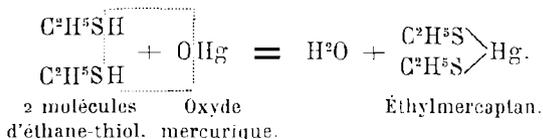
dont l'oxygène a été remplacé par du soufre :



La méthode est générale, et l'on peut obtenir de même les divers thiols en partant des carbures halogénés correspondants.

Les thiols sont analogues aux alcools. Comme ces derniers, ils peuvent donner des éthers-sels (exemple : $\text{C}^2\text{H}^5\text{—S—CO—CH}^3$), et des dérivés sodés (exemple : $\text{C}^2\text{H}^5\text{SNa}$); ils forment de même des éthers-sulfures (exemple : $\text{C}^2\text{H}^5\text{—S—C}^2\text{H}^5$) analogues aux éthers-oxydes.

Ils ont quelques tendances acides : insolubles dans l'eau, ils se dissolvent dans les solutions alcalines, dont le simple contact suffit à remplacer l'hydrogène du groupe SH par le métal; ils réagissent même sur certains oxydes métalliques, et très facilement sur l'oxyde mercurique (d'où le nom de *mercaptans*, par lequel on désigne souvent les thiols), en formant des sortes de sels; exemple :



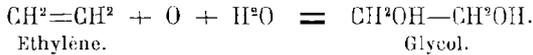
B. — DIALCOOLS OU DIOLS (ALCOOLS DIATOMIQUES).

On les appelle souvent aussi *glycols*, du nom du plus simple d'entre eux, le glycol ordinaire $\text{CH}^2\text{OH—CH}^2\text{OH}$, qui fut découvert par Wurtz en 1856.

- *Modes d'obtention.* — 1. On saponifie le dérivé dihalogéné correspondant; le dibromo-éthane-1-2 ou bromure d'éthylène $\text{CH}^2\text{Br—CH}^2\text{Br}$ fournit ainsi l'éthanediol $\text{CH}^2\text{OH—CH}^2\text{OH}$ ou glycol, dont les deux fonctions alcooliques sont primaires; le dibromopropane-1-3 $\text{CH}^2\text{Br—CH}^2\text{—CH}^2\text{Br}$ donne le propanediol-1-3 $\text{CH}^2\text{OH—CH}^2\text{—CH}^2\text{OH}$, dont les deux fonctions sont également primaires; le dibromopropane-1-2 ou bromure de propylène $\text{CH}^2\text{Br—CHBr—CH}^3$ donne le propanediol-1-2 $\text{CH}^2\text{OH—CHOH—CH}^3$, dont une des fonctions est primaire et l'autre secondaire. Cette méthode est la plus générale; elle permet d'obtenir un diol dont

les deux fonctions sont situées dans la molécule à une distance quelconque l'une de l'autre, leur place étant exactement celle des atomes halogènes (WURTZ).

2. Tout carbure éthylénique, traité avec précaution, à froid, par le permanganate de potasse en solution aqueuse étendue, subit à la fois une oxydation et une hydratation, et fournit un dialcool dont les deux fonctions sont voisines (WAGNER); exemple :

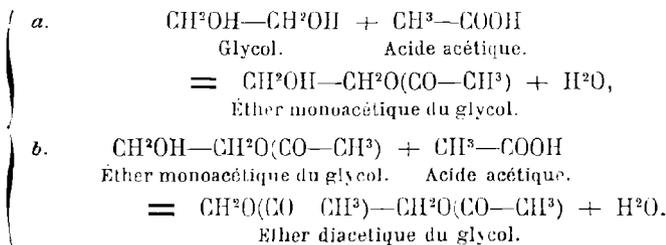


Le propylène $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CH}^3$ fournit de même le propanediol-1-2 $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}^3$, etc. La réaction de Wagner revient, en définitive, à fixer deux groupes OH sur le carbure éthylénique par ouverture de la double liaison.

Rappelons que, si l'oxydation est brutale, la molécule est scindée à l'endroit de la liaison éthylénique (voir p. 70); dans ce cas, d'ailleurs, la réaction se fait en deux phases, dont la première est marquée par la formation d'un diol, lequel se détruit dans la seconde phase.

Propriétés. — Les diols sont des liquides sirupeux ou des corps solides, à point d'ébullition élevé. Le glycol ordinaire $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CH}^2\text{OH}$ est un sirop épais, de saveur sucrée, plus dense que l'eau, soluble dans l'eau et l'alcool, très peu soluble dans l'éther; il bout à 197°, 5.

Chacun des 2 atomes d'hydrogène alcoolique des diols est remplaçable successivement par un radical acide (formation d'éther-sel), par du sodium, ou par un radical alcoolique (formation d'éther-oxyde). Ainsi, en faisant agir l'acide acétique sur le glycol, on obtient d'abord un corps à la fois éther-sel et alcool, puis un corps deux fois éther-sel :

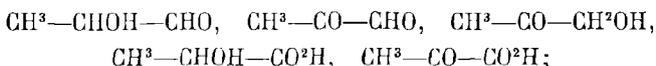


De même, l'action du sodium sur le glycol fournit successivement le glycol monosodé $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CH}^2\text{ONa}$ et le glycol disodé $\text{CH}^2\text{ONa}-\text{CH}^2\text{ONa}$; le premier de ces deux dérivés, en réagissant sur l'iode d'éthyle, donne l'alcool-éther-oxyde ayant pour formule $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CH}^2\text{OC}^2\text{H}^5$, et le second le corps deux fois éther-oxyde $\text{CH}^2\text{OC}^2\text{H}^5-\text{CH}^2\text{OC}^2\text{H}^5$.

Sous l'action des agents d'oxydation, chaque fonction s'oxyde pour son propre compte : la fonction alcool-primaire ($-\text{CH}^2\text{OH}$) se transforme en fonction aldéhyde ($-\text{CHO}$), puis acide ($-\text{CO}^2\text{H}$); la fonction alcool secondaire ($-\text{CHOH}-$) en fonction acétone ($-\text{CO}-$), etc. Le glycol $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CH}^2\text{OH}$, par exemple, peut fournir les composés $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CHO}$, $\text{CHO}-\text{CHO}$, $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CO}^2\text{H}$, $\text{CHO}-\text{CO}^2\text{H}$, $\text{CO}^2\text{H}-\text{CO}^2\text{H}$; et le propanediol-1-2



peut donner les corps



ce dernier composé, en tant que corps à fonction acétone, donne à l'oxydation les deux acides $\text{CH}^3-\text{CO}^2\text{H}$ et HCO^2H .

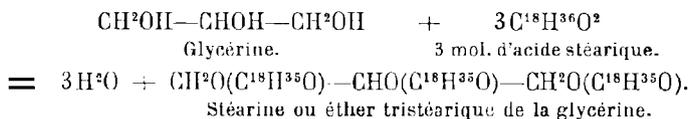
On connaît des diols de structures très diverses, avec des liaisons éthyléniques, des noyaux aromatiques, etc. Ainsi, en saponifiant le dibromure $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CHBr}-\text{CH}^2\text{Br}$, on obtient le phénylglycol $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CHOH}-\text{CH}^2\text{OH}$, corps solide, fusible à 68° ; la terpène $\text{C}^{10}\text{H}^{18}(\text{OH})^2$ est un dialcool dont l'éther dichlorhydrique $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{Cl}^2$ est identique au dichlorhydrate de limonène $\text{C}^{10}\text{H}^{16} \cdot 2\text{HCl}$ (voir p. 100 et 101), etc.

G. — TRIALCOOLS OU TRIOLS (ALCOOLS TRIATOMIQUES).

1. On connaît fort peu de composés à trois fonctions alcool. Le plus simple et le plus important est un liquide sirupeux et de saveur sucrée, la glycérine $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}^2\text{OH}$, qui est deux fois alcool primaire et une fois alcool secondaire. Il fut découvert par Scheele en 1779 dans la préparation de l'emplâtre simple. Friedel et Silva en ont réalisé la synthèse en saponifiant, par l'action directe de l'eau à 160° , le trichloropro-

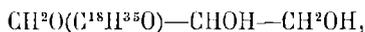
pane-1-2-3 $\text{CH}^2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}^2\text{Cl}$. La glycérine prend aussi naissance quand on traite par une solution aqueuse et froide de permanganate de potasse l'alcool allylique $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CH}^2\text{OH}$, qui fixe ainsi deux groupes OH comme tout composé éthylénique.

La glycérine est très répandue dans le règne végétal et dans le règne animal sous forme d'éthers d'acides organiques acycliques (*acides gras*), et ces éthers ne sont autres que les *corps gras* ordinaires. La stéarine, par exemple, particulièrement abondante dans les graisses, est identique à l'éther formé par l'union de 3 molécules d'acide stéarique $\text{C}^{18}\text{H}^{36}\text{O}^2$ et de 1 molécule de glycérine, avec élimination de 3 molécules d'eau :



Parmi les autres éthers de la glycérine, les plus communs sont l'éther tripalmitique ou tripalmitine (l'acide palmitique étant $\text{C}^{16}\text{H}^{32}\text{O}^2$), et l'éther trioléique ou oléine (l'acide oléique étant $\text{C}^{18}\text{H}^{34}\text{O}^2$). La majeure partie des graisses et des huiles naturelles est constituée par un mélange de stéarine, de palmitine et d'oléine.

En chauffant la glycérine avec de l'acide stéarique, on obtient successivement l'éther monostéarique

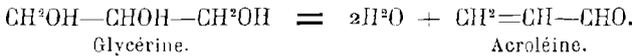


l'éther distéarique $\text{CH}^2\text{O}(\text{C}^{18}\text{H}^{35}\text{O})-\text{CHO}(\text{C}^{18}\text{H}^{35}\text{O})-\text{CH}^2\text{OH}$, et l'éther tristéarique identique à la stéarine naturelle, avec élimination de 1, 2 et 3 molécules d'eau (BERTHELOT, 1854). On réaliserait par le même processus la synthèse de la palmitine, de l'oléine ou de tout autre corps gras.

Les corps gras sont l'unique source de production de la glycérine, qu'ils fournissent sans difficulté par saponification, en même temps que les *acides gras* (CHEVREUL, 1815).

2. La glycérine se décompose quand on la distille à la pression atmosphérique. Il se fait des corps, appelés *polyglycérides*, produits complexes encore mal connus, qui résultent de l'union de plusieurs molécules de glycérine avec élimination d'eau; en même temps, il y a toujours production d'acroléine (propénal)

$\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CHO}$. aldéhyde à fonction éthylénique qui résulte de la soustraction de 2 molécules d'eau à 1 molécule de glycérine (BRANDES) :



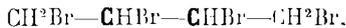
L'oxydation de la glycérine peut donner divers composés. Citons l'aldéhyde glycérique, corps qui est en même temps alcool primaire et alcool secondaire,



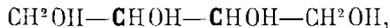
la dioxyacétone. acétone 2 fois alcool primaire $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CO}-\text{CH}^2\text{OH}$;
l'acide mésoxalique. acétone 2 fois acide $\text{CO}^2\text{H}-\text{CO}-\text{CO}^2\text{H}$. etc.

D. — TÉTRAALCOOLS OU TÉTROLS (ALCOOLS TÉTRATOMIQUES).

En saponifiant le tétrabromobutane-1-2-3-4



Griner a reproduit par synthèse un corps solide et de saveur sucrée, l'érythrite



qui possède 2 fonctions alcool primaire et 2 fonctions alcool secondaire, et qui est identique à un composé particulier existant à l'état d'éther-sel dans certains lichens (DE LUYNES).

Par oxydation, l'érythrite fournit des produits divers, parmi lesquels se trouve l'acide tartrique $\text{CO}^2\text{H}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CO}^2\text{H}$, acide bibasique qui est en même temps 2 fois alcool secondaire.

Comme l'acide tartrique, dont elle ne diffère que par la substitution de 2 groupements CH^2OH aux 2 carboxyles, l'érythrite possède 2 carbones asymétriques, le deuxième et le troisième. Parallèlement à ce que l'on observe pour cet acide, la théorie prévoit et il existe effectivement 4 érythrites : l'érythrite droite, l'érythrite gauche, l'érythrite inactive par compensation ou racémique (formée par l'union des deux premières, molécule

à molécule), et l'érythrite inactive par nature ou indédoublable (GRINER; MAQUENNE et G. BERTRAND).

Les autres corps possédant 4 fonctions alcool ont été peu étudiés.

E. — PENTOLS, HEXOLS, ETC.

(ALCOOLS PENTATOMIQUES, HEXATOMIQUES, ETC.).

1. On connaît des corps possédant 5, 6, 7. 8 fois (et plus) la fonction alcool; citons l'arabite ou pentane-pentol



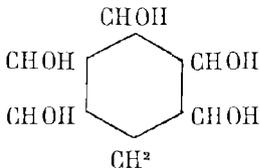
et la mannite ou hexane-hexol (découverte par PROUST en 1806)



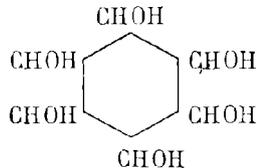
Ces formules présentent plusieurs carbones asymétriques, et à chacune d'elles correspondent divers isomères stéréochimiques qui sont tantôt actifs, tantôt inactifs. Tous sont solides et solubles dans l'eau, et ont en outre une saveur plus ou moins sucrée, propriété organoleptique que nous avons déjà rencontrée chez le glycol, la glycérine et l'érythrite, et qui est ainsi un caractère des polyols.

La question des polyols simples est étroitement liée à celle des polyols qui sont en même temps aldéhydes ou acétones. L'ensemble de tous ces composés forme le groupe des *sucres*, qui sera étudié après les acides.

2. Toutefois, dès maintenant et pour n'y plus revenir, disons un mot de deux polyols dont les groupements fonctionnels font partie intégrante d'une chaîne fermée : la quercite et l'inosite.



Quercite (cyclohexane-pentol).



Inosite (cyclohexane-hexol).

La quercite est la matière sucrée du gland de chêne (BRA-

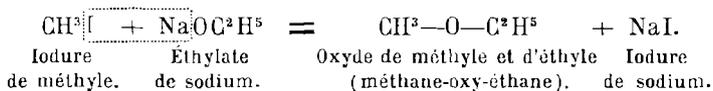
CONNOT); elle possède 5 fonctions alcool. Chauffée à une température convenable avec de l'acide iodhydrique, elle donne différents dérivés benzéniques, et finalement le benzène lui-même C^6H^6 , ce qui établit sa structure hexagonale (PRUNIER). La quercite possède le pouvoir rotatoire, fait en harmonie avec la théorie du carbone asymétrique.

L'inosite possède 6 fonctions alcool. Sous l'action de l'acide iodhydrique, elle fournit pareillement une série de dérivés benzéniques, et finalement le benzène lui-même; sa structure est donc bien hexagonale (MAQUENNE). On a rencontré dans la nature 3 inosites différentes : d'une part, l'inosite droite (AIMÉ GIRARD) et l'inosite gauche (TANRET), dont l'union molécule à molécule a fourni l'inosite racémique; et, de l'autre, l'inosite commune (SCHERER) des haricots verts, du foie et de la rate, etc., qui est indédoublable, c'est-à-dire inactive par nature.

F. — ÉTHERS-OXYDES.

Tout alcool, par substitution d'un résidu alcoolique à l'hydrogène de l'oxydyle, peut fournir un éther-oxyde.

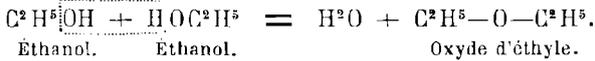
Modes d'obtention. — 1. Le procédé qui consiste à faire réagir les chlorures, bromures et iodures alcooliques sur les alcools sodés (p. 106) est très général : un alcool sodé quelconque peut réagir sur un iodure alcoolique quelconque (WILLIAMSON, 1850), exemple :



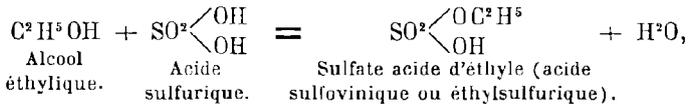
L'oxyde de méthyle et d'éthyle, où les deux radicaux unis à l'oxygène sont différents, est un *éther-oxyde mixte*; la dénomination de *méthane-oxy-éthane* traduit très simplement cette constitution. Les éthers-oxydes où les deux radicaux sont identiques, comme $C^2H^5\text{—O—C}^2H^5$ et $\text{CH}^3\text{—O—CH}^3$, sont dits *éthers-oxydes symétriques*.

2. On prépare, en général, les éthers-oxydes symétriques par

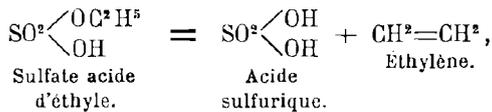
l'action de l'acide sulfurique sur les alcools (¹); l'acide sulfurique élimine 1 molécule d'eau entre 2 molécules d'alcool; exemple :



On se rappelle que l'action de l'acide sulfurique sur les alcools peut donner aussi des carbures éthyléniques; selon la température de l'expérience et les proportions des substances mises en œuvre, c'est l'une ou l'autre des deux réactions qui s'accomplit de préférence. Dans tous les cas, l'acide sulfurique ayant deux fonctions acides, l'une d'elles est éthérifiée, et il se forme tout d'abord, dès la température ordinaire, un éther sulfurique acide; exemple :



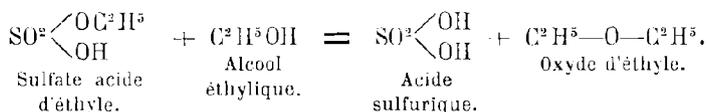
Si l'on a employé un grand excès d'acide sulfurique, et si l'on chauffe le mélange à une certaine température (165° dans le cas de l'alcool éthylique), l'éther-acide produit se dédouble simplement en acide sulfurique, qui est ainsi régénéré, et carbure éthylénique; exemple :



Si, au contraire, la proportion d'acide sulfurique mise en action est restreinte, et si, sur le mélange réagissant chauffé à une température plus basse que la précédente (140° dans le cas de l'alcool éthylique), on fait couler lentement de nouvelles quantités d'alcool, l'éther-acide réagit sur l'alcool en régénérant l'acide sulfurique et en donnant de l'éther-oxyde, qui distille;

(¹) Toutefois la méthode n'est pas applicable aux alcools tertiaires, qui, comme on sait, se convertissent trop facilement en carbures éthyléniques par déshydratation.

exemple :

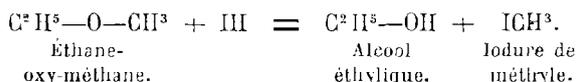


La méthode peut servir à préparer les éthers-oxydes mixtes, à la condition de faire réagir, sur l'éther sulfurique acide primitivement formé, un alcool différent de celui qui a éthérifié tout d'abord l'acide sulfurique.

Propriétés. — Le premier terme $\text{C}^2\text{H}^5\text{—O—CH}^3$ est un gaz facilement inflammable; l'oxyde d'éthyle (éther ordinaire ou *éther dit sulfurique* des pharmacies) $\text{C}^2\text{H}^5\text{—O—C}^2\text{H}^5$ est un liquide léger et mobile, également très combustible, bouillant à 35°. Les autres termes sont liquides ou solides, suivant leur poids moléculaire. Les éthers-oxydes sont insolubles ou peu solubles dans l'eau.

Contrairement aux éthers-sels, les éthers-oxydes sont indécomposables par l'action de l'eau ou des alcalis.

L'action de l'acide iodhydrique scinde l'éther-oxyde; il y a formation d'une molécule d'alcool et d'une molécule d'iodure alcoolique, l'iode ayant tendance à rester fixé au radical le moins carboné; exemple :



L'acide bromhydrique et l'acide chlorhydrique agissent de même, mais beaucoup plus difficilement.

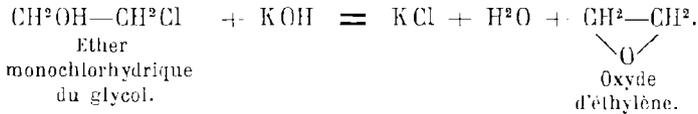
Le chlore et le brome, agissant sur les éthers-oxydes, se substituent directement aux atomes d'hydrogène des deux radicaux, comme si ces derniers n'étaient pas unis à l'oxygène.

Cas de quadrivalence de l'oxygène.

L'oxyde de méthyle peut fixer directement, à basse température, une molécule du gaz HCl . L'existence du corps $(\text{CH}^3)^2\text{O}, \text{HCl}$, qui se forme ainsi, s'interprète aisément si l'on admet que l'oxy-

Ce composé, comme tous les éthers-oxydes internes où l'oxygène relie 2 atomes de carbone séparés par 2 autres atomes de carbone (position γ), est très stable. De même, le diol dont nous avons parlé sous le nom de *terpine* (p. 122) $C^{10}H^{18}(OH)^2$ fournit par perte d'eau un éther-oxyde interne $C^{10}H^{18}O$; celui-ci est identique à l'eucalyptol de l'essence d'eucalyptus et au cinéol du semencontra.

D'autres fois, l'élimination d'eau ne se fait que par voie indirecte. Ainsi, en traitant par la potasse l'éther monochlorhydrique du glycol, on obtient un composé connu sous le nom d'*oxyde d'éthylène*, par simple soustraction d'acide chlorhydrique (Wurtz) :

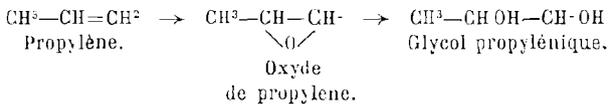


L'*oxyde d'éthylène* est ainsi l'*anhydride du glycol* ordinaire $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CH}^2\text{OH}$. C'est un liquide bouillant à $13^{\circ},5$. Au point de vue des propriétés chimiques, il représente le type des éthers-oxydes internes résultant de l'élimination d'eau entre deux fonctions alcooliques voisines (position α). Parmi ses réactions spécifiques, mentionnons les deux suivantes, particulièrement simples :

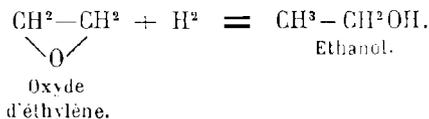
L'oxyde d'éthylène peut fixer directement les éléments de l'eau ou des acides (tel HCl), en régénérant le glycol $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CH}^2\text{OH}$ ⁽¹⁾, ou les monoéthers-sels du glycol (tel $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CH}^2\text{Cl}$).

Isomérique avec l'acétaldéhyde CH^3-CHO , l'oxyde d'éthylène fournit, comme ce dernier, l'alcool éthylique $\text{CH}^3-\text{CH}^2\text{OH}$ par fixation de 2 atomes d'hydrogène sous l'action de l'amalgame de

¹⁾ Dans le passage des carbures éthyleniques aux dialcools dans lesquels les deux fonctions sont voisines, par addition de deux groupes OH (c'est-à-dire O + H-O) sous l'action du permanganate de potasse étendu, il se fait d'abord un composé analogue à l'oxyde d'éthylène, et cet éther-oxyde interne fixe immédiatement H²O en donnant le dialcool; exemple :

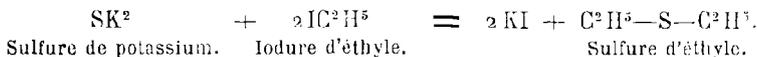


sodium en présence de l'eau :

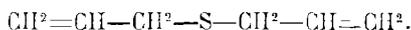


Éthers-sulfures.

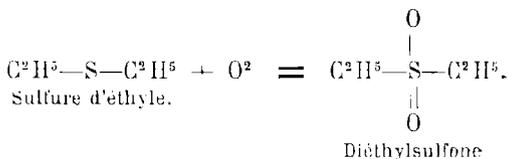
Le meilleur moyen d'obtenir des éthers-sulfures est de faire réagir les iodures alcooliques sur les sulfures alcalins neutres; exemple :



L'essence d'ail est en grande partie formée de sulfure d'allyle



Tous les éthers-sulfures peuvent fixer 2 atomes d'oxygène sous l'action du permanganate de potasse, avec formation de corps neutres appelés *sulfones*; exemple :

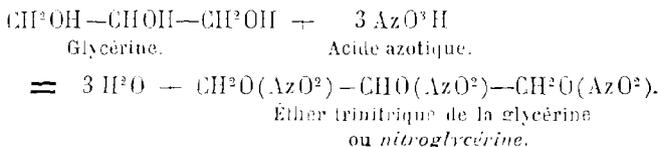


G. — ÉTHERS-SELS.

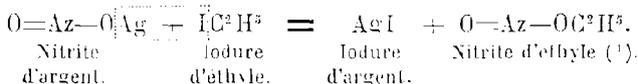
I. — ÉTHERS D'ACIDES MINÉRAUX.

Il a déjà été montré que les éthers d'hydracides sont identiques avec les carbures halogénés correspondants (*voir* p. 105). Rappelons que ces composés, chauffés avec de la potasse, fournissent de préférence soit l'alcool correspondant (par saponification), soit le carbure éthylénique (par soustraction d'hydracide), suivant que l'alcali est employé en solution aqueuse ou alcoolique.

Les éthers des autres acides minéraux peuvent aussi, en général, se préparer par l'action directe de l'acide sur l'alcool; exemple :

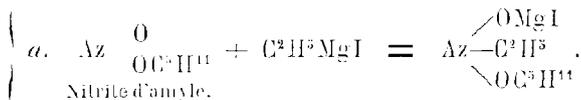


Une méthode très élégante consiste à faire la double décomposition entre un iodure alcoolique et un sel de plomb ou d'argent; exemple :



La saponification, d'ailleurs, est toujours facile : par l'action des lessives alcalines ou des hydrates métalliques, on régénère aisément l'alcool.

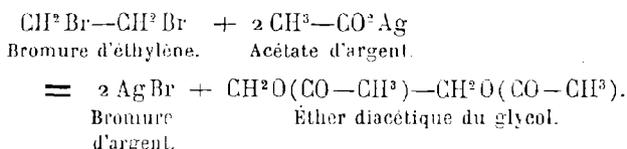
Comme les éthers des acides organiques et suivant un mode en tout semblable (voir p. 116 et 118) les éthers des acides minéraux oxygènes sont susceptibles, en général, de réagir sur les composés organométalliques du zinc ou du magnésium. Quand on traite, par exemple, le nitrite d'amylo par l'iode d'éthylmagnésium, deux groupes éthyle se fixent sur l'azote, avec élimination d'alcool amylique iodomagnésien; si l'on décompose ensuite par l'eau le produit magnésien diéthylé ainsi formé, il y a mise en liberté de diéthylhydroxylamine (MORLET):



(¹) Le nitroéthane $\text{C}^2\text{H}_5\text{Az}\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ est isomérique avec le nitrite d'éthyle, et il se forme toujours en même temps que celui-ci dans la réaction. Le fait est général : dans l'action d'un iodure alcoolique sur le nitrite d'argent, le dérivé nitre et l'éther nitreux se produisent simultanément (VICTOR MEYER). Ils sont faciles à séparer par distillation, le dérivé nitre bouillant toujours beaucoup plus haut.

employé est, en général, l'acide sulfurique ou le gaz chlorhydrique (¹).

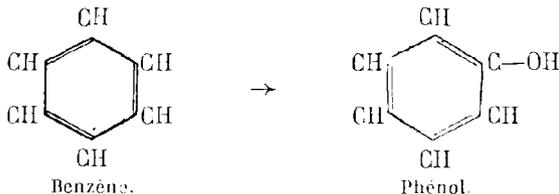
Un procédé très sûr et tout à fait général consiste à faire réagir les carbures halogénés sur les sels d'argent des acides à étherifier; c'est en chauffant le bromure d'éthylène avec de l'acétate d'argent que Wurtz obtint en 1856 l'éther diacétique du glycol, dont la saponification lui fournit le glycol lui-même :



Les éthers des acides organiques sont des liquides à odeur généralement agréable ou des solides le plus souvent inodores; ils sont insolubles ou peu solubles dans l'eau. Relativement à leur poids moléculaire, leur point d'ébullition est peu élevé: ainsi, le formiate de méthyle $\text{H}-\text{CO}^2\text{CH}^3$ bout à 35°, et l'acétate d'éthyle (éther acétique ordinaire) $\text{CH}^3-\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ à 78°. Ils sont, en général, faciles à saponifier par les lessives alcalines ou les hydrates métalliques. Rappelons leur transformation directe par réduction en alcools primaires, et leurs réactions sur les composés organo-métalliques du zinc et du magnésium (*voir* p. 115, 116 et 118).

FONCTION PHÉNOL.

Les phénols sont des composés qui résultent de la substitution de l'oxydyle OH à l'hydrogène du noyau dans les carbures aromatiques; exemple :



(¹) Pour préparer, par exemple, le butyrate d'éthyle

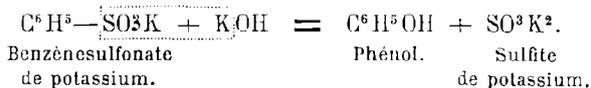


on distille un mélange d'acide butyrique $\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$, d'alcool ordi-

Ce n'est qu'en 1860 que les phénols, jusqu'alors confondus avec les alcools, furent rangés dans une classe spéciale par Berthelot.

Libres ou sous forme de combinaisons diverses, on en rencontre un certain nombre chez les êtres vivants, et plus particulièrement dans les essences végétales, qui sont souvent la matière première de leur fabrication. La distillation sèche des matières organiques oxygénées, telles que le bois et la houille, donne également naissance à toute une série de composés phénoliques: plusieurs phénols se retirent industriellement du mélange complexe connu sous le nom de *créosote* et ayant cette origine.

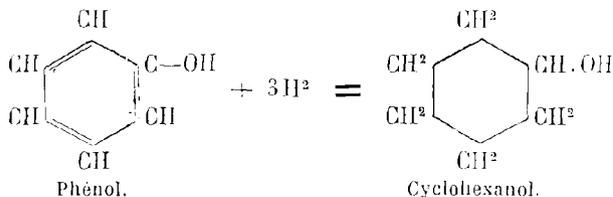
Le plus simple des phénols est le phénol ordinaire C^6H^5-OH , qui n'est autre que le benzène C^6H^6 dont un atome d'hydrogène a été remplacé par le groupe OH . Pour passer du benzène au phénol, on ne peut songer à traiter le benzène monochloré ou monobromé par la potasse, les carbures aromatiques halogénés dans le noyau étant inattaquables par les alcalis (*voir* p. 98): on est obligé de substituer tout d'abord le groupe SO^3H à un atome d'hydrogène au moyen de l'acide sulfurique (*voir* p. 90), et de faire réagir ensuite la potasse en fusion sur l'acide sulfoné ainsi produit; il y a élimination de sulfite alcalin et formation de phénol (DUSART, WURTZ, KÉKULÉ, 1867);



La fonction phénol a donc pour groupement fonctionnel $\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$, étant bien entendu que l'atome de carbone fait partie d'un noyau aromatique. Les doubles liaisons de ce dernier peuvent être facilement hydrogénées, comme dans le benzène et les hydrocarbures qui en dérivent, quand on fait passer à chaud un courant d'hydrogène et de vapeur du phénol considéré sur du nickel réduit; on obtient ainsi, par fixation de 6 atomes d'hydro-

naire C^6H^5-OH et d'acide sulfurique; le distillat est lavé à l'eau alcaline, qui élimine l'acide butyrique et l'alcool qui ont pu ne pas être étherifiés, puis séché sur le chlorure de calcium.

gène, l'alcool secondaire cyclique saturé correspondant (SABATIER et SENDRENS); exemple :

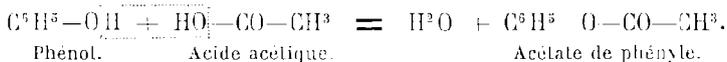


Le groupement $\begin{array}{c} | \\ \text{C} \text{---} \text{OH} \\ | \end{array}$ rappelle celui des alcools tertiaires $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \text{---} \text{OH} \\ \diagdown \end{array}$; il en diffère par ce fait que le carbone, situé dans le noyau aromatique, est lié par 2 valences à 1 atome de carbone, et par 1 valence à un autre atome de carbone, au lieu d'échanger, comme dans le cas des alcools tertiaires (*voir* p. 108), 3 valences avec 3 atomes de carbone différents (1). Il y a, d'ailleurs, plusieurs points de ressemblance frappante entre les phénols et les alcools tertiaires.

Analogies entre les phénols et les alcools (plus spécialement les alcools tertiaires).

Comme les alcools, les phénols sont des composés neutres, susceptibles de donner :

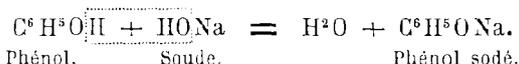
1° Des éthers-sels, par substitution de radicaux acides à l'hydrogène du groupe OH ou hydrogène *phénolique*; exemple :



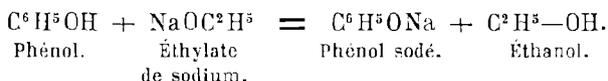
Ces éthers-sels régénèrent facilement l'acide et le phénol par saponification.

() Le groupement ---C(OH)---CH--- n'est stable qu'en chaîne fermée; dans une chaîne ouverte, où il peut prendre naissance par l'action des alcalis sur un groupement halogéné comme ---CCl---CH--- , il n'est pas stable et passe à la forme cétonique $\text{---CO---CH}^2\text{---}$.

comme de véritables acides, les phénols réagissent immédiatement sur la potasse ou la soude avec dégagement de chaleur, et ces dérivés alcalins des phénols sont solubles dans l'eau, en sorte que tous les phénols se dissolvent dans les solutions de potasse ou de soude; exemple :

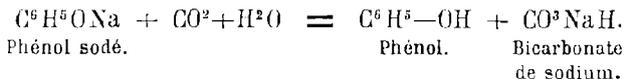


Les phénols déplacent même les alcools des alcools sodés; exemple :



Les dérivés métalliques des phénols sont ainsi plus ou moins comparables à des sels : ce sont des sortes de *phénates*. C'est le noyau aromatique, lequel est *électronégatif*, qui communique à l'hydrogène phénolique la propriété d'être remplaçable par un métal alcalin sous la seule action des alcalis, comme cela arrive pour les acides minéraux ou pour les acides organiques proprement dits (à carboxyle —CO²H).

Sous ce rapport, les phénols se comportent donc comme des acides faibles. Mais là s'arrête l'analogie : les phénols sont neutres au tournesol ou aux divers réactifs colorés des acides; et tous les acides, même l'acide carbonique, pourtant très faible, déplacent les phénols de leurs solutions alcalines; exemple :



Observons toutefois que, si l'on fixe sur le noyau aromatique des résidus AzO², lesquels sont fortement électronégatifs, la molécule acquiert des propriétés de plus en plus acides. Ainsi le trinitrophénol C⁶H²(AzO²)³OH, composé jaune et très amer qui provient de l'action directe de l'acide nitrique sur le phénol, rougit le tournesol et n'est pas déplacé de ses combinaisons salines par l'acide carbonique, qu'il chasse tout au contraire des

carbonates; à cause de ce caractère acide et aussi de sa saveur très amère, on l'appelle d'ordinaire *acide picrique*.

3° On sait que les éthers d'hydracides des alcools peuvent se former directement par l'action des hydracides sur les alcools, et que, en outre, ceux des alcools tertiaires sont très peu stables, l'eau seule les saponifiant aisément. Au contraire, les éthers d'hydracides des phénols (tel C^6H^5Cl , éther chlorhydrique du phénol C^6H^5OH) ne prennent pas naissance par éthérisation directe; et l'on sait que, pour les préparer, comme ils sont identiques aux carbures correspondants halogénés dans le noyau, on attaque directement les carbures aromatiques par le brome ou le chlore dans les conditions expérimentales voulues (*voir* p. 97).

Réactions colorées des phénols.

Presque tous les phénols fournissent, au contact du chlorure ferrique en solution aqueuse étendue et neutre, une coloration qui est bleue, violette, verte, noire ou rouge, suivant les cas; le phénol ordinaire C^6H^5-OH , par exemple, donne une coloration bleu violet.

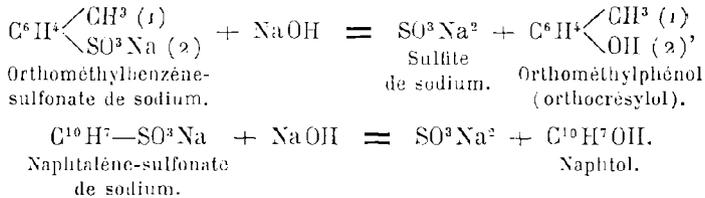
Si, à de l'acide sulfurique additionné d'azotite de soude, on ajoute une trace d'un phénol quelconque et qu'on chauffe doucement, on observe une coloration intense, variable avec chaque genre de phénol.

La fonction phénol peut exister 1, 2, 3, 4, ..., n fois dans la même molécule; le composé correspondant est un monophénol (phénol monoatomique), un diphénol (phénol diatomique), un triphénol (phénol triatomique), etc.

A. — MONOPHÉNOLS (PHÉNOLS MONOATOMIQUES).

La synthèse du phénol ordinaire au moyen de l'acide benzène-sulfonique et de la potasse (*voir* p. 135) est un cas particulier d'une méthode générale: tout dérivé sulfoné dans le noyau, traité par la potasse ou la soude en fusion, fournit le phénol

correspondant (DUSART, WURTZ, KÉKULÉ): exemples :

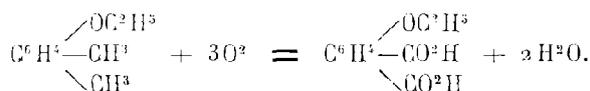
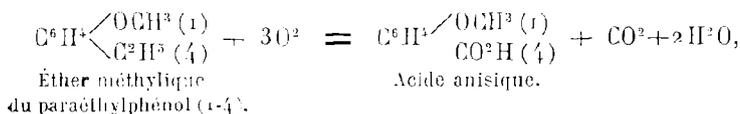


Les monophénols sont le plus souvent des corps solides, à odeur désagréable et forte, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther; ils sont, en général, entraînés par la vapeur d'eau; presque tous jouissent de propriétés caustiques vis-à-vis des tissus vivants et sont plus ou moins antiseptiques. Leur point d'ébullition est très supérieur à celui des carbures correspondants : le phénol ordinaire $\text{C}^6\text{H}^5\text{—OH}$ bout à 181° ; des trois méthylphénols ou crésylols isomériques $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \swarrow \text{CH}^3 \\ \searrow \text{OH} \end{array}$, le dérivé ortho bout à 191° , le dérivé méta à 203° , et le dérivé para à 202° ; le thymol ou méthylisopropylphénol $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \swarrow \text{CH}^3 \text{ (1)} \\ \searrow \text{OH} \text{ (3)} \\ \searrow \text{CH}(\text{CH}^3)_2 \text{ (4)} \end{array}$ (de l'essence de thym) bout à 230° , etc.

Ils sont attaqués par le chlore, le brome, l'acide azotique, l'acide sulfurique, et cela beaucoup plus facilement que les carbures. Le brome, par exemple, réagit à froid sur le phénol ordinaire, en solution aqueuse, en donnant le tribromophénol $\text{C}^6\text{H}^2 \begin{array}{l} \swarrow \text{OH} \text{ (1)} \\ \searrow \text{Br}^3 \text{ (2-4-6)} \end{array}$. L'acide azotique, même étendu, attaque le même phénol, à froid, en donnant un mélange d'ortho- et de paranitrophénol $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \swarrow \text{OH} \\ \searrow \text{AzO}^2 \end{array}$; si l'on emploie l'acide concentré, on obtient le trinitrophénol $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \swarrow \text{OH} \text{ (1)} \\ \searrow \text{AzO}^2 \text{ (2-4-6)} \end{array}$ ou acide picrique, dont il a été parlé plus haut, réaction violente qui n'est pas sans présenter des dangers. Avec l'acide sulfurique, il y a production facile d'acides sulfonés; le phénol ordinaire fournit un mélange des deux acides sulfoniques ortho et para $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \swarrow \text{OH} \\ \searrow \text{SO}^3\text{H} \end{array}$.

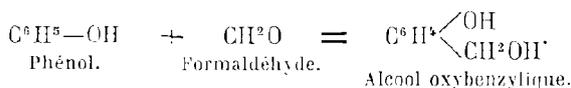
Les chaînes latérales, comme dans le cas des carbures, sont

détruites par les agents d'oxydation et converties en autant de carboxyles $-\text{CO}^2\text{H}$; il convient de dire toutefois que l'oxydation ne se fait régulièrement que si l'on prend la précaution de protéger (bloquer) au préalable la fonction phénol en l'éthérifiant (éther-oxyde ou éther-sel); exemple :



ALCOOLS-PHÉNOLS.

On substitue le groupement fonctionnel alcool primaire CH^2OH à 1 atome d'hydrogène du noyau en faisant réagir sur les phénols la solution aqueuse d'aldéhyde formique CH^2O en présence d'un alcali (MAXASSE et LEDERER); exemple :



Dans cette réaction, qui revient, en définitive, à fixer les éléments de l'aldéhyde formique sur les phénols, il se fait, en général, deux alcools primaires isomériques; ainsi, dans le cas du phénol ordinaire, on obtient à la fois l'alcool orthoxybenzylique ou saligénine $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \swarrow \text{OH} (1) \\ \searrow \text{CH}^2\text{OH} (2) \end{array}$.

et l'alcool paraoxybenzylique $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \swarrow \text{OH} (1) \\ \searrow \text{CH}^2\text{OH} (4) \end{array}$.

Indépendamment de cette méthode de synthèse, on peut, d'ailleurs, créer des fonctions alcooliques (primaires, secondaires ou tertiaires) dans les chaînes latérales des phénols comme dans celles des carbures, à la façon ordinaire.

Tous les phénols-alcools sont solides; ils sont, en général, peu solubles dans l'eau. Beaucoup d'entre eux, telle la saligénine (découverte par Piria), colorent en bleu le chlorure ferrique, grâce à la fonction phénol, à laquelle ils doivent également la propriété d'être solubles dans les lessives alcalines.

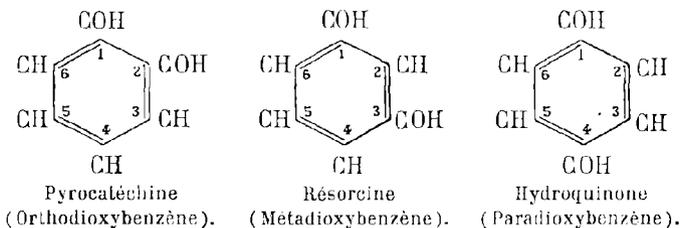
B. — POLYPHÉNOLS (PHÉNOLS POLYATOMIQUES).

En principe, la réaction génératrice des monophénols, répétée plusieurs fois dans la même molécule, conduit aux polyphénols.

Il importe de distinguer les corps où les diverses fonctions phénoliques sont fixées sur un seul et même noyau aromatique, et ceux où chaque fonction phénol est portée par un noyau différent. Chez les premiers, les fonctions phénoliques, tout en étant distinctes, s'influencent réciproquement, à cause de leur voisinage, en sorte qu'ils jouissent de certaines propriétés quelque peu spéciales; dans les autres polyphénols, au contraire, où les fonctions phénol, portées par des noyaux différents, sont complètement indépendantes les unes des autres, chacune d'elles se comporte comme si elle était seule dans la molécule. Il ne sera question, dans ce qui suit, que des polyphénols dont 2 ou 3 fonctions phénol coexistent dans le même noyau.

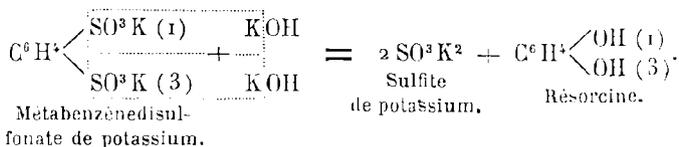
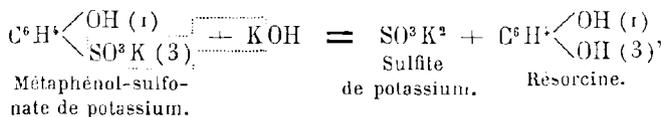
I. — DIPHÉNOLS (PHÉNOLS DIATOMIQUES).

Les 3 diphénols les plus simples sont les 3 isomères suivants :

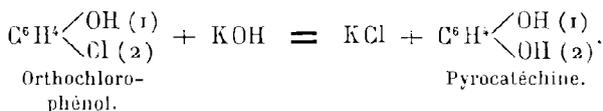


Lorsqu'on traite par les alcalis en fusion les dérivés sulfoniques des monophénols ou les dérivés disulfoniques des carbures, on donne naissance à des diphénols. On obtient, par exemple, la résorcine en partant soit de l'acide métaphénolsul-

fonique, soit de l'acide métabenzène-disulfonique :



Les monophénols halogénés et les carbures halogénés sulfoniques conduisent également aux diphénols par fusion avec les alcalis; exemple :



Il est à remarquer que, dans la création de deux fonctions phénol dans le même noyau, le dérivé qu'on obtient n'est pas toujours celui qui était prévu, les diphénols ortho (1-2) et para (1-4) tendant à donner par isomérisation les diphénols méta (1-3) toujours plus stables. Ainsi, le parachlorobenzènesulfonate $\text{C}^6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{l} \text{Cl (1)} \\ \text{SO}^3\text{Na (4)} \end{array} \right.$ fournit non pas l'hydroquinone ou paradiphénol correspondant, mais le diphénol méta ou résorcine; l'isomérisation consiste dans la *transposition moléculaire* (*migration moléculaire*) d'un groupe OH en position 4 vers la position 3.

Propriétés. — Les diphénols sont des corps solides, à point d'ébullition élevé (la résorcine, par exemple, bout à 276°), plus solubles dans l'eau que les monophénols.

La pyrocatechine et tous les diphénols ortho (c'est-à-dire où les 2 oxyhydryles sont l'un par rapport à l'autre en position 1-2) donnent avec le chlorure ferrique une coloration verte, qui vire au violet rouge par l'ammoniaque ou les carbonates alcalins; la résorcine et tous les diphénols méta fournissent avec le même réactif une coloration violette; l'hydroquinone et les diphénols

para ne donnent pas de coloration. Ces divers corps sont tous réducteurs : ils réduisent la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal; l'hydroquinone et les autres paradiphénols réduisent même le chlorure ferrique (1).

Les diphénols ont des tendances *acides* plus marquées que les monophénols, mais sont toutefois sans action sur les carbonates alcalins. Les diphénols ortho sont ceux qui dégagent le moins de chaleur en réagissant sur les alcalis.

On peut, à volonté, étherifier une seule ou deux fonctions phénol. Ainsi, suivant qu'on fait réagir 1 molécule d'iodeure de méthyle CH_3I sur la pyrocatechine monosodée $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{ONa (1)} \\ \diagdown \text{OH (2)} \end{matrix}$, ou 2 molécules du même corps sur la pyrocatechine disodée $\text{C}^6\text{H}_2 \begin{matrix} \diagup \text{ONa (1)} \\ \diagdown \text{ONa (2)} \end{matrix}$, on obtient, soit le gaïacol $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{OCH}_3 (1) \\ \diagdown \text{OH (2)} \end{matrix}$ ou éther monométhylrique, soit le vétratol $\text{C}^6\text{H}_2 \begin{matrix} \diagup \text{OCH}_3 (1) \\ \diagdown \text{OCH}_3 (2) \end{matrix}$ ou éther diméthylrique de la pyrocatechine. Par l'action de l'acide iodhydrique HI, on peut d'ailleurs *déméthyliser* le gaïacol et le vétratol et régénérer la pyrocatechine et l'iodeure de méthyle.

Comme dans les monophénols et à la condition de *bloquer* les fonctions phénol, les chaînes latérales sont transformées par oxydation en autant de carboxyles.

Citons, parmi les diphénols à chaînes latérales, l'orcine $\text{C}^6\text{H}_2 \begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 (1) \\ \diagdown \text{OH (3)} \\ \diagdown \text{OH (5)} \end{matrix}$, qui est en relation avec les deux matières

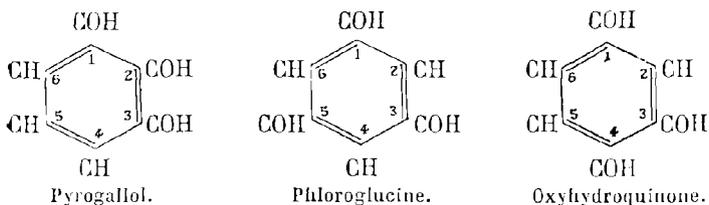
colorantes connues sous le nom d'*orseille* et de *tourne-sol*, et l'aïllypyrocatechine, dont l'éther monométhylrique ou eugénol

$\text{C}^6\text{H}_3 \begin{matrix} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 (1) \\ \diagdown \text{OCH}_3 (3) \\ \diagdown \text{OH (4)} \end{matrix}$ constitue la majeure partie de l'essence de girofle.

(1) Ils se transforment ainsi en quinones par perte d'hydrogène (voir p. 176).

II. — TRIPHÉNOLS (PHÉNOLS TRIATOMIQUES).

Voici les formules des triphénols les plus simples :



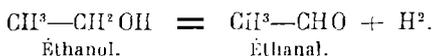
Ce sont des corps très solubles dans l'eau, colorant le chlorure ferrique, encore plus réducteurs et à tendances plus acides que les diphénols.

II. — FONCTION ALDÉHYDE.

La découverte du premier aldéhyde, l'aldéhyde éthylique, est due à Döbereiner (1821).

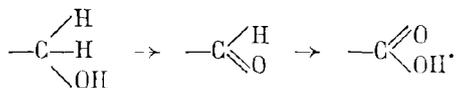
Les aldéhydes ont pour groupement fonctionnel $\text{—C} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$. On en rencontre un certain nombre à l'état libre dans la nature, en particulier dans les essences végétales.

1. Les aldéhydes sont des alcools primaires déshydrogénés; les alcools primaires, en effet, sont susceptibles, sous l'influence d'agents catalytiques divers, de se dédoubler en hydrogène et aldéhyde correspondant. Une méthode simple et régulière (qui est fort avantageuse pour préparer bon nombre d'aldéhydes), consiste à faire passer des vapeurs de l'alcool sur du cuivre réduit convenablement chauffé (SABATIER et SENDERENS); exemple :

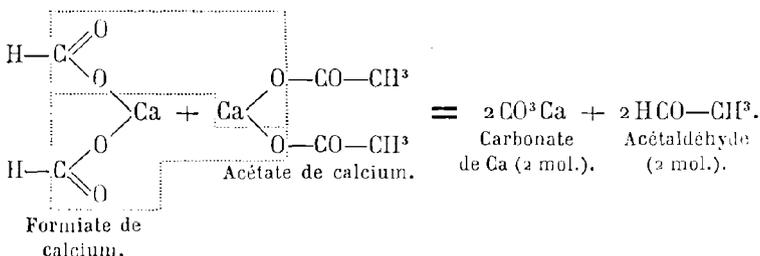


Les aldéhydes se forment, en outre, comme produits intermédiaires, dans le passage, par voie d'oxydation, des alcools pri-

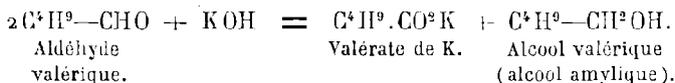
maires aux acides (DOEBEREINER) :



Réciproquement, ils représentent les termes intermédiaires dans le passage, par voie de réduction, des acides aux alcools. Tandis que la transformation des aldéhydes en alcools primaires se fait toujours par hydrogénation directe (WURTZ, p. 115), le passage des acides aux aldéhydes n'est, en général, possible que par des moyens détournés; c'est ainsi que, pour remonter de l'acide acétique $\text{CH}_3\text{—CO}^2\text{H}$ à l'acétaldéhyde $\text{CH}_3\text{—CHO}$, on est obligé de distiller à sec un mélange équimoléculaire de formiate et d'acétate de calcium ou de baryum, cas particulier d'une méthode générale de synthèse des aldéhydes (LIMPRICHT, PIRIA, KOLBE) :

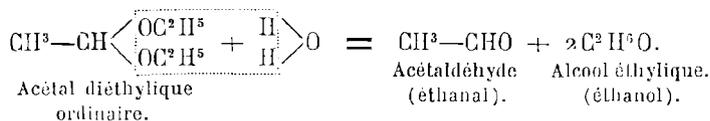


Une réaction qui montre clairement que les aldéhydes sont à cheval, pour ainsi dire, entre les alcools et les acides, est celle que la potasse alcoolique donne avec certains aldéhydes : 2 molécules d'aldéhyde entrant en réaction, l'une d'elles est hydrogénée, la seconde est oxydée, et l'on obtient à la fois l'alcool et l'acide (CANNIZZARO); exemple :



2. On envisage les aldéhydes comme les anhydrides de glycols particuliers, dont les 2 oxydryles auraient remplacé 2 atomes

et 2 molécules d'alcool étant ainsi mis en liberté; exemple :

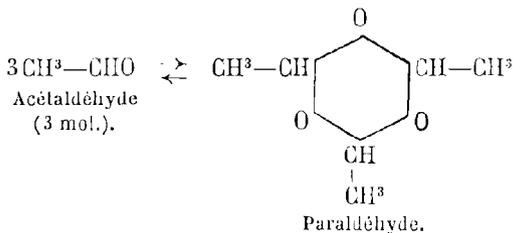


Les aldéhydes, qui fournissent directement et si facilement les alcools primaires par fixation de 2 atomes d'hydrogène, et les acides par fixation de 1 atome d'oxygène, sont par cela même des composés en quelque sorte incomplets; leur molécule est dans un état d'équilibre instable, qui se traduit, en fait, par une grande activité chimique. Dans les réactions suivantes, pour permettre la formation de nouveaux corps, nous verrons tantôt la double liaison entre le carbone et l'oxygène du groupement

fonctionnel $\text{—C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{=} \\ \text{O} \end{array}$ s'ouvrir (comme cela arrive dans la trans-

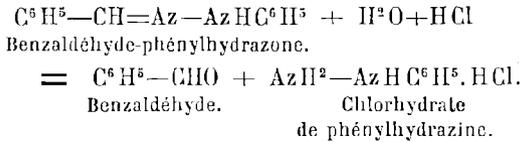
formation de ce groupement en groupement fonctionnel alcool primaire $\text{—CH}^2\text{OH}$ par fixation de H^2), tantôt l'oxygène s'éliminer à l'état d'eau.

3. Deux ou plusieurs molécules d'aldéhyde peuvent, dans des conditions déterminées, s'unir par addition pure et simple. Prenons comme exemple l'acétaldéhyde $\text{CH}^3\text{—CHO}$. Ce corps, qui bout à 21°, se polymérise sous l'influence de traces de chlorure de zinc, ou même spontanément avec le temps, en donnant le paralaldéhyde, liquide bouillant à 124°, qui répond à la formule d'un polymère triple $(\text{C}^2\text{H}^4\text{O})^3$. Le paralaldéhyde, traité par un peu d'acide sulfurique concentré, régénère presque



aussitôt l'aldéhyde primitif $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$; soumis à la méthode d'hydrogénation par l'acide iodhydrique (voir p. 64), il fournit non pas un carbure forménique en C^6 , mais l'éthane C^2H^6 ; ces faits

Ces divers corps régénèrent leurs composants sous l'action des acides étendus; exemple :



Comme les hydrazones simples ou substituées, et surtout les semicarbazones, sont presque toujours des corps solides peu solubles, on met souvent à profit cette propriété pour extraire des mélanges les aldéhydes, qu'on régénère ensuite, à l'état pur, des hydrazones ou semicarbazones par l'action des acides étendus.

9. Les aldéhydes réagissent encore sur beaucoup d'autres substances (alcools, acétones, acides, amines, etc.); rappelons leur action sur les composés organométalliques du zinc ou du magnésium, qui conduit à la synthèse d'alcools secondaires (*voir* p. 151).

10. Indiquons, pour terminer, quelques *réactions analytiques*;

1° Les aldéhydes sont des corps essentiellement réducteurs: ils précipitent l'argent à l'état métallique des solutions ammoniacales de nitrate d'argent, et réduisent facilement la liqueur de Fehling, passant ainsi à l'état d'acides par fixation d'oxygène.

2° Lorsqu'on ajoute une trace d'un aldéhyde à une solution aqueuse de fuchsine préalablement décolorée par l'acide sulfureux, on observe bientôt une coloration rouge violacé, due à la production de bases colorées complexes (SCHIFF).

Tels sont les caractères essentiels de la fonction aldéhyde. Ces généralités étant connues, nous allons parcourir rapidement les diverses classes d'aldéhydes, en commençant par les monoaldéhydes.

A. — MONOALDÉHYDES.

I. — ALDÉHYDES A CHAÎNE OUVERTE (ACYCLIQUES).

Le plus simple est l'aldéhyde méthylique ou formaldéhyde (méthanal) H—CHO , qui fut découvert par Hofmann en 1868.

C'est un composé gazeux à la température ordinaire, très instable, et se polymérisant spontanément avec une extrême rapidité (1). Les autres termes sont généralement des liquides légers, bouillant beaucoup plus bas que les alcools correspondants : l'acétaldéhyde $\text{CH}_3\text{—CHO}$ (éthanal) bout à 21° et est très soluble dans l'eau; l'aldéhyde isovalérique $(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}_2\text{—CHO}$ bout à 92° et est peu soluble dans l'eau.

L'acroléine $\text{CH}_2\text{=CH—CHO}$, aldéhyde à fonction éthylnique, est un liquide à odeur irritante, qui bout à 52° ; il donne le dibromure $\text{CH}_2\text{Br—CHBr—CHO}$ par fixation de 2 atomes de brome. On connaît d'autres aldéhydes non-saturés, éthylniques, diéthylniques et même acétylniques (voir p. 154); le citral $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}$ est un aldéhyde deux fois éthylnique qui se trouve dans l'essence de citron et de lemon-grass.

(Voir plus loin *Aldéhydes acétylniques*).

II. — ALDÉHYDES AROMATIQUES.

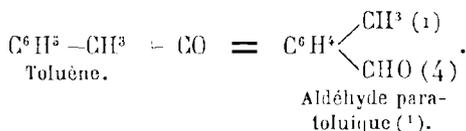
Nous désignons sous ce nom les aldéhydes qui renferment un noyau aromatique dans leur molécule. Le noyau peut être directement uni au groupement fonctionnel, comme dans l'aldéhyde benzylique $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CHO}$, ou en être séparé par un ou plusieurs atomes de carbone, comme dans l'aldéhyde phénylacétique $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CHO}$ et l'aldéhyde cinnamique ou phénylacroléine $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH—CHO}$.

Les aldéhydes où le groupement fonctionnel est directement uni au noyau sont un peu spéciaux. Ainsi, indépendamment des modes généraux de formation des aldéhydes, on peut encore les obtenir par des méthodes particulières, dont la suivante est remarquable par son élégante simplicité : l'oxyde de carbone CO se fixe directement sur le noyau aromatique (ce qui revient à substituer CHO à H dans ce noyau), quand on fait réagir ce gaz sur les carbures aromatiques en présence du gaz chlorhy-

(1) On désigne à tort sous le nom de *trioxyméthylène* le polymère commercial $(\text{CH}_2\text{O})_n$. C'est une poudre blanche, amorphe et insoluble, qui se comporte, en général, dans les réactions, comme le méthanal H.CHO .

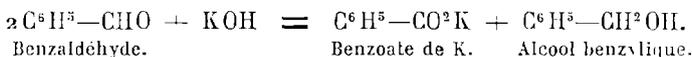
Le *formol* commercial est une solution aqueuse concentrée d'aldéhyde formique. L'addition d'acide sulfurique y détermine la formation du polymère $(\text{CH}_2\text{O})_n$, qui se précipite.

drique HCl, du chlorure cuivreux Cu^2Cl^2 , et du chlorure ou du bromure d'aluminium (GATTERMANN); exemple :

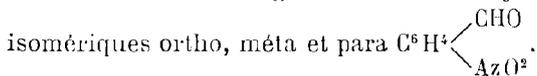


Autre particularité des mêmes aldéhydes : ces corps, tout en étant très oxydables et réduisant le nitrate d'argent ammoniacal. sont sans action sur la liqueur de Fehling.

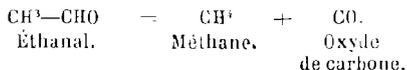
En général, les aldéhydes aromatiques sont des liquides à odeur agréable, à peine solubles dans l'eau, et bouillant toujours plus bas que les alcools correspondants; l'aldéhyde benzylique $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CHO}$, qui forme la majeure partie de l'essence d'amandes amères (LIEBIG et WOLHER), bout à 179° ; l'aldéhyde cinnamique $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$, constituant principal de l'essence de cannelle, distille à 247° (DUMAS et PELIGOT). La potasse alcoolique les transforme presque tous avec facilité en alcools et acides correspondants, conformément à la réaction de Cannizzaro (voir p. 146); tel est le cas, notamment, de l'aldéhyde benzylique et de l'aldéhyde cinnamique :



Le noyau aromatique garde ses propriétés spéciales; ainsi, l'action de l'acide azotique sur l'aldéhyde benzylique fournit directement le mélange des trois aldéhydes nitrobenzoïques

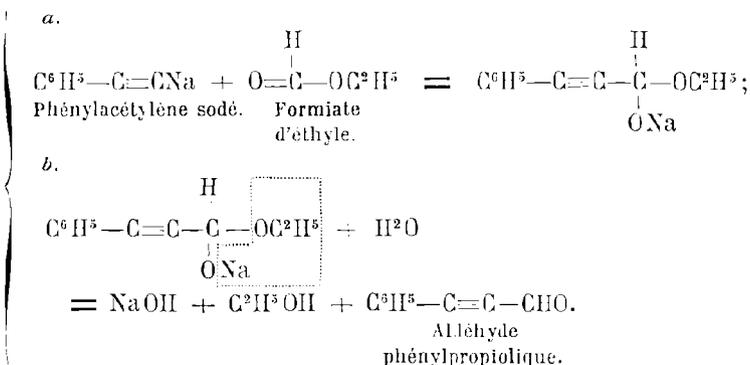


(1) Cette réaction est réciproque du dédoublement que peuvent subir, plus ou moins nettement, la plupart des aldéhydes, sous l'action à chaud de certains agents catalytiques, et même sous la seule influence de la chaleur; exemple :



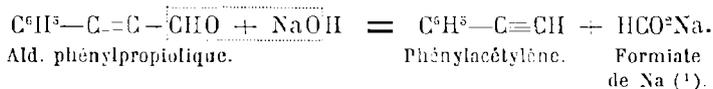
III. — ALDÉHYDES ACÉTYLÉNIQUES.

Les carbures acétyléniques sodés, traités par les éthers formiques, fournissent, par ouverture de la double liaison entre le carbone et l'oxygène, des composés particuliers, que l'eau détruit immédiatement, avec mise en liberté de l'aldéhyde acétylénique à 1 atome de carbone de plus que le carbure mis en œuvre (MOUREU et DELANGE); exemple :



L'aldéhyde acétylénique le plus simple (aldéhyde propiolique ou propargylique) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHO}$, a été obtenu par Claisen en soustrayant, par voie indirecte, 2 atomes d'hydrogène à l'acroléine $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CHO}$. Possédant le groupement $-\text{C}\equiv\text{CH}$, il précipite par le chlorure cuivreux ammoniacal.

Les alcalis étendus scindent à chaud les aldéhydes acétyléniques à côté de la triple liaison; il y a production d'acide formique et du carbure acétylénique à 1 atome de carbone de moins; exemple :



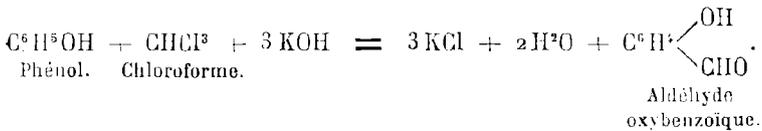
(1) Voir la Note de la page 171.

IV. — ALDÉHYDES-ALCOOLS.

Le plus simple est l'aldéhyde glycolique $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CHO}$, qui est un produit d'oxydation du glycol $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CH}^2\text{OH}$. Tous peuvent être obtenus normalement en oxydant de même un polyalcool dont l'une au moins des fonctions alcool est primaire. Certains prennent naissance par aldolisation (*voir* p. 149). Les aldéhydes-alcools donnent à la fois les réactions des aldéhydes et celles des alcools. C'est un groupe très important, qui renferme la majeure partie des matières sucrées; on y reviendra avec détail (*voir Sucres*).

V. — ALDÉHYDES-PHÉNOLS.

Le chloroforme CHCl_3 réagit vivement sur le phénol $\text{C}^6\text{H}^5\text{OH}$ en présence des alcalis; après la réaction, un atome d'hydrogène du noyau se trouve remplacé par le groupement $-\text{CHO}$; on a donc, en définitive, fixé sur le noyau les éléments de l'oxyde de carbone (REIMER et TIEMANN). Les deux aldéhydes-phénols isomériques ortho et para prennent simultanément naissance dans cette réaction :



L'isomère ortho ou aldéhyde salicylique $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{CHO (1)} \\ \text{OH (2)} \end{array}$, qui existe en abondance dans l'essence de reine des prés, est un liquide à odeur aromatique et entraînable par la vapeur d'eau, qui bout à 195°, 5; par sa fonction phénol, il colore en violet intense le chlorure ferrique. L'isomère para $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{CHO (1)} \\ \text{OH (4)} \end{array}$ est un corps solide fusible à 116°, entraînable par la vapeur d'eau, colorant très faiblement le chlorure ferrique. L'un et l'autre, peu solubles dans l'eau, sont, grâce à leur fonction phénol, solubles

dans les alcalis. Chose curieuse, leur fonction aldéhyde, par laquelle ils peuvent pourtant s'unir aux bisulfites alcalins, est très résistante aux agents d'oxydation; et l'on est obligé, pour les oxyder, de les traiter par les alcalis en fusion, qui les convertissent en acides-phénols, grâce sans doute à l'intervention de l'oxygène de l'air.

On a préparé, par l'action du chloroforme sur les monophénols et les diphénols en présence des alcalis, divers autres aldéhydes-phénols. Tous ces corps, de même que les aldéhydes-phénols dont le groupement $-\text{CHO}$ n'est pas directement lié au noyau portant la fonction phénol, peuvent d'ailleurs être obtenus par les méthodes régulières (oxydation des alcools-phénols correspondants, etc.), et sont convertis en alcools-phénols par hydrogénation. Citons, comme aldéhyde-phénol intéressant, la vanilline (contenue dans l'essence de vanille), qui est l'éther monométhylque d'un aldéhyde-diphénol.

B. — DIALDÉHYDES.

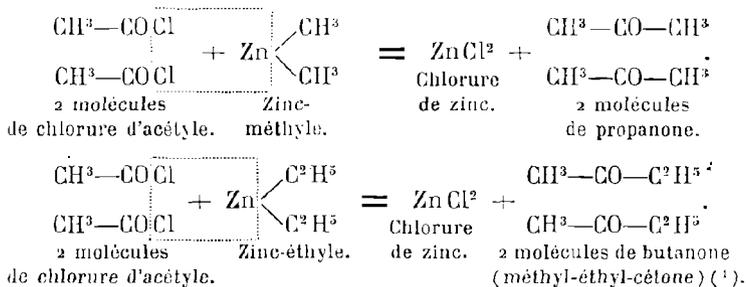
Ces corps sont encore peu connus. Le plus simple est le glyoxal $\text{CHO}-\text{CHO}$, un des produits de l'oxydation régulière du glycol. Il donne deux fois les réactions des aldéhydes : il fournit, par exemple, la dioxime $(\text{HO})\text{Az}=\text{CH}-\text{CH}=\text{Az}(\text{OH})$ et la dihydrazone $\text{C}^6\text{H}^6\text{AzH}-\text{Az}=\text{CH}-\text{CH}=\text{Az}-\text{AzHC}^6\text{H}^6$; cette dihydrazone, comme toutes celles dont les deux fonctions hydrazone sont situées côte à côte et qu'on appelle *osazones*, se présente sous la forme de cristaux jaunes, très peu solubles.

III. — FONCTION ACÉTONE.

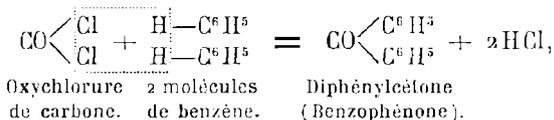
Le groupement fonctionnel est >C=O (1). Si les deux résidus unis au carbonyle sont identiques, comme dans la propanone ou diméthylcétone $\text{CH}^3-\text{CO}-\text{CH}^3$ (acétone ordinaire), l'acétone

(1) On emploie fréquemment aussi le mot *cétone* pour *acétone*.

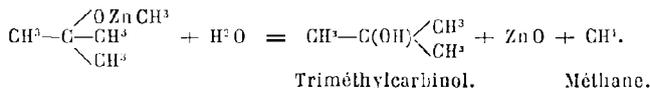
chlore à l'oxyhydrile OH du carboxyle $\text{—C}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$; ce sont les chlorures d'acides (*voir* p. 183). Les chlorures d'acides, traités par les composés organo-zinciques, donnent également des acétone qui pourront être symétriques ou non suivant les cas (PÉBAL et FREUND); exemple :



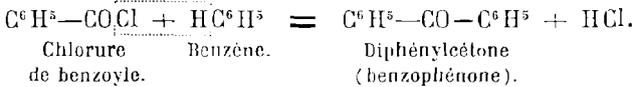
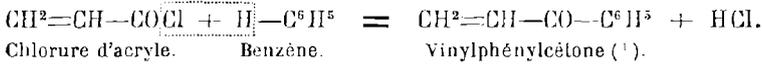
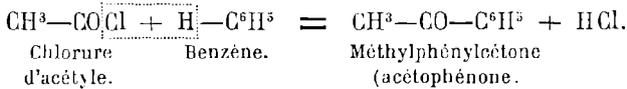
Tout aussi démonstrative est l'action remarquable qu'exercent l'oxychlorure de carbone et les chlorures d'acides sur les hydrocarbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium : il y a élimination d'hydracide (comme dans le cas des chlorures, bromures et iodures alcooliques) (*voir* p. 88), et formation d'acétone où le groupement CO est directement uni au noyau aromatique, réaction générale d'une très grande importance théorique et pratique (FRIEDEL et CRAFTS); exemples :



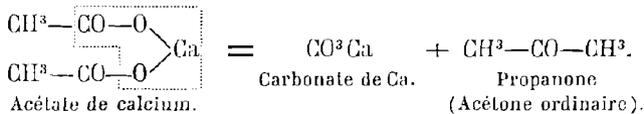
(1) Si l'on emploie un excès du composé zincique et qu'on prolonge le contact, le carbonyle C=O en fixe 1 molécule; le produit d'addition formé, traité par l'eau, se décomposera avec mise en liberté d'un alcool tertiaire (méthode BOUTLEROW, 1864); exemple :



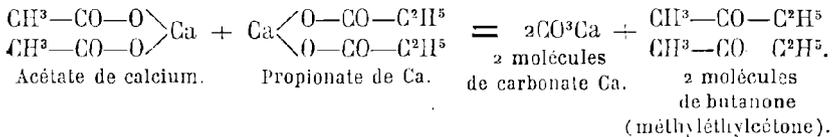
Avec les composés magnésiens RMgX , les réactions sont analogues; le chlore du chlorure d'acide s'élimine à l'état de MgXCl (TISSIER et GRIENARD).



4. On obtient encore des acétones quand on soumet à la distillation sèche les sels de calcium ou de baryum des acides organiques; exemple :



Les acétones ainsi formées sont toujours symétriques. Si l'on distille un mélange de sels de deux acides différents, on forme des acétones non-symétriques⁽²⁾; exemple :

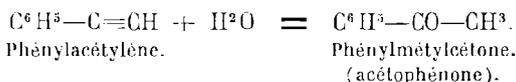


3. Nous avons vu (voir p. 74) que les carbures acétyléniques pouvaient fixer directement les éléments de l'eau en donnant des acétones. La même hydratation s'effectue plus commodément en employant comme agent intermédiaire l'acide sulfurique; l'acide concentré dissout les carbures acétyléniques, et, si l'on verse dans l'eau la solution, on obtient des acétones. On peut réaliser également l'hydratation au moyen des sels mercuriques : ceux-ci forment avec les carbures acétyléniques des combinaisons qui, bouillies avec de l'eau, engendrent encore des acétones (Kurts-

(¹) Le radical $\text{CH}^2=\text{CH}$ s'appelle *vinyle*.

(²) En réalité, on trouve dans les produits de la distillation trois acétones, les deux symétriques et l'acétone non-symétrique.

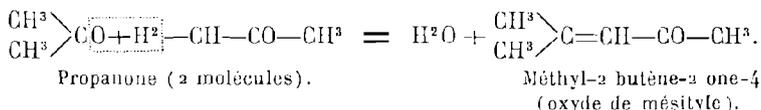
CHEROW). Exemple :



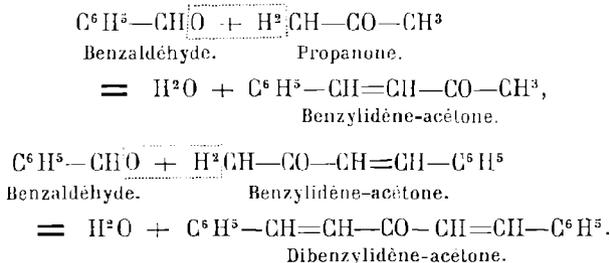
Il est curieux de remarquer que cette réaction, qui pourrait, semble-t-il, tout aussi bien donner les aldéhydes (par exemple $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}^2-\text{CHO}$) que leurs isomères les acétone, fournit constamment et exclusivement les acétone (BEHAL), l'oxygène de l'eau se fixant toujours non pas sur le carbone terminal, mais sur le carbone voisin (1).

— Isomériques avec les aldéhydes et dérivant, comme ces derniers, d'alcools par déshydrogénation, les acétone leur sont, sous beaucoup de rapports, comparables.

6. Ainsi, 2 molécules d'acétone peuvent, sous l'action d'agents divers (HCl , SO^2 , H^2 , ZnCl^2 , NaOH , etc.), s'unir avec élimination d'eau pour former des acétone à fonction éthylénique; exemple :

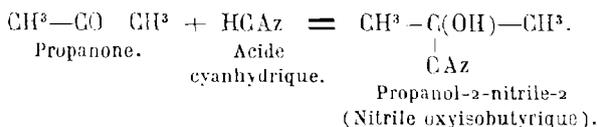


La combinaison peut de même se faire entre un aldéhyde et une acétone; c'est ainsi qu'en traitant un mélange de benzaldéhyde et d'acétone ordinaire par une solution étendue de soude caustique, on obtient successivement la benzylidène-acétone et la dibenzylidène-acétone (CLAISEN) :

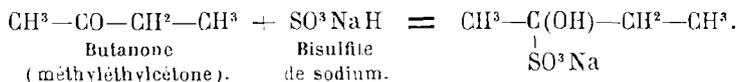


(1) Il est clair toutefois que l'acétylène $\text{CH}-\text{CH}$ engendre nécessairement l'acétaldéhyde CH^2-CHO .

7. Comme les aldéhydes, les acétones peuvent fixer les éléments de l'acide cyanhydrique; les produits ainsi formés sont des nitriles-alcools tertiaires, et l'on voit que leur chaîne est toujours nécessairement ramifiée; exemple :



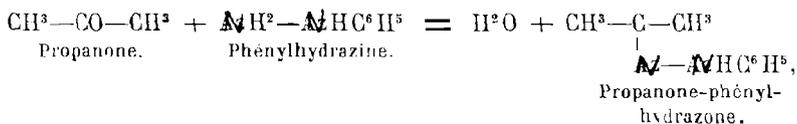
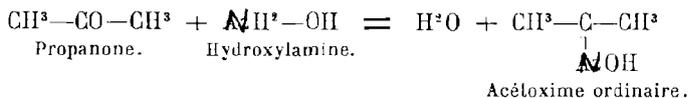
8. Certaines acétones s'unissent, comme les aldéhydes, aux bisulfites alcalins, en donnant des composés d'addition cristallisés. La propanone, les diverses acétones renfermant le groupement —CO—CH^3 (¹) (si toutefois le groupe CO n'est pas directement fixé sur un noyau aromatique, comme dans l'acétophénone $\text{C}^6\text{H}^5\text{—CO—CH}^3$), et quelques autres acétones donnent cette réaction; exemple :



Les alcalis ou les acides étendus régénèrent les acétones de ces combinaisons bisulfitiques.

9. L'ammoniaque réagit sur les acétones en donnant des composés en général complexes, que nous nous bornons à mentionner.

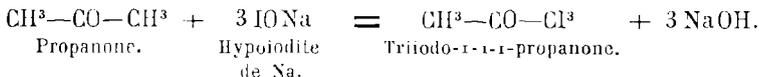
L'hydroxylamine $\text{N}^{\text{H}^2}\text{—OH}$ et les composés renfermant le groupement >N—N^{H^2} donnent avec les acétones identiquement la même réaction qu'avec les aldéhydes; exemple :



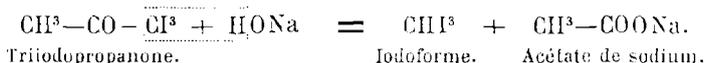
(¹) On appelle ces acétones des *méthylacétones*.

sium et l'hypochlorite de soude également en présence d'un alcali.

La réaction se passe en deux phases. Dans la première, 3 atomes d'iode se substituent aux 3 atomes d'hydrogène du groupe CH^3 ; exemple :



Dans la seconde phase, le produit triiodé obtenu se dédouble sous l'action de l'alcali, en présence duquel il n'est pas stable, en iodoforme et acide à 1 atome de carbone de moins que l'acétone traitée; exemple :



Le même traitement, appliqué à la butanone (méthyléthylcétone) $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CO—CH}^3$, donnerait également un précipité d'iodoforme, et il y aurait formation d'acide propionique $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CO}^2\text{H}$; la méthylphénylcétone $\text{C}^6\text{H}^5\text{—CO—CH}^3$ fournirait de l'iodoforme et de l'acide benzoïque $\text{C}^6\text{H}^5\text{—CO}^2\text{H}$, etc.

Ajoutons que l'action des hypochlorites et des hypobromites sur les méthylacétones, en présence d'un excès d'alcali, donne de même du chloroforme CHCl^3 et du bromoforme CHBr^3 , avec formation simultanée de l'acide à 1 atome de carbone de moins que l'acétone mise en œuvre ⁽¹⁾.

Passons rapidement en revue les principales familles d'acétones.

(¹) L'acétaldéhyde $\text{CH}^3\text{—C}^{\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}}$ fournit aussi du méthane trihalogéné, soit CH^3 ; il y a en même temps production d'acide formique $\text{H—CO}^2\text{H}$. L'alcool éthylique $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{OH}$ donne la même réaction; mais le premier effet de l'hypoiodite, de l'hypobromite ou de l'hypochlorite a été de le transformer par oxydation en acétaldéhyde, ce qui nous ramène au cas précédent. Enfin, pour être complet, nous dirons que les alcools secondaires renfermant le groupement $\text{CH}^3\text{—CHOH}$ donnent aussi, moins facilement toutefois, la réaction de l'iodoforme, du bromoforme, ou du chloroforme, le premier effet du réactif étant de les convertir par oxydation en méthylacétones $\text{CH}^2\text{—CO—R}$.

A. — MONOCÉTONES.

I. — ACÉTONES A CHAÎNE OUVERTE (ACYCLIQUES).

La plus simple est la propanone (acétone ordinaire ou diméthylcétone) $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$, qui prend naissance en quantité notable dans la distillation sèche du bois à l'abri de l'air; c'est un liquide léger, très inflammable, soluble dans l'eau, bouillant à 56°.

La plupart des autres acétones acycliques sont des liquides légers, peu ou point solubles dans l'eau, à odeur éthérée souvent très forte, quelquefois agréablement aromatique. Citons la méthylhepténone $\text{CH}_3\text{—C=CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—CH}_3$, acétone éthy-



lénique qui bout à 173°. et qu'on rencontre dans certaines essences végétales, notamment dans celle de *lemon-grass* et de *linatoë* (BARBIER et BOUVEAULT).

(Voir plus loin : *Acétones acétyléniques.*)

II. — ACÉTONES AROMATIQUES.

Le terme le plus simple est l'acétophénone ou méthylphénylcétone $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH}_3$, corps très facile à obtenir par la réaction de Friedel et Crafts. C'est un liquide aromatique qui bout à 202°; l'acétophénone ne se combine pas aux bisulfites alcalins.

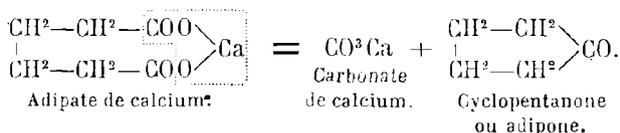
La phénylvinylcétone $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—CH=CH}_2$, qui a été préparée par la même méthode, est solide, fond à 42°, et se combine au bisulfite de soude; on voit qu'elle est isomérique avec l'aldéhyde cinnamique $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH—CHO}$. La benzylméthylcétone $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CO—CH}_3$, qu'on obtient en traitant le chlorure $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—COCl}$ par le zinc-méthyle, bout à 215°; elle s'unit aux bisulfites alcalins.

(Voir plus loin : *Acétones acétyléniques.*)

III. — ACÉTONES DONT LE GROUPEMENT FONCTIONNEL FAIT PARTIE D'UNE CHAÎNE FERMÉE.

Dans ce groupe rentrent les *cyclanones*, qu'on obtient normalement dans la distillation sèche des sels de calcium des acides

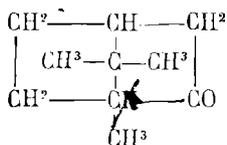
bibasiques (DALE et SCHORLEMMER); exemple :



Les cyclanones correspondent aux cyclanols (*voir* p. 114), alcools secondaires qu'elles donnent par hydrogénation, et d'où elles peuvent être dérivées par déshydrogénation. On en connaît dont la chaîne fermée a 8 atomes de carbone et plus. La cyclopentanone $(\text{CH}^2)^4\text{CO}$ bout à 130° ; la cyclohexanone $(\text{CH}^2)^5\text{CO}$ à 155° ; la cycloheptanone ou subérone $(\text{CH}^2)^6\text{CO}$ bout à 181° ; la menthone $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$, qui existe dans l'essence de menthe à côté du menthol $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{OH}$, et qui est une méthylisopropylcyclohexanone, bout à 208° .

Des doubles liaisons peuvent exister dans la chaîne fermée qui contient le carbonyle: les corps ayant cette structure sont des *cyclénones*, dont quelques-unes, comme la méthylcyclohexénone $\text{C}^7\text{H}^{10}\text{O}$, prennent naissance dans la distillation sèche du bois.

Enfin, dans quelques acétones, deux chaînes fermées, dont l'une contient le groupement CO, sont intimement fondues par 3 sommets communs. Parmi ces acétones se trouve



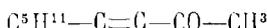
Camphre (formule de Bredt).

le camphre des laurinéés $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}$, dont l'alcool secondaire correspondant est le bornéol $\text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{OH}$, et qu'on peut reproduire par l'oxydation du camphène $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$ (BERTHELOT. RIBAN. *voir* p. 101).

IV. — ACÉTONES ACÉTYLÉNIQUES.

Les chlorures d'acides R---COCl agissent sur les carbures acétyléniques sodés $\text{R}'\text{---C}\equiv\text{CNa}$, en donnant des dérivés sodés complexes $\text{R}'\text{---C}\equiv\text{C---C}(\text{ONa})\text{ClR}$, par ouverture de la double

liaison dans le groupe C=O; ces substances se décomposent immédiatement au contact de l'eau, avec mise en liberté de sel marin et formation d'une acétone acétylénique. L'œnanthylidène sodé $C^5H^{11}-C\equiv CNa$ et le chlorure d'acétyle $CH^3-CO-Cl$, par exemple, fournissent ainsi l'acétylœnanthylidène



(NEF; MOUREU et DELANGE).

Les alcalis étendus attaquent à chaud les acétones acétyléniques en les dédoublant par hydratation; l'acétylphénylacétylène se dédouble nettement en phénylacétylène et acide acétique (MOUREU et DELANGE):



En général, la réaction est moins simple (voir la note de la page 171).

Nous passons sur les acétones-phénols, qui ne présentent pas d'intérêt particulier.

Les acétones-alcools seront étudiées à l'article *Sucres*, où nous rencontrerons également des aldéhydes-acétones.

B. — DICÉTONES (DIONES).

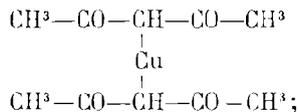
A chaque dicétone correspond normalement un dialcool bisecondaire, qui peut en être dérivé par hydrogénation, et qui reproduit la dicétone par oxydation. En principe, les deux groupements fonctionnels CO peuvent occuper des positions quelconques l'un par rapport à l'autre dans la molécule.

I. — DICÉTONES 2.

On désigne ainsi les dicétones dont les deux fonctions sont côte à côte. La plus simple est la butane-dione, qui est connue sous le nom de *biacétyle* $CH^3-CO-CO-CH^3$; c'est une huile jaune, à odeur piquante, qui bout à 88°.

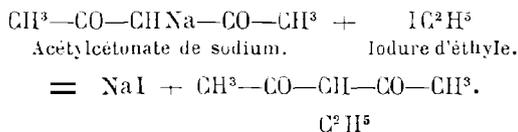
On peut les obtenir en partant des monocétones qui possèdent un groupement CH^2 à côté du groupe CO. L'action de l'acide

gène, en donnant l'acétylacétonate $\text{CH}^3\text{—CO—CHNa—CO—CH}^3$; l'action des alcalis suffit même à produire le sel, et, comme les dérivés alcalins ainsi formés sont solubles, il en résulte que toutes les dicétones β , même celles qui sont insolubles dans l'eau, se dissolvent dans les solutions de potasse ou de soude, à la façon de véritables acides. Les composés cupriques se forment, en général, par la seule addition d'acétate de cuivre en solution aqueuse à la dicétone β ; tel est le cas de l'acétylacétonate de cuivre



leur couleur varie du vert clair au bleu, ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool absolu, et, chose curieuse, solubles le plus souvent dans le benzène, l'éther et le chloroforme. Les composés ferriques sont rouges, et se forment instantanément; on déduit de cette circonstance une réaction caractéristique des dicétones β : une goutte de solution de chlorure ferrique, ajoutée à une solution aqueuse ou mieux alcoolique d'une dicétone β quelconque, produit immédiatement une belle coloration rouge; il importe que les liqueurs soient neutres, le composé ferrique, comme les diverses autres combinaisons métalliques, étant immédiatement décomposé par les acides libres.

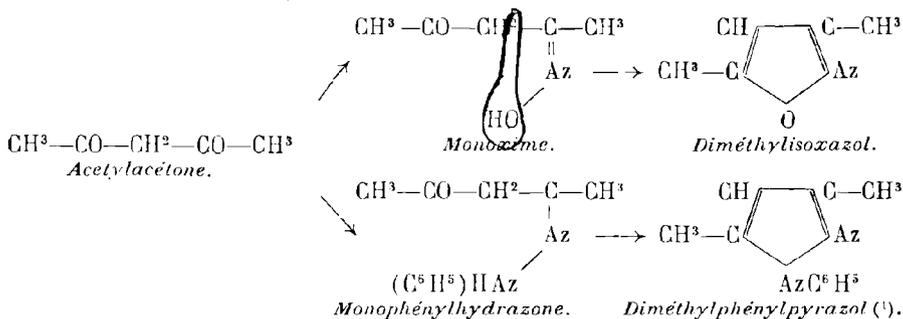
En pratique, les dérivés sodés se préparent très commodément en faisant réagir sur les dicétones β l'alcool sodé ordinaire $\text{C}^2\text{H}^5\text{ONa}$ (lequel substitue Na à l'hydrogène du groupe CH^2 dans la dicétone- β $\text{R—CO—CH}^2\text{—CO—R}'$, en passant lui-même à l'état d'alcool $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$). Ils se prêtent à diverses réactions d'une grande importance au point de vue de la synthèse organique. Ils réagissent notamment sur les iodures alcooliques en donnant des dicétones- β substituées; exemple :



Ces nouvelles dicétones β , traitées à leur tour par l'alcoolate

rêt théorique et pratique : il est utilisé pour la préparation d'une foule d'acides et d'acétones très variés difficiles à obtenir par d'autres procédés.

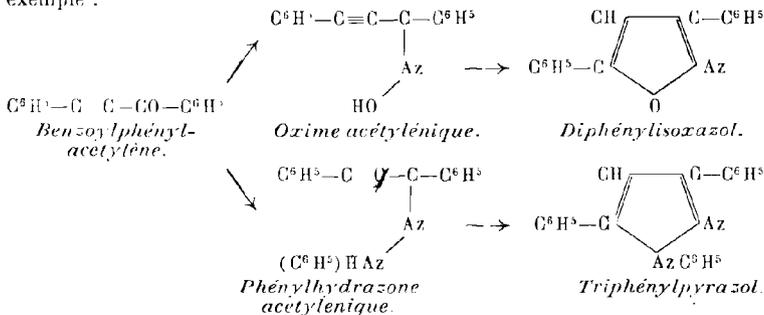
4. Signalons enfin deux réactions également caractéristiques des dicétones- β . Traitées par l'hydroxylamine ou les hydrazines, elles donnent des monoximes ou des monohydrazones très instables; celles-ci, en effet, perdent spontanément 1 molécule d'eau, et leur chaîne se ferme, avec formation d'un composé hétérocyclique. L'hydroxylamine conduit ainsi à des isoxazols (GLAISEN), et les hydrazines à des pyrazols (KNORR); exemple :



tone β non symétrique $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}^2-\text{CO}-\text{R}'$; celle-ci se dédouble ensuite, dans les deux sens possibles, en acide et acétone (MOUREU et DELANGE).

On pourrait faire des remarques semblables à propos de certaines aldéhydes acétyléniques $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHO}$ (voir p. 154).

(¹ Les acétones acétyléniques, sous l'action de l'hydroxylamine ou des hydrazines, conduisent aux mêmes corps, par simple isomérisation des oximes et des hydrazones qui se forment tout d'abord (MOUREU et BRACHIN); exemple :



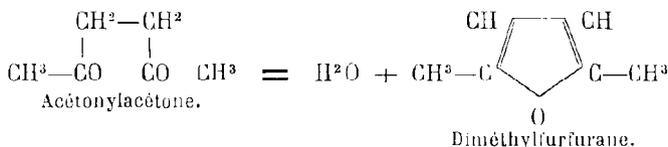
Les aldéhydes acétyléniques $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHO}$ donnent des résultats analogues.

Les dicétones-β réagissent également sur les aldéhydes, les acétones, les chlorures d'acides, etc. On voit tout l'intérêt qui s'attache à leur étude.

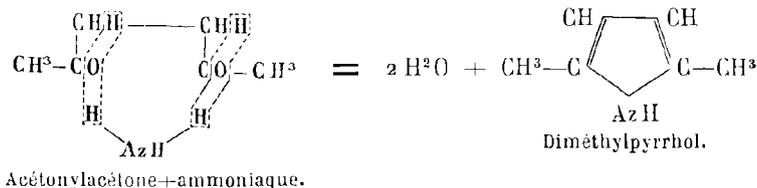
III. — DICÉTONES γ.

On ne connaît qu'un petit nombre de ces dicétones, dans lesquelles les deux fonctions sont séparées par 2 atomes de carbone. L'acétonylacétone $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—CH}_3$ en est le représentant le plus simple; c'est un liquide incolore et soluble dans l'eau, qui bout à 188°. Les deux fonctions se comportent à peu près comme si elles étaient seules (formation de monoximes et de dioximes, d'hydrazones et de dihydrazones). Le caractère acide des dicétones β ne se rencontre plus dans les dicétones γ, qui ne donnent point de dérivés métalliques.

Les dicétones γ ont une tendance marquée à former des composés hétérocycliques pentagonaux sous l'action de divers réactifs. C'est ainsi que, quand on chauffe l'acétylacétone avec de l'anhydride phosphorique P_2O_5 , on obtient, par soustraction des éléments de l'eau, du diméthylfurfurane (KNORR) :

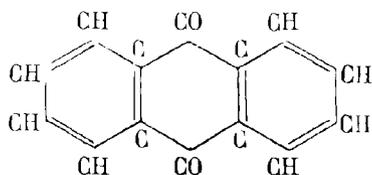


Le même corps, chauffé avec une solution alcoolique d'ammoniaque, donne le diméthylpyrrhol (PAAL et SCHNEIDER) :



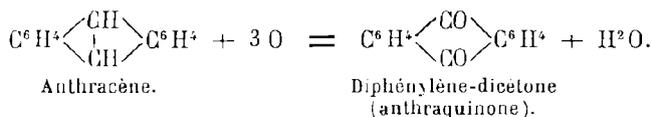
Les dicétones δ, ε, etc. sont encore très peu connues.

DIPHÉNYLÈNE-DICÉTONE (ANTHRAQUINONE) ET SES DÉRIVÉS.

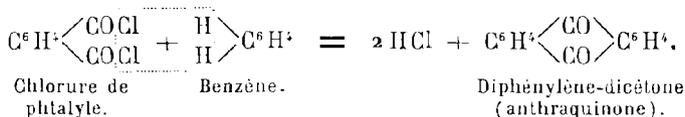


Diphénylène-dicétone ou anthraquinone.

Les oxydants attaquent très facilement les carbones médians de l'anthracène; il suffit de traiter ce carbure par le bichromate de potasse en solution acidulée par l'acide acétique pour obtenir quantitativement la diphénylène-dicétone (LAURENT) :

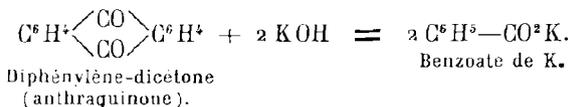


Le même corps prend naissance dans l'action du chlorure de phtalyle-ortho sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium (FRIEDEL et CRAFTS) :



La diphénylène-dicétone, qui se présente en belles aiguilles jaune d'or, insolubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool et l'éther, est désignée à tort sous le nom d'*anthraquinone* : ses propriétés essentielles, en effet, l'éloignent notablement des quinones, que nous étudions plus loin.

Ce corps doit à sa structure spéciale quelques réactions particulières. Ainsi, la potasse en fusion, à la température de 250°, dédouble l'anthraquinone en 2 molécules d'acide benzoïque (GRAEBE et LIEBERMANN) :



Ce dédoublement si net et la synthèse de l'antraquinone au moyen du chlorure de phtalyle et du benzène établissent d'une manière indiscutable la constitution de l'antraquinone, et confirment par là même celle que nous avons attribuée à l'antraquinone (*voir* p. 96).

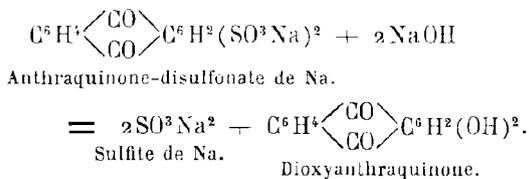
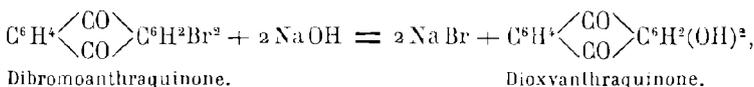
L'hydroxylamine AzH^2-OH agit sur l'antraquinone, mais

très difficilement : pour obtenir la monoxime $C^6H^4 \begin{matrix} \text{AzOH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CO} \end{matrix} C^6H^2$, on est obligé d'opérer à la température de 180°.

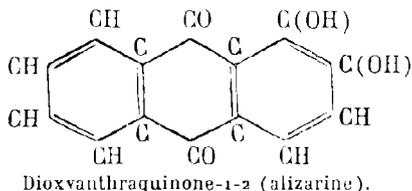
Le chlore et le brome, l'acide sulfurique, l'acide nitrique donnent avec l'antraquinone des dérivés halogénés, sulfonés, nitrés.

Anthraquinones phénoliques ou oxyanthraquinones.

Les dérivés halogénés et sulfonés de l'antraquinone, traités par la potasse ou la soude en fusion, fournissent des anthraquinones à fonction phénol; exemples :



La dioxyanthraquinone-1-2 n'est autre que l'*alizarine*,



cette belle matière colorante qu'on retirait autrefois de la garance (ROBIQUET et COLIN), et qui est aujourd'hui exclusivement

fabriquée par synthèse à partir de l'anthracène (GRAEBE et LIEBERMANN, 1868). L'alizarine forme des aiguilles jaune rougeâtre, brillantes, dont la solution dans les alcalis est violette. Elle forme avec les oxydes métalliques des *laques* de couleurs diverses; c'est ainsi qu'elle teint en rouge les fibres textiles *mordancées* à l'alumine ou à l'oxyde d'étain.

La théorie prévoit 10 isomères de position de l'alizarine, et tous sont connus: l'alizarine est le seul qui ait reçu des applications.

La *purpurine*, qui accompagne l'alizarine dans la garance, est une trioxyanthraquinone.

Citons encore l'acide *chrysophanique*, qui est une dioxyméthylantraquinone existant dans la rhubarbe, le séné, etc.; l'*émodyne*, qui est une trioxyméthylantraquinone contenue dans la rhubarbe et le *rhamnus frangula*; et la *chrysarobine*, produit de réduction de l'acide chrysophanique, qui se trouve dans la poudre de goa.

QUINONES.

a. Paraquinones ou quinones proprement dites.

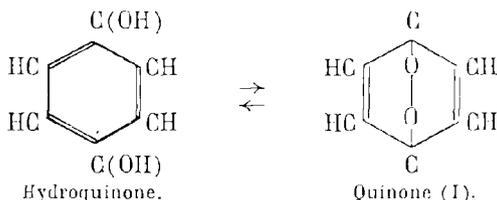
Les agents d'oxydation, même les plus doux, comme les sels ferriques, enlèvent 2 atomes d'hydrogène au paradioxybenzène $C^6H^4 \begin{matrix} \swarrow OH (1) \\ \searrow OH (4) \end{matrix}$, corps réducteur que nous avons rencontré déjà sous le nom d'*hydroquinone* (p. 143), en donnant la quinone $C^6H^4.O^2$ (WÖHLER) ⁽¹⁾. Réciproquement, la quinone, traitée par les réducteurs les plus faibles, comme les solutions aqueuses d'acide sulfureux SO^2 ou de sulfate ferreux SO^+Fe , fixe aisément 2 atomes d'hydrogène en reproduisant l'hydroquinone.

Or, si la quinone était une dicétone ordinaire, elle devrait fixer non pas 2 mais 4 atomes d'hydrogène, et donner non pas un diphenol mais un glycol bisecndaire: la quinone n'est donc pas une véritable dicétone.

Graebe la représente par une formule de constitution où les 2 atomes d'oxygène échangent réciproquement une valence (schéma I). Cette structure est appuyée par le fait que, si l'on

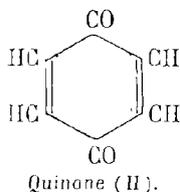
¹⁾ C'est sur ces propriétés réductrices de l'hydroquinone qu'est basé son emploi comme révélateur en Photographie.

traite la quinone par le perchlorure de phosphore, on remplace chaque atome d'oxygène, non pas par Cl^2 comme dans les acétones, mais par Cl , et l'on obtient le paradichlorobenzène $\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^2$:



l'oxygène n'était donc attaché au carbone que par une valence. Une autre raison en faveur de cette constitution, qui fait de la quinone une substance analogue à l'eau oxygénée $\text{HO}-\text{OH}$, réside dans la tendance même de ce corps à passer à l'état d'hydroquinone, c'est-à-dire, en définitive, dans ses propriétés oxydantes : l'alcool $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$, par exemple, est transformé en aldéhyde $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$ par la quinone, qui se convertit ainsi en hydroquinone, en s'emparant des 2 atomes d'hydrogène perdus par l'alcool.

Cependant la quinone fournit, avec l'hydroxylamine, une monoxime ⁽¹⁾ et une dioxime; et il est difficile, en dehors du schéma II, de comprendre cette réaction importante, ainsi que quelques autres faits, notamment l'existence du composé C^6Cl^8 , que Barral a obtenu en traitant par le perchlorure de phosphore la quinone tétrachlorée ou chloranile $\text{C}^6\text{Cl}^4\text{O}^2$.



(¹) Quand on traite le phénol $\text{C}^6\text{H}^5\text{OH}$ par l'acide azoteux $\text{HO}-\text{Az}=\text{O}$, on obtient un produit identique à la monoxime de la quinone. Le premier effet de l'acide azoteux est de substituer, avec élimination d'eau, le résidu $\text{Az}=\text{O}$ à l'hydrogène fixé au carbone situé en para par rapport à la fonction phénolique; le dérivé *nitrosé* $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzO})(\text{OH})$ ainsi formé s'isomérise ensuite en donnant la quinone-monoxime $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzOH})\text{O}$.

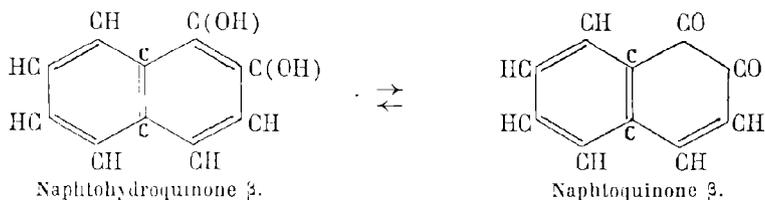
Quoi qu'il en soit, à chaque paradiphénol correspond toujours une quinone, d'où le nom générique de *paraquinone*. Mentionnons la toluquinone $C^6H^3(CH^3).O^2$, qui dérive par oxydation de la toluhydroquinone $C^6H^3(CH^3)$ $\begin{matrix} \text{<OH (1)} \\ \text{OH (2)} \end{matrix}$.

Les quinones sont des corps solides, jaunes, à odeur forte, spéciale et irritante, insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther; la vapeur d'eau les entraîne facilement.

On les prépare aisément en oxydant non seulement les paradiphénols, mais aussi certains dérivés paradisubstitués, comme les monophénols ayant une fonction amine en position para, tel C^6H^3 $\begin{matrix} \text{<OH (1)} \\ \text{AzH}^2 (4) \end{matrix}$, qui même les simples monoamines; ainsi la quinone ordinaire ou benzoquinone $C^6H^4.O^2$ s'obtient facilement en traitant par l'acide chromique l'aniline $C^6H^5-AzH^2$, dont l'azote s'élimine à l'état de sel ammoniacal dans la réaction.

b. Orthoquinones.

Les diphénoles ortho sont susceptibles de perdre plus ou moins facilement, par oxydation, 2 atomes d'hydrogène, en donnant des corps qui ont reçu le nom d'*orthoquinones*; ainsi se comporte, par exemple, le composé qu'on désigne sous le nom de *naphthohydroquinone* β . Réciproquement, les orthoquinones, en fixant 2 atomes d'hydrogène, reproduisent les orthodiphénols correspondants :



Les orthoquinones donnent avec l'hydroxylamine des monoximes et des dioximes; semblables sous ce rapport à de véritables dicétones, elles s'en éloignent, comme les paraquinones, par ce fait que l'hydrogénation les convertit en diphénoles et non en glycols bisecondaires.

Contrairement aux paraquinones, les orthoquinones sont inodores et non entraînaibles par la vapeur d'eau.

Oxyquinones et polyquinones.

Lorsqu'on fait passer un courant d'oxyde de carbone CO sur du potassium chauffé au rouge, on obtient le dérivé hexapotas-
sique $C^6(OK)^6$ de l'hexaoxybenzène ou hexaphénol $C^6(OH)^6$
(NIERZKI). Ce composé, oxydé dans des conditions déterminées,
perd graduellement de l'hydrogène, en donnant de la tétraoxy-
quinone $C^6.O^2(OH)^4$ (corps qui est 1 fois quinone et 4 fois phénol).
l'acide rhodizonique $C^6(OH)^2.O^2.O^2$ (corps 2 fois quinone et 2 fois
phénol), et la perquinone $C^6.O^2.O^2.O^2$ (corps 3 fois quinone).

IV. — FONCTION ACIDE.

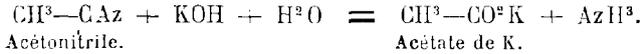
En Chimie générale, on appelle *Acide*, en principe, tout
composé hydrogéné capable de s'unir aux bases en donnant des
Sels, avec élimination d'eau. Si l'on conservait cette définition en
Chimie organique sans aucune restriction, beaucoup de com-
posés, tels le nitrométhane CH^3AzO^2 , les phénols, les dicétones β
($R-CO-CH^2-CO-R'$), et, plus généralement, toutes les sub-
stances possédant dans leur molécule 1 atome d'hydrogène
placé au voisinage de groupements électronégatifs, devraient
être rangés parmi les acides, puisqu'ils réagissent sur les bases
en formant, avec élimination d'eau, des composés métalliques
comparables à des sels.

1. Nous réserverons, à proprement parler, le nom d'*acide* à
tout composé qui dérive d'un aldéhyde par simple addition
d'oxygène (DOEBEREINER; LIEBIG et WOËHLER), et qui renferme,
par conséquent, un carboxyle $-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown OH \end{array}$ (1).

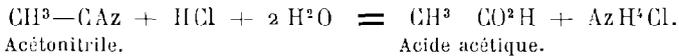
Tout aussi étroite, quoique moins simple, est la relation qui lie
les acides aux nitriles. Un acide quelconque $R-COOH$ peut être
obtenu en partant du nitrile correspondant $R-C=Az$, sur lequel

(1) Rappelons que le retour des acides aux aldéhydes est en général pos-
sible (voir p. 176). Rappelons également qu'on peut remonter directement
des acides aux alcools primaires correspondants (voir p. 115).

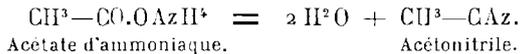
on fait réagir les acides chlorhydrique ou sulfurique étendu ou les alcalis étendus à l'ébullition (DUMAS, MALAGUTI et LE BLANC, 1847). Ainsi, si l'on chauffe l'acétonitrile $\text{CH}^3\text{-CAz}$ avec une solution de potasse, de l'ammoniaque se dégage, et l'on obtient de l'acétate de potassium.



Emploie-t-on, au contraire, l'acide chlorhydrique comme agent d'hydratation, il y a production d'acide acétique qui devient libre, et formation de chlorhydrate d'ammoniaque :



Réciproquement, on peut remonter des acides aux nitriles; il suffit de traiter le sel ammoniacal de l'acide par un agent de déshydratation, comme l'anhydride phosphorique ou le chlorure de zinc (DUMAS, 1847). L'acétate d'ammoniaque, par exemple, fournit dans ces conditions l'acétonitrile :

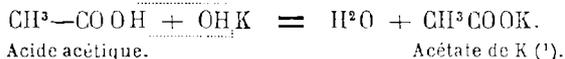


Les acides, tels qu'ils se trouvent ainsi définis, ont une saveur *acide*, rougissent le tournesol, et chassent l'acide carbonique des carbonates; ils donnent, en outre, les deux réactions essentielles qui suivent :

1° Ils réagissent sur les bases en formant des sels, avec élimination d'eau; 1 atome métallique remplace ainsi, dans le

carboxyle $\text{—C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$, l'hydrogène, lequel doit sa grande mobilité

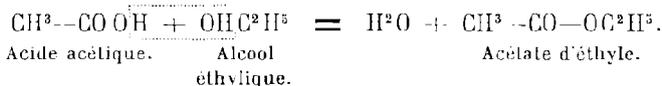
à ce qu'il est uni à 1 atome d'oxygène (sous forme d'oxydryle OH) directement uni au carbonyle C=O ; exemple :



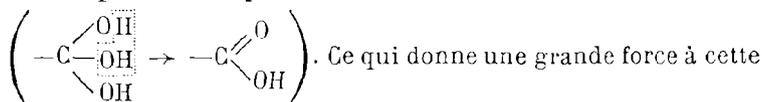
(1) Comme les alcools et les phénols et par le même mécanisme (voir p. 105 et 137), les acides fournissent, en agissant sur les composés organo-halogeno-magnésiens de Grignard, des dérivés tels que les corps $\text{CH}^3\text{-CO-O-MgI}$; ces dérivés sont immédiatement décomposables par l'eau, avec régénération de l'acide, qui passe à l'état de sel de magnésium.

Tous ces sels, il importe de le faire observer, sont décomposables par les acides forts de la Chimie minérale (HCl, AzO³H, SO⁴H²); ceux-ci, en effet, sont plus forts que les acides organiques même les plus énergiques, et les déplacent par conséquent de leurs combinaisons salines.

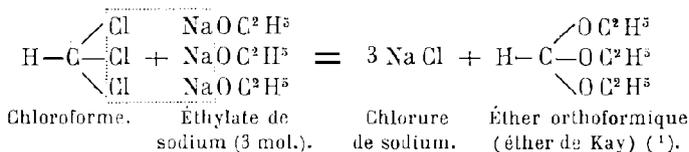
2° Ils réagissent sur les alcools en donnant des éthers-sels, avec élimination d'eau, un résidu alcoolique prenant la place de l'hydrogène fonctionnel; exemple :



2. On envisage les acides comme des anhydrides de trialcools particuliers (carbérines de Grimaux), dont les 3 oxhydroyles auraient remplacé 3 atomes d'hydrogène d'un groupe CH³, et qui, n'étant pas stables, perdraient immédiatement 1 molécule d'eau



conception, c'est l'existence effective des éthers-oxydes de ces trialcools spéciaux; ainsi il suffit de traiter le chloroforme par l'éthylate de sodium pour remplacer les 3 atomes de chlore par 3 résidus éthoxyde OC²H⁵ :

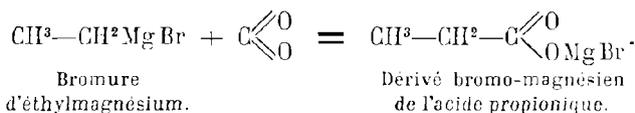


Rappelons de plus (voir p. 81) que les dérivés trihalogénés où les 3 atomes halogènes sont fixés au même carbone, tels les corps HCCl³, CH³—CCl³, C⁶H⁵—CCl³, fournissent les acides quand on les traite par les agents de saponification; ces dérivés trihalogénés apparaissent ainsi comme des triéthers-sels des carbé-

(1) On peut même saturer les 4 valences du carbone par 4 résidus analogues; ainsi, le tétrachlorure de carbone CCl⁴, traité par l'éthylate de sodium, fournit le composé tétréthylrique C(OC²H⁵)⁴, dit éther *orthocarbonique*.

rines $R-\begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ \text{C}-\text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$, d'où dérivent les acides par élimination d'eau.

3. *a.* L'anhydride carbonique CO^2 a la propriété de se fixer sur les composés organo-halogéno-magnésiens, en donnant des dérivés halogéno-magnésiens de l'acide à 1 atome de carbone de plus que le radical du composé magnésien traité; l'action de l'eau sur le produit formé donnera ensuite naissance au sel de magnésium de cet acide (GRIFFARD); exemple :

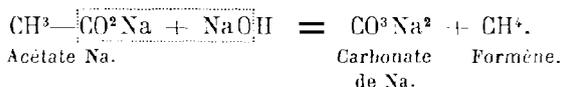


On voit que cette réaction conduit, étant donné un hydrocarbure halogéné RX , à l'acide $\text{R}-\text{CO}^2\text{H}$, par addition indirecte de l'anhydride carbonique à l'hydrocarbure RH (¹).

b. Réciproquement, les acides sont, en général, susceptibles de perdre plus ou moins facilement, sous l'action de la chaleur ou dans des conditions d'expérience variables avec les diverses sortes d'acides, les éléments de l'anhydride carbonique CO^2 :

le carboxyle $-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$ est ainsi remplacé par 1 atome d'hydro-

gène, qui s'unit au reste monovalent de la molécule. Si, par exemple, on chauffe au rouge, dans une cornue, de l'acétate de sodium avec un mélange intime de soude caustique et de chaux (chaux sodée), il se dégage un gaz qui n'est autre que le formène (c'est là la méthode courante de préparation du formène), et il reste dans la cornue du carbonate de sodium (PERSOZ) :



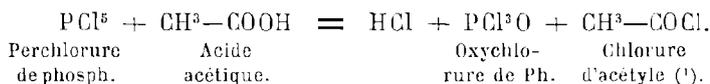
Nous aurons l'occasion de signaler dans la suite divers autres

(¹) Cette méthode rappelle la synthèse, déjà fort ancienne, de l'acide acétique, par fixation de l'anhydride carbonique CO^2 sur le formène potassé CH^3K (formation d'acétate $\text{CH}^3-\text{CO}^2\text{K}$), obtenu lui-même dans l'action du potassium sur le zinc-méthyle (WANKLYN).

cas intéressants de décomposition d'acides avec perte d'anhydride carbonique.

CHLORURES D'ACIDES.

Les composés chlorés du phosphore réagissent sur les acides ou leurs sels pour donner des chlorures d'acides, composés qui ne sont autres que les acides dont l'hydroxyle du groupement fonctionnel a été remplacé par 1 atome halogène (CAHOUS, 1846; GERHARDT); exemple :

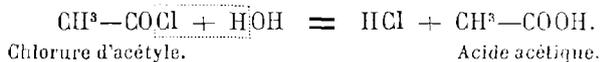


Les chlorures d'acides sont des liquides fumant à l'air, à odeur piquante, plus denses que l'eau. Ils bouillent notablement plus bas que les acides correspondants; tandis que l'acide acétique, par exemple, distille à 118°, le chlorure d'acétyle bout à 55°.

Ce sont des corps extrêmement actifs, qui donnent des réactions d'une grande netteté, en attaquant une multitude de substances possédant les fonctions les plus variées.

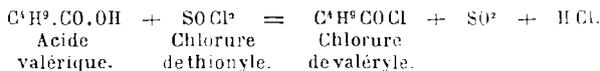
a. Signalons d'abord leur action sur tous les composés hydroxylés, où ils remplacent l'atome d'hydrogène du groupe OH par un résidu d'acide.

Le simple contact de l'eau, même à froid, les décompose, avec mise en liberté d'acide organique et d'acide chlorhydrique (2); exemple :



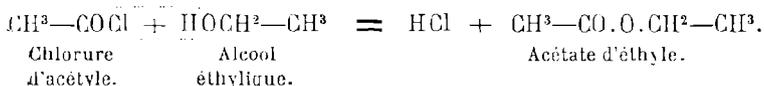
Les chlorures d'acides réagissent également sur les alcools et

(1) Le chlorure de thionyle peut remplacer avec avantage les composés chlorés du phosphore (BÉRAL et AUGER); exemple :



(2) C'est pour cette raison que les chlorures d'acides fument à l'air : la vapeur d'eau atmosphérique les décompose, et l'acide chlorhydrique produit forme un hydrate qui se condense.

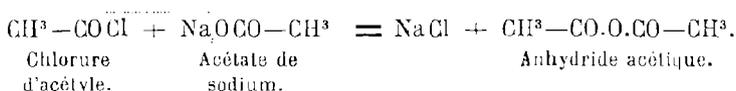
les phénols, en formant des éthers-sels; exemple :



b. En second lieu, rappelons (*voir* p. 159 et 160) leur action sur les composés organométalliques du zinc et du magnésium, et sur les hydrocarbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium (synthèses d'acétones). Nous rencontrerons d'autres groupes de matières, telles les amines, sur lesquelles les chlorures d'acides réagissent également d'une façon très nette.

ANHYDRIDES D'ACIDES.

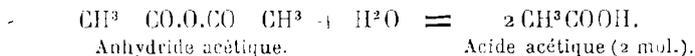
1. Comme sur tous les composés hydroxylés, les chlorures d'acides réagissent sur les acides (ou leurs sels); les nouveaux corps ainsi obtenus sont les anhydrides d'acides, qui furent découverts par Gerhardt en 1853; exemple :



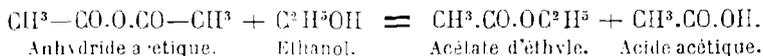
On voit que les anhydrides d'acides peuvent être considérés comme le résultat de l'union de 2 molécules d'acide avec élimination d'une molécule d'eau ($\text{CH}_3\text{—COOH} + \text{HOCO—CH}_3$).

Les anhydrides d'acides sont des corps le plus souvent liquides, bouillant toujours plus haut que les acides : ainsi l'anhydride acétique bout à 138°, tandis que l'acide distille à 118°.

Leurs propriétés chimiques sont analogues à celles des chlorures d'acides, à cela près qu'au lieu d'acide chlorhydrique, c'est l'acide organique qui est constamment mis en liberté dans les réactions. Ainsi, l'action de l'eau les dédouble en 2 molécules d'acide; exemple :



Avec les alcools ou les phénols, ils donnent de même des éthers-sels; exemple :



2. On connaît des anhydrides d'acides dits *mixtes*, tel l'anhydride acétobenzoyque $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}^2\text{H}_5$, où les deux résidus d'acides sont différents. Ils prennent naissance soit dans l'action d'un chlorure d'acide sur le sel alcalin d'un autre acide (GERHARDT); soit dans l'action réciproque, avec échange des résidus. d'un anhydride d'acide sur un acide différent (AURENIETH), ou d'un anhydride d'acide sur un autre anhydride d'acide (BÉHAL).

Les anhydrides mixtes sont peu stables : par la distillation, 2 molécules réagissent l'une sur l'autre, la permutation s'effectue, et l'on obtient 2 molécules d'anhydrides symétriques différents (GERHARDT, ROUSSET).

Les réactions chimiques sont les mêmes que celles des anhydrides symétriques. La partie *active* de la molécule est le résidu d'acide le plus petit. Ainsi, l'anhydride acétoformique



agissant sur l'alcool $\text{C}^2\text{H}_5\text{OH}$, donne exclusivement du formiate d'éthyle $\text{H}-\text{CO}-\text{OC}^2\text{H}_5$, avec mise en liberté d'acide acétique (BÉHAL).

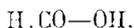
Ce qui précède résume les propriétés fondamentales de la fonction acide. Parlons maintenant des principales classes d'acides.

A. — MONOACIDES (ACIDES MONOBASIQUES).

I. — ACIDES A CHAÎNE OUVERTE (ACYCLIQUES).

1. Le groupe le plus important est celui des *acides saturés* ou *forméniques* $\text{C}^n\text{H}^{2n}.\text{CO}^2\text{H}$; on les appelle encore *acides gras*, parce que les termes supérieurs de la série se rencontrent, unis à la glycérine, sous forme d'éthers (stéarine, palmitine, etc.), dans les corps gras naturels, qui sont presque tous des éthers de la glycérine. En chauffant les corps gras avec de la potasse ou de la soude, on obtient, avec mise en liberté de glycérine, des sels alcalins d'acides gras élevés, qui ne sont autres que les *savons*.

2. Le premier terme des acides gras est l'acide formique



liquide à odeur piquante, fumant légèrement à l'air, très soluble dans l'eau, comme ses premiers homologues, et bouillant à 100°.

Certaines de ses propriétés sont toutes spéciales. Ainsi c'est un réducteur énergique qui précipite l'argent à l'état libre de son nitrate, décolore la solution de permanganate, etc.; il y a mise en liberté d'anhydride carbonique CO^2 , tandis que les 2 atomes d'hydrogène sont éliminés à l'état d'eau. L'acide sulfurique concentré lui soustrait à chaud les éléments de l'eau, et du gaz oxyde de carbone CO se dégage; cette décomposition de l'acide formique est réciproque de l'une de ses synthèses (voir p. 45).

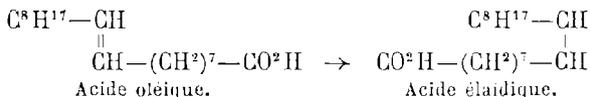
3. L'acide acétique ou acide du vinaigre $\text{CH}^3\text{—CO}^2\text{H}$ bout à 118°; cet acide, qui prend également naissance dans la distillation sèche du bois (acide pyroligneux), provient, dans le vinaigre, de l'action de l'oxygène de l'air, sous l'influence d'un microorganisme spécial, le *mycoderma aceti*, sur l'alcool éthylique contenu dans le vin soumis à la transformation vinaigrée. Mentionnons encore l'acide propionique $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CO}^2\text{H}$, les 2 acides butyriques isomériques $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CH}^2\text{—CO}^2\text{H}$ et $(\text{CH}^3)^2\text{CH—CO}^2\text{H}$, les 4 acides valériques $\text{C}^4\text{H}^9\text{.CO}^2\text{H}$, etc. Les acides gras supérieurs sont solides à la température ordinaire et non distillables sans décomposition; les bougies du commerce sont formées d'acide stéarique $\text{C}^{18}\text{H}^{36}\text{O}^2$ mélangé d'acide palmitique $\text{C}^{16}\text{H}^{32}\text{O}^2$ (CHEVREUL).

Le chlore et le brome réagissent sur les acides forméniques, comme sur les carbures saturés : les atomes halogènes se substituent à l'hydrogène du résidu de carbure uni au carboxyle, avec mise en liberté d'hydracide. C'est ainsi que l'action du chlore sur l'acide acétique fournit successivement les acides $\text{CH}^2\text{Cl—CO}^2\text{H}$, $\text{CHCl}^2\text{—CO}^2\text{H}$, $\text{CCl}^3\text{—CO}^2\text{H}$, avec mise en liberté de HCl , 2 HCl , 3 HCl .

4. Les acides *éthyléniques*, au contraire (dont le premier terme, l'acide acrylique $\text{CH}^2=\text{CH—CO}^2\text{H}$, correspond à l'acroleïne $\text{CH}^2=\text{CH—CHO}$ et à l'alcool allylique $\text{CH}^2=\text{CH—CH}^2\text{OH}$, d'où il peut être obtenu par oxydation), fixent par pure addition 2 atomes halogènes.

Un acide élevé de cette série, l'acide oléique $\text{C}^{18}\text{H}^{34}\text{O}^2$, existe, sous forme d'éther de la glycérine (oléine), dans la plupart des huiles ou graisses naturelles (CHEVREUL). Traité par l'acide azoteux, l'acide oléique, qui fond à 14°, se transforme en un

isomère, l'acide élaïdique, qui fond à 51° (BOUDET) : l'étude des deux acides a montré que leur isomérisie est d'ordre stéréochimique (*voir* p. 53), et qu'ils possèdent la structure suivante :



D'ailleurs l'acide azoteux transforme également l'oléine en élaïdine, et ces deux matières grasses sont aussi deux isomères stéréochimiques.

(*Voir plus loin Acides acétyléniques.*)

II. — ACIDES AROMATIQUES.

Le groupement fonctionnel acide $-\text{CO}^2\text{H}$ peut être directement uni au noyau aromatique, comme dans l'acide benzoïque $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CO}^2\text{H}$, ou en être séparé par un ou plusieurs atomes de carbone, comme dans l'acide phénylacétique $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$ et l'acide cinnamique $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}^2\text{H}$. Tous peuvent être obtenus par les méthodes générales (oxydation des alcools ou des aldéhydes, hydratation des nitriles, etc.). Quelques groupes ont en outre des modes de formation qui leur sont propres.

Tout d'abord, les acides dont le carboxyle est directement fixé sur le noyau prennent naissance, nous le savons déjà (*voir* p. 91), quand on oxyde les carbures aromatiques à chaînes latérales. Nous devons ajouter que la réaction s'applique à toute chaîne latérale, quelques fonctions qu'elle porte, et quels que soient les éléments qui entrent dans sa composition ; c'est ainsi, par exemple, que l'oxime de la chloracétophénone $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}^2-\text{C}=\text{CH}^2\text{Cl}$ fournira le même acide que le toluène

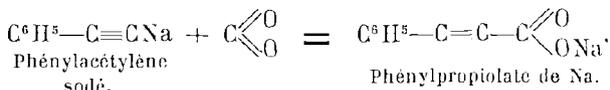


$\text{C}^6\text{H}^5-\text{CH}^3$, c'est-à-dire l'acide benzoïque $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}^2\text{H}$, le chlore passant à l'état d'acide chlorhydrique (ou de chlorure métallique) et l'azote à l'état d'ammoniaque (ou de sel ammoniacal) (1).

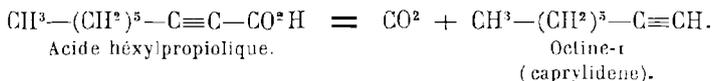
(1) Si les éléments halogénés existent dans le noyau, ils se retrouvent toujours dans l'acide obtenu à l'oxydation ; les 3 toluènes bromés isomériques

$\text{C}^6\text{H}^3\begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{Br} \end{array}$, par exemple, conduisent ainsi aux 3 acides bromobenzoïques

des sels d'acides acétyléniques (GLASER, 1870); exemple :



Réciproquement, les acides acétyléniques perdent très facilement les éléments de l'anhydride carbonique sous l'action de la chaleur, en régénérant les carbures acétyléniques; exemple :



IV. — ACIDES-ALCOOLS.

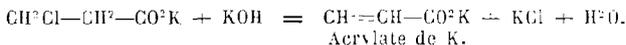
Dans les acides-alcools, dont le représentant le plus simple est l'acide glycolique $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CO}^2\text{H}$ et le plus commun l'acide lactique $\text{CH}^3-\text{CHOH}-\text{CO}^2\text{H}$, les fonctions acide et alcool, tout en étant distinctes, retentissent toujours plus ou moins l'une sur l'autre; cette influence réciproque dépend du nombre des fonctions alcool, et plus encore de leur position dans la molécule par rapport à la fonction acide.

Acides monoalcools.

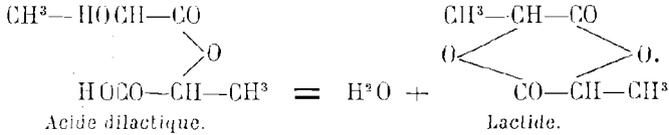
1. On les obtient soit en créant une fonction alcool dans la molécule d'un acide, soit en créant une fonction acide dans la molécule d'un corps à fonction alcool.

Lorsqu'on traite, par exemple, dans des conditions spéciales, l'acide propanoïque (propionique) $\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$ par le brome, on forme, avec mise en liberté de HBr , l'acide 2-bromopropanoïque $\text{CH}^3-\text{CHBr}-\text{CO}^2\text{H}$; ce dernier, soumis à l'action de la potasse aqueuse ou de l'hydrate d'argent, fournit l'acide ol-2-propanoïque ou acide lactique $\text{CH}^3-\text{CHOH}-\text{CO}^2\text{H}$, par simple substitution de l'oxydriyle au brome (FRIEDEL et MACHUCA) (1).

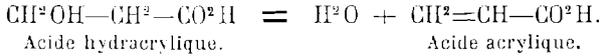
(1) Toutefois, dans l'acide $\text{CH}^2\text{Cl}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$, où l'halogène est en position 3, l'halogène s'élimine à l'état d'hydracide sous l'action de la potasse, et l'on obtient l'acide éthylénique correspondant, qui est l'acide acrylique (MORREU) :



tion alcool restantes s'éthérifient réciproquement, et l'on obtient finalement un corps neutre qui est un double éther-sel; exemple :

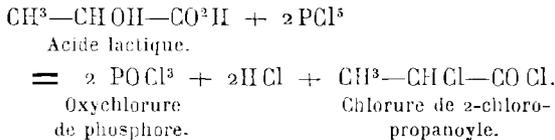


2° Les acides-alcools 1.3 perdent très facilement 1 molécule d'eau en donnant des acides éthyléniques (WISLISCENUS); exemple :

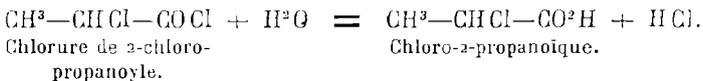


3° Les acides-alcools 1.4 et 1.5 perdent, vers 100°, 1 molécule d'eau en formant des composés neutres, qui sont des *éthers-sels internes*, la fonction acide éthérifiant la fonction alcool dans la même molécule. Ces corps, qui présentent un grand intérêt, ont reçu le nom de *lactones* (*olides*, d'après la nomenclature de Genève). Nous y reviendrons un peu plus loin.

3. Le perchlorure de phosphore, agissant sur les acides-alcools, transforme à la fois la fonction alcool en fonction éther chlorhydrique (dérivé chloré), et la fonction acide en fonction chlorure d'acide (KOLBE)

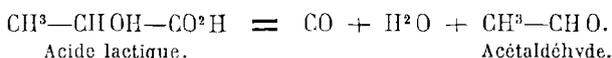


Ces chlorures d'acides chlorés se décomposent au contact de l'eau avec formation d'acides chlorés; on sait, en effet, que la fonction chlorure d'acide est détruite très facilement par l'eau (*voir* p. 183), tandis que la fonction éther chlorhydrique résiste beaucoup plus; exemple :



4. De même qu'on peut obtenir les acides-alcools 1.2 en fixant les éléments de l'acide formique sur les aldéhydes ou les ace-

tones [par l'intermédiaire de l'acide cyanhydrique (*voir plus haut*)], de même on peut redescendre des acides-alcools 1.2 aux aldéhydes ou acétones génératrices par soustraction des éléments de l'acide formique. Il suffit pour cela de chauffer ces acides-alcools avec de l'acide sulfurique; l'acide formique ne s'élimine pas à l'état libre, mais est dédoublé en ses deux composants, eau et oxyde de carbone; exemple :



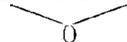
Parmi les acides-alcools, le plus important est l'acide lactique $\text{CH}^3\text{—CH(OH)—CO}^2\text{H}$, que Scheele découvrit dans le lait aigri en 1780. C'est un liquide sirupeux, qui se forme dans la fermentation du glucose, du saccharose, du sucre de lait et de quelques autres matières sucrées, sous l'influence d'un microorganisme spécial. Remarquons que la formule comprend 1 atome de carbone asymétrique, celui qui porte la fonction alcool. Conformément aux prévisions théoriques, on connaît un acide droit (acide sarcolactique ou acide des muscles), un acide gauche et un acide inactif par compensation ou racémique (c'est l'acide ordinaire de fermentation), facilement dédoublable en ses deux composants actifs.

Lactones (olides).

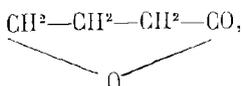
On appelle ainsi les éthers-sels internes résultant de l'éthérisation d'une fonction alcoolique par une fonction acide dans la même molécule (*voir p. 191*). La *lactonisation* se fait très difficilement lorsque les deux fonctions sont contiguës (acides-alcools 1.2), et les lactones ayant pour type le corps $\text{CH}^2\text{—CO}$



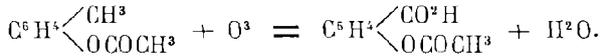
sont fort rares; il en est de même des lactones de formule générale $\text{R—CH—CH}^2\text{—CO}$ ou lactones 1.3.



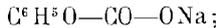
Seules les lactones 1.4, comme la butyrolactone



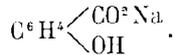
bloque au préalable la fonction phénol en l'éthérifiant; exemple :



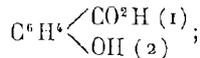
Une méthode de synthèse, spéciale aux acides-phénols dans lesquels les oxhydryles phénoliques et le carboxyle sont attachés au même noyau, consiste à fixer les éléments de l'anhydride carbonique sur les phénols sodés ou potassés. Le phénol ordinaire $\text{C}^6\text{H}^5\text{OH}$ conduit ainsi à l'acide oxybenzoïque $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \langle \text{CO}^2\text{H} \\ \backslash \text{OH} \end{array}$. La réaction s'effectue en deux phases : tout d'abord on fait réagir le gaz CO^2 , à froid et sous pression, sur le phénol alcalin sec, ce qui produit le carbonate double de métal alcalin et de phényle, soit



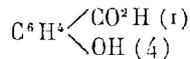
puis, le composé alcalin, chauffé à 120° , toujours en présence de gaz CO^2 sous pression, s'isomérisé en donnant le corps



Si l'on a employé le dérivé sodé, on obtient, à l'état de sel, l'acide oxybenzoïque-ortho ou acide salicylique (correspondant à l'aldéhyde salicylique et à la saligénine)



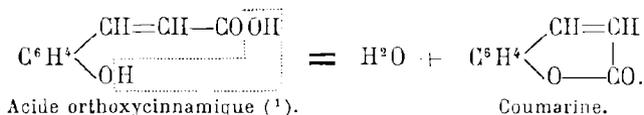
si l'on emploie, au contraire, le dérivé potassé, et qu'on élève la température jusqu'à 280° , c'est le dérivé para



qui prend naissance (KOLBE et LAUTEMANN).

Les acides-phénols sont des corps solides, incolores, dont la solubilité dans l'eau est d'autant plus grande que les fonctions phénol sont plus nombreuses. En tant que phénols, ils donnent, en général, des colorations avec le chlorure ferrique; l'acide salicylique (qui fut découvert par PIRIA) fournit ainsi une coloration violette.

Ceux dont le carboxyle occupe la position 3 (et même 2) d'une chaîne latérale, et qui possèdent une fonction phénol en position ortho par rapport à cette chaîne, donnent à la distillation sèche des éthers-sels internes ayant toutes les propriétés des lactones. C'est ainsi notamment que l'acide orthoxycinnamique fournit, par perte de 1 molécule d'eau, une lactone identique à la *coumarine* du mélilot et de la fève Tonka (PERKIN) :



Signalons, comme matières se rattachant aux acides-phénols, les *tannins*. Le tannin de la noix de galle est en relation très étroite avec l'acide gallique $\text{C}^6\text{H}^2(\text{CO}^2\text{H})(\text{OH})^3$, acide triphénol qui prend naissance dans le dédoublement du tannin par hydratation sous l'influence des acides étendus ou de certaines moisissures, et d'où dérive, par perte d'anhydride carbonique, le triphéuol connu sous le nom de *pyrogallol* $\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})^3$.

VI. — ACIDES-ALDÉHYDES.

Ces corps sont encore peu connus. Le plus simple est l'acide glyoxylique $\text{CO}^2\text{H}-\text{CHO}$, qui se forme dans l'oxydation du glycol ordinaire $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CH}^2\text{OH}$. L'acide glucuronique $\text{CO}^2\text{H}-(\text{CHOH})^4-\text{CHO}$ est un acide-aldéhyde tétraalcoolique, qui se rencontre dans l'urine, sous forme de combinaisons spéciales, après l'ingestion de certains médicaments (camphre, chloral, etc.).

VII. — ACIDES-ACÉTONES (ACIDES CÉTONIQUES).

Nous ne parlerons que des acides monocétoniques, les acides possédant plusieurs fonctions cétoniques étant très peu connus. On distingue les acides cétoniques α ou β , γ , δ , etc., suivant que la fonction acétone est contiguë à la fonction acide, ou qu'elle

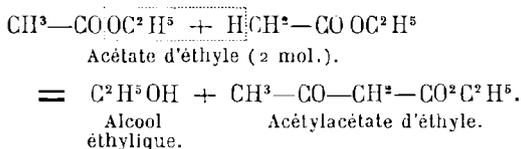
(1) Cet acide se prépare en appliquant la méthode générale de Perkin (voir p. 188) à l'aldéhyde salicylique $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CHO} \text{ (1)} \\ \text{OH} \text{ (2)} \end{cases}$: on chauffe cet aldéhyde avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude.

en est séparée par 1, 2, 3, ... atomes de carbone. Les acides cétoniques où la fonction cétone est au delà de la position δ sont à peine entrevus.

1. D'une façon générale, on obtient les acides cétoniques soit en oxydant les acides-alcools secondaires correspondants (l'acide pentanol-4-oïque $\text{CH}^3\text{—CHOH—CH}^2\text{—CH}^2\text{—CO}^2\text{H}$, par exemple, donne ainsi l'acide cétonique $\text{CH}^3\text{—CO—CH}^2\text{—CH}^2\text{—CO}^2\text{H}$ ou acide lévulique), soit en hydratant les nitriles cétoniques ($\text{CH}^3\text{—CO—CAz}$, par exemple, donne ainsi l'acide pyruvique $\text{CH}^3\text{—CO—CO}^2\text{H}$).

On peut former des acides β -cétoniques en fixant 1 molécule d'eau sur la triple liaison des acides acétyléniques. En hydratant l'acide phénylpropiolique $\text{C}^6\text{H}^5\text{—C}\equiv\text{C—CO}^2\text{H}$ par la méthode à l'acide sulfurique concentré (voir p. 160), Beyer obtint l'acide benzoylacétique $\text{C}^6\text{H}^5\text{—CO—CH}^2\text{—CO}^2\text{H}$. La potasse alcoolique, dans des conditions déterminées, réalise nettement l'hydratation des acides acétyléniques acycliques; l'acide amypropiolique $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{—C}\equiv\text{C—CO}^2\text{H}$ fournit ainsi l'acide caproylacétique $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{—CO—CH}^2\text{—CO}^2\text{H}$ (MOUREU et DELANGE).

Les acides β -cétoniques, ou plutôt leurs éthers, prennent encore spécialement naissance quand on traite les éthers-sels par le sodium ou l'éthylate de sodium. Cette réaction, dont le mécanisme est encore obscur, revient à l'élimination d'une molécule d'eau entre 2 molécules d'éther-sel (GEUTHER); exemple :



2. Sous l'action de l'hydrogène naissant, tous les acides cétoniques donnent des acides-alcools secondaires, par fixation de H^2 sur la fonction acétone.

L'action de la chaleur sur les acides cétoniques est intéressante; elle est variable avec les positions relatives des deux fonctions de la molécule.

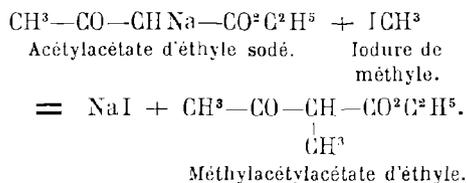
1^o Les acides α et β -cétoniques perdent les éléments de l'anhydride carbonique en donnant, les premiers des aldéhydes, les

caustiques en formant des combinaisons salines

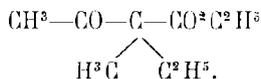


les composés cupriques, tel le corps $\text{Cu} \left(\text{CH} \begin{array}{l} \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{CO}-\text{CH}^3 \end{array} \right)^2$, sont, comme les dérivés correspondants des dicétones- β , solubles en général dans le chloroforme et l'éther; les composés ferriques sont de même rouges, et il suffit, par exemple, d'ajouter une goutte de solution étendue de chlorure ferrique Fe^2Cl^6 à une solution alcoolique neutre d'acétylacétate d'éthyle $\text{CH}^3-\text{CO}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, pour voir apparaître aussitôt une coloration rouge intense.

Les dérivés sodés réagissent également, comme ceux des dicétones- β , sur les iodures alcooliques: on forme ainsi des éthers β -cétoniques substitués; exemple:



Ces nouveaux éthers peuvent à leur tour donner des dérivés sodés, qui, en réagissant sur un iodure alcoolique, fourniront des éthers β -cétoniques disubstitués, tels que le composé



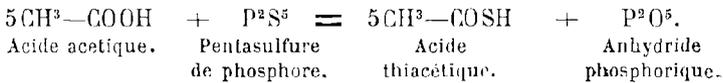
4. Tous les éthers β -cétoniques, qu'ils soient substitués ou non, sont dédoublables par hydratation à l'aide des alcalis, ou des acides étendus; la molécule se coupe à côté du groupement $\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, et il y a formation d'acétone et élimination d'alcool et d'acide carbonique, ce dernier restant à l'état de carbonate

(1) D'ordinaire, pour préparer les dérivés sodés, on fait réagir l'éthylate de sodium $\text{C}^2\text{H}^5\text{ONa}$, qui substitue Na à H dans les éthers β -cétoniques, avec mise en liberté d'alcool $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$.

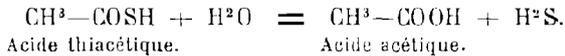
et celle-ci se décompose ensuite, avec production de l'éther dicé-
tobutyrique $\text{CH}^3-\text{CO}-\text{CO}-\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ (BOUVEAULT et WAHL).

THIOACIDES (THIOLOÏQUES).

Si l'on traite l'acide acétique par le pentasulfure de phosphore,
on remplace, dans le carboxyle, OH par SH :



L'acide thiacétique est un liquide incolore, peu soluble dans
l'eau, à odeur à la fois acétique et sulfurée, qui bout à 93°
(l'acide acétique bout à 118°). Il donne des sels, des éthers, et
un thioanhydride. Il est peu stable : chauffé avec les acides
minéraux étendus, il régénère par hydratation l'acide acétique,
avec mise en liberté d'acide sulfhydrique :

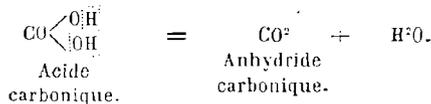


On connaît divers acides sulfurés analogues.

B. — DIACIDES (ACIDES BIBASIQUES).

1. Le gaz carbonique CO^2 forme avec l'eau un hydrate, lequel
n'est stable qu'à très basse température et sous une forte pression.
Cet hydrate, qui peut s'écrire $\text{O} = \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ ⁽¹⁾, est considéré par
les uns comme un acide bibasique, par les autres comme un
acide-alcool. En réalité, il n'est pas plus acide bibasique qu'acide-

(1) Le gaz CO^2 , qu'on appelle couramment, à tort, *acide carbonique*, est en
réalité l'*anhydride* de cet hydrate, lequel est, par contre, le véritable *acide*
carbonique :



alcool, puisque sa molécule ne possède qu'un seul atome de carbone; c'est un corps à part, unique dans son genre. Il forme deux séries de sels, les sels acides $\text{CO} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OM} \end{matrix}$ (bicarbonates), et les sels neutres $\text{CO} \begin{matrix} \text{OM} \\ \text{OM} \end{matrix}$ (carbonates neutres). L'oxychlorure de carbone COCl_2 , en réagissant sur l'alcool $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$, donne successivement, avec élimination de HCl et de 2HCl , le chloroformiate d'éthyle $\text{CO} \begin{matrix} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{Cl} \end{matrix}$ et le carbonate neutre d'éthyle $\text{CO} \begin{matrix} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{matrix}$; les autres alcools fournissent avec le même composé des éthers analogues.

2. D'une façon générale, on peut obtenir les divers diacides en créant, séparément ou simultanément, chacune des deux fonctions acides. Par exemple, le glycol $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CH}^2\text{OH}$, l'aldéhyde glycolique $\text{CHO}-\text{CH}^2\text{OH}$, le glyoxal $\text{CHO}-\text{CHO}$, fournissent par oxydation l'acide de l'oseille ou acide oxalique $\text{CO}^2\text{H}-\text{CO}^2\text{H}$, chaque fonction alcool ou aldéhyde étant transformée en fonction acide. De même, le nitrile-acide $\text{CAz}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$ (acide cyanacétique), lequel provient de l'action du cyanure de potassium sur le monochloracétate de sodium $\text{CH}^2\text{Cl}-\text{CO}^2\text{Na}$, donnera par hydratation l'acide bibasique correspondant $\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$ ou acide malonique; et le dinitrile $\text{CAz}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CAz}$, qui résulte de l'action du cyanure de potassium sur le bromure d'éthylène $\text{CH}^2\text{Br}-\text{CH}^2\text{Br}$, conduira à l'acide succinique $\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$. De même encore, les 3 diméthylbenzènes isomériques $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$ fourniront à l'oxydation les 3 acides phtaliques $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$.

Les diacides sont tous solides; la plupart se dissolvent facilement dans l'eau et l'alcool.

Chaque fonction acide réagit sur les bases comme si elle était seule: on obtient ainsi des sels acides, tels que $\text{CO}^2\text{H}-\text{CO}^2\text{K}$, et des sels neutres, comme $\text{CO}^2\text{K}-\text{CO}^2\text{K}$.

L'éthérification conduit en général d'emblée aux éthers-sels neutres: en chauffant, par exemple, l'acide oxalique avec l'alcool méthylique, on obtient directement l'oxalate neutre de méthyle $\text{CO}^2\text{CH}^3-\text{CO}^2\text{CH}^3$, corps solide fondant à 54° et bouillant

à 163°; les éthers-sels acides, tels que $\text{CO}^2\text{CH}^3-\text{CO}^2\text{H}$, s'obtiennent en saponifiant partiellement les éthers-sels neutres.

A l'exception de l'acide oxalique, qui se détruit complètement, les acides bibasiques réagissent sur le perchlorure de phosphore en donnant des corps deux fois chlorures d'acide : l'acide malonique $\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$, par exemple, fournit ainsi le dichlorure $\text{COCl}-\text{CH}^2-\text{COCl}$.

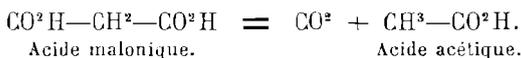
La position réciproque des deux carboxyles dans la molécule exerce une grande influence sur le mode d'action de certains agents chimiques sur les diacides. Nous allons examiner sommairement chaque cas principal.

DIACIDES 1.2.

Il n'y a qu'un seul corps possible; c'est l'acide oxalique (acide de l'oseille) $\text{CO}^2\text{H}-\text{CO}^2\text{H}$, le plus simple des acides bibasiques (1). C'est à la simplicité même de sa molécule qu'il doit ses propriétés chimiques spéciales; chauffé brusquement, il se dédouble en oxyde de carbone, anhydride carbonique et eau ($\text{CO}+\text{CO}^2+\text{H}^2\text{O}$), décomposition qu'on peut produire plus régulièrement en faisant agir sur l'acide oxalique l'acide sulfurique et divers autres agents de déshydratation; chauffé en présence de la glycérine, dans certaines conditions, il se dédouble en anhydride carbonique CO^2 et acide formique $\text{H}-\text{CO}^2\text{H}$, grâce à la formation momentanée d'un éther formique de la glycérine qui se saponifie ensuite à mesure qu'il prend naissance.

DIACIDES 1.3.

Le plus simple des acides 1-3 est l'acide malonique $\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$, qui fut découvert par Dessaignes dans l'oxydation de l'acide malique. Ce corps, soumis à l'action de la chaleur, fond d'abord à 132° et se décompose ensuite en acide acétique et anhydride carbonique :



(1) L'acide oxalique prend naissance par oxydation dans une foule de réactions; l'industrie le prépare en grand en attaquant la cellulose par les alcalis à haute température (réaction complexe).

En dehors des deux fonctions acides, la molécule malonique possède un caractère acide comparable à celui des dicétones-β et des éthers β-cétoniques; ici, en effet, nous retrouvons également un groupement CH² contigu à deux résidus électro-négatifs; le fait est facilement mis en évidence par l'étude des éthers-sels neutres. Le malonate d'éthyle



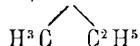
par exemple, donne, quand on le traite par l'éthylate de sodium C²H⁵ONa, le dérivé sodé CO²(C²H⁵)—CHNa—CO²(C²H⁵): ce dernier est capable de réagir sur les iodures alcooliques (par exemple, CH³I) et de fournir ainsi des éthers maloniques substitués, comme CO²(C²H⁵)—CH—CO²(C²H⁵).



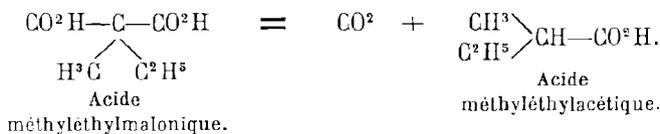
Les nouveaux éthers peuvent encore, sous l'action de l'éthylate de sodium, donner des dérivés sodés, soit CO²(C²H⁵)—CNa—CO²(C²H⁵); et



ceux-ci, traités à leur tour par un iodure alcoolique, fourniront des éthers maloniques disubstitués, tel le méthyléthylmalonate d'éthyle CO²(C²H⁵)—C—CO²(C²H⁵).



Tous ces éthers donnent, à la saponification, les acides bibasiques correspondants; chacun de ces acides, soumis à l'action de la chaleur, se décomposera avec perte de CO², comme le fait l'acide malonique lui-même, et l'on obtiendra un acide monobasique qui sera un acide acétique substitué; exemple :



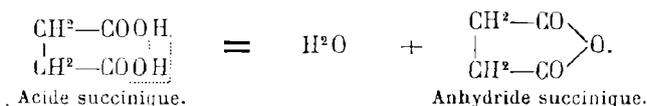
Ces réactions, qui sont d'une grande netteté, ont permis de préparer nombre d'acides difficiles ou même impossibles à atteindre par d'autres méthodes.

Bien d'autres réactions sont encore particulières à l'acide malonique et à ses dérivés (action sur les aldéhydes, les acétones, etc.); ces corps sont fréquemment utilisés pour les synthèses organiques.

DIACIDES 1.4.

a. Acide succinique et acides analogues.

Le type des acides bibasiques 1.4 est l'acide succinique $\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$, dont nous avons déjà indiqué (*voir* p. 203) la synthèse, réalisée par SIMPSON, en partant du bromure d'éthylène. Ce composé, qui existe dans le succin ou ambre jaune, prend naissance dans certaines fermentations (en petite quantité, notamment, dans la fermentation alcoolique du glucose). L'action de la chaleur sur l'acide succinique détermine l'élimination de 1 molécule d'eau entre les deux carboxyles, avec formation d'anhydride d'acide *interne* (¹).

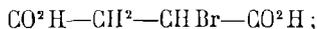


Réciproquement, l'anhydride succinique, chauffé avec de l'eau à l'ébullition, fixe H^2O en régénérant l'acide succinique.

On connaît divers acides succiniques substitués, résultant du remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène des groupes CH^2 de l'acide succinique par des résidus monovalents; ils donnent tous par la chaleur des anhydrides analogues à l'anhydride succinique.

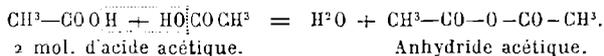
b. Acides fumarique et maléique, et acides analogues.

En traitant l'acide succinique par le brome, on obtient, avec élimination de HBr , l'acide bromosuccinique



si l'on soustrait à ce dernier HBr par les méthodes connues, on

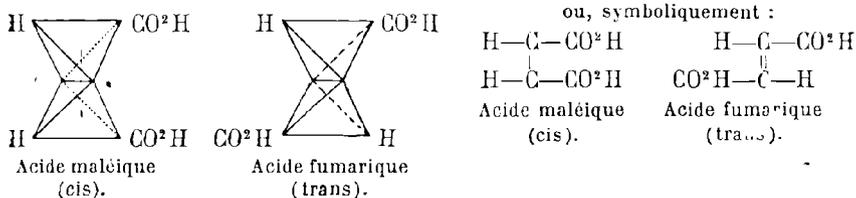
(¹) Les anhydrides d'acides que nous avons rencontrés jusqu'ici dérivent de 2 molécules d'acide; par exemple :



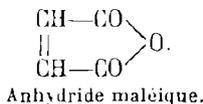
crée une liaison éthylnique, et l'on obtient un composé très peu soluble dans l'eau, l'acide fumarique $\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}^2\text{H}$, ainsi appelé parce qu'on le rencontre dans le fumeterre. L'acide fumarique, chauffé en vase clos à 140° avec un peu d'eau se transforme en un acide isomérique et de même formule plane, qui est très soluble dans l'eau, l'acide maléique; réciproquement, l'acide maléique, chauffé vers 150° en présence d'un grand excès d'eau, régénère l'acide fumarique (JUNGFLEISCH).

L'un et l'autre des deux acides peuvent d'ailleurs prendre naissance dans l'action de la chaleur sur l'acide malique $\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}^2-\text{CHOH}-\text{CO}^2\text{H}$: une molécule d'eau s'élimine en créant une liaison éthylnique (LASSAIGNE).

Le cas des acides fumarique et maléique est l'exemple classique d'isomérisie stéréochimique, en dehors des composés à pouvoir rotatoire (voir p. 53). Nous sommes maintenant en mesure d'établir la structure propre à chacun des deux acides.



1° Dans le schéma *cis*, les carboxyles sont voisins, étant situés l'un et l'autre du même côté du plan qui contient l'arête commune et les deux centres des deux arêtes qui sont perpendiculaires à ce plan dans chaque tétraèdre. Or, des deux acides, un seul, l'acide maléique, donne un anhydride par perte d'eau sous

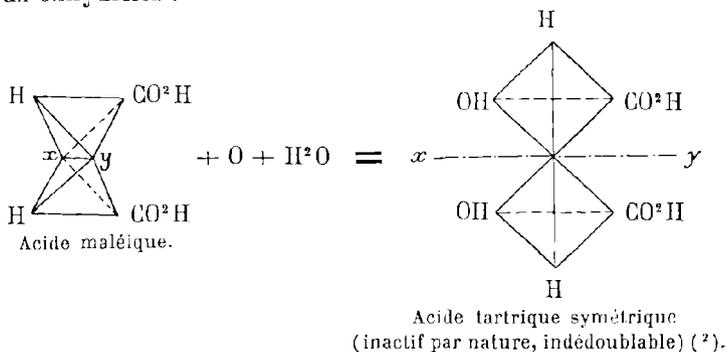


l'action de la chaleur; les deux carboxyles dans l'acide maléique doivent donc être, l'un par rapport à l'autre, dans une position qui favorise l'élimination d'eau, c'est-à-dire aussi rapprochés que possible (schéma *cis*). Au contraire, l'acide fumarique ne

fournit pas d'anhydride fumarique ⁽¹⁾; les deux carboxyles, dans cet acide, doivent donc être éloignés l'un de l'autre (schéma *trans*).

2° Les acides fumarique et maléique, en tant que composés éthyléniques, peuvent fixer, sous l'influence du permanganate de potassium en solution aqueuse étendue, les éléments de deux oxyhydroyles ($O + H^2O$), en donnant deux acides bibasiques et dialcooliques isomériques, qui ont la même formule plane à 2 atomes de carbone asymétrique $CO^2H-CHOH-CHOH-CO^2H$; l'acide qui provient de l'acide maléique est inactif par nature (acide tartrique symétrique, indédoublable), et celui qu'engendre l'acide fumarique est inactif par compensation (acide tartrique racémique). Il est facile de montrer que ces faits confirment pleinement les formules stéréochimiques que nous venons d'attribuer aux acides fumarique et maléique.

Considérons d'abord le schéma de l'acide maléique; nous avons, en ouvrant la double liaison xy en x pour la fixation des deux oxyhydroyles :



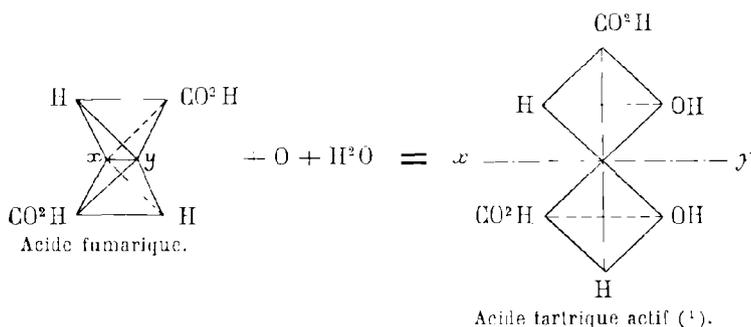
Comme on le verra facilement, que l'ouverture de la liaison se fasse en x , avec rotation des deux tétraèdres autour du sommet y comme centre, ou qu'elle ait lieu en y , avec rotation des deux tétraèdres autour du sommet x comme centre, l'acide formé, identique dans les deux cas (puisque la superposition est pos-

⁽¹⁾ A la vérité, l'acide fumarique, soumis à l'action de la chaleur, donne naissance à l'anhydride maléique, le premier effet de la chaleur ayant été de le transformer en acide maléique.

⁽²⁾ On verrait facilement que ce schéma est équivalent à celui de la page 61.

sible par simple retournement), possède un plan de symétrie xy . et doit être par conséquent inactif par nature, c'est-à-dire indédoublable.

Avec le schéma de l'acide fumarique, on a, en ouvrant la double liaison en y :



On voit que le schéma auquel on arrive ne possède pas de plan de symétrie : l'acide auquel il correspond doit donc posséder le pouvoir rotatoire. Si l'ouverture de la double liaison se fait en x , l'acide formé sera l'inverse optique du précédent. Or, il est évident qu'il n'y a aucune raison pour que la double liaison xy ne s'ouvre pas en x aussi bien qu'en y , et rien n'est plus naturel que d'admettre que cette ouverture s'effectue en x sur le même nombre de molécules qu'en y ; il y aura ainsi production d'autant de molécules d'acide droit que de molécules d'acide gauche : en d'autres termes, l'acide formé sera inactif par compensation, c'est-à-dire dédoublable (2).

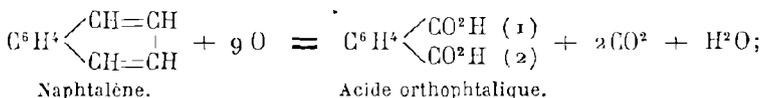
c. Acide orthophtalique et phtaléines.

L'acide orthophtalique $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CO}^2\text{H})^2$ (1.2) tire son nom de ce fait qu'il prend naissance dans l'oxydation du naphthalène (Lau-

(1) Ce schéma est équivalent à l'un des deux schémas de la page 61.

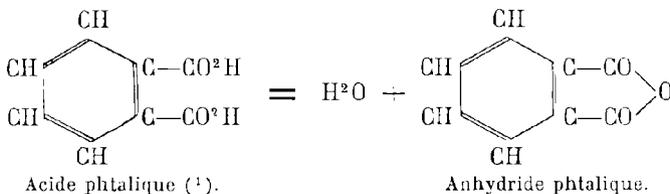
(2) En général, et pour des raisons analogues, la synthèse chimique ne conduit pas directement à des corps doués du pouvoir rotatoire, mais à des composés racémiques, qu'il reste ensuite à dédoubler.

RENT, 1836).

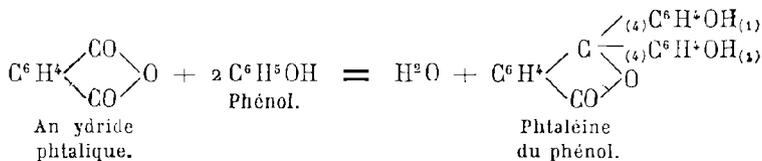


dans cette réaction, l'un des deux noyaux benzéniques accolés se comporte vis-à-vis de l'autre comme le feraient deux chaînes latérales, chacune d'elles se transformant en carboxyle CO^2H .

Chauffé à son point de fusion (203°), il perd, en tant qu'acide bibasique dont les deux carboxyles sont séparés par 2 atomes de carbone, 1 molécule d'eau, en donnant un anhydride (LAURENT) :



Une réaction intéressante s'effectue quand on traite à chaud l'anhydride phtalique par le phénol en présence d'acide sulfurique : il y a élimination de 1 molécule d'eau entre l'oxygène d'un des groupes CO , d'une part, et 2 atomes d'hydrogène pris à 2 molécules de phénol différentes et en position para par rapport aux oxhydrides, d'autre part; et l'on obtient une matière blanche, peu soluble dans l'eau et soluble dans l'alcool, communément appelée *phtaléine du phénol* (BÆYER, 1871) :



La phtaléine du phénol est facilement dissoute par les lessives

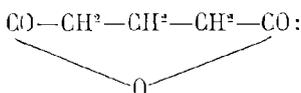
(1) Si l'on chauffe l'acide orthophtalique en présence de chaux, il perd, comme d'ailleurs ses deux isomères méta et para, successivement 1 et 2 molécules d'anhydride carbonique, en donnant d'abord l'acide benzoïque $\text{C}^6\text{H}^5\text{---CO}^2\text{H}$, puis le benzène C^6H^6 . Ce fait prouve péremptoirement l'existence d'un noyau benzénique dans le naphthalène (voir p. 94).

alcalines, grâce aux fonctions phénol restées libres. Ces solutions alcalines sont rouges; un excès même très faible d'acide les décolore, et la coloration rouge reparait sous l'action d'une trace d'alcali en excès; de là l'usage de la phtaléine du phénol en alcalimétrie.

On connaît toute une série de phtaléines analogues dérivant de monophénols divers et de di- ou polyphénols; la phtaléine de la résorcine ou *fluorescéine* produit avec l'ammoniaque une magnifique fluorescence verdâtre, et avec le brome un dérivé tétrabromé qui est une fort belle matière colorante rouge connue sous le nom d'*éosine* (BEYER).

DIACIDES 1 5, 1.6, etc.

Lorsque les deux fonctions acides sont séparées par plus de 2 atomes de carbone, l'influence réciproque des deux carboxyles tend à devenir nulle, et chacune des deux fonctions à se comporter comme si elle était seule dans la molécule. Ainsi, l'acide glutarique $\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$ donne encore, par perte d'eau sous l'action prolongée de la chaleur, un anhydride

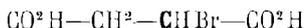


mais l'anhydride de l'acide adipique $\text{CO}^2\text{H}-(\text{CH}^2)^4-\text{CO}^2\text{H}$ n'a jamais pu être obtenu, et, à plus forte raison, a-t-on éprouvé le même insuccès quand on a voulu préparer les anhydrides des acides bibasiques dont les deux carboxyles sont séparés par 5, 6, 7 ... atomes de carbone.

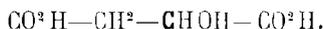
DIACIDES-ALCOOLS.

Parmi les nombreux acides bibasiques à fonction alcool, on connaît deux composés très simples de constitution, qui présentent un intérêt tout particulier : ce sont l'acide malique et l'acide tartrique.

1. En chauffant l'acide bromosuccinique



avec de l'hydrate d'argent AgOH , on remplace le brome par l'oxyhydryle. et l'on obtient un acide bibasique qui est en même temps alcool secondaire, l'acide malique (KÉKULÉ)



Ce corps, qui fond à 100° , est très soluble dans l'eau et l'alcool; il peut perdre, sous l'influence de la chaleur, successivement 1 et 2 molécules d'eau, en donnant d'abord l'acide maléique et son isomère l'acide fumarique $\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}^2\text{H}$ (PELOUZE), puis l'anhydride maléique (*voir* p. 207).

L'acide malique possède 1 atome de carbone asymétrique, celui qui porte la fonction alcool. On connaît, effectivement, un acide droit, un acide gauche et un acide racémique, c'est-à-dire inactif par compensation et dédoublable (PASTEUR); l'acide gauche est très répandu dans le règne végétal (SCHEELE), on le rencontre surtout dans les fruits non encore mûrs (pommes, raisins, etc.); l'acide synthétique, obtenu en partant de l'acide succinique, est inactif par compensation.

2. ^{acide} qu'on fait réagir à chaud 2 molécules de brome sur l'acide ^{réaction} succinique, 2 HBr s'éliminent, et il se forme de l'acide ^{acide} dibromé succinique $\text{CO}^2\text{H}-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{CO}^2\text{H}$. En chauffant ce ^{acide} avec de l'hydrate d'argent, Perkin et Duppa ont obtenu un acide bibasique 2 fois alcool secondaire, l'acide tartrique



Cette formule comprend 2 atomes de carbone asymétriques.

Conformément aux prévisions stéréochimiques, on connaît 4 acides tartriques (*voir* p. 61) : l'acide tartrique droit, l'acide tartrique gauche, l'acide tartrique racémique, et l'acide tartrique inactif par nature (PASTEUR). Le sel de potassium acide $\text{CO}^2\text{H}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CO}^2\text{K}$ de l'acide droit n'est autre chose que la crème de tartre des vins, d'où Scheele retira cet acide en 1769; l'acide gauche a été obtenu par Pasteur dans le dédoublement de l'acide racémique; l'acide racémique se forme, comme on l'a vu plus haut, quand on traite l'acide fumarique par le permanganate de potassium en solution aqueuse étendue; l'acide inactif par nature ou symétrique prend naissance, au contraire, quand on traite par le même réactif l'acide maléique. Quant à la synthèse en partant de l'acide succinique, elle ne

donne jamais que de l'acide inactif par nature, mélangé de petites quantités d'acide racémique.

D'ailleurs, fait d'un haut intérêt, si l'on chauffe, dans des conditions déterminées, l'un quelconque des quatre acides, on obtient un mélange des quatre acides (JUNGFLEISCH); ce qui revient à dire que l'un quelconque des quatre acides peut être converti en l'un quelconque des trois autres. Il est clair que ces isomérisations, dans la théorie stéréochimique, impliquent l'idée que la chaleur a pour effet de modifier les positions relatives, dans l'espace, des atomes d'hydrogène et des oxhydroyles attachés aux carbones asymétriques (voir les schemas p. 61). On verra, dans l'étude des sucres, d'autres exemples de transformation d'un composé à plusieurs carbones asymétriques en une forme isomérique sous l'action de la chaleur (voir p. 221 et 222).

Comparativement à ses deux composants, qui sont très solubles dans l'eau, l'acide racémique est peu soluble; de plus, il fond à 206°, et non à 169°, point de fusion des deux inverses optiques; ces différences tiennent à ce que l'acide tartrique racémique n'est pas un simple mélange, mais une combinaison à molécules égales des deux acides droit et gauche, combinaison instable, à la vérité, mais qui s'effectue avec un dégagement de chaleur appréciable. Quant à l'acide inactif par nature, il fond à une température tout autre (143°), fait qui ne doit pas nous surprendre, puisque cet isomère a une configuration dans l'espace nettement différente. Par contre, les propriétés chimiques des quatre acides sont identiques; ils se décomposent, quand on cherche à les distiller, en donnant divers acides, avec élimination d'eau et d'anhydride carbonique.

Émétiques.

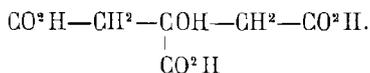
On désigne sous ce terme générique les éthers formés par l'union d'un tartrate acide alcalin avec un oxyde métallique, lequel, fonctionnant comme acide, éthérifie une des fonctions alcool (JUNGFLEISCH). L'émétique ordinaire ou émétique d'antimoine $\text{CO}^2\text{H}-\text{CHOH}-\text{CH}(\text{O}-\text{Sb}=\text{O})-\text{CO}^2\text{K}$ se prépare en faisant bouillir une solution aqueuse de tartrate acide de potassium avec de l'hydrate d'antimoine $\text{Sb}(\text{OH})^3$ (GLAUBER).

Si l'oxyde de cuivre reste dissous dans la liqueur de Fehling

(sulfate de cuivre, acide tartrique, potasse en excès), c'est qu'il étherifie une des fonctions alcool de l'acide tartrique, et que l'émétique qui en résulte est soluble dans l'eau.

C. — POLYACIDES (ACIDES POLYBASIQUES).

On connaît des acides tri-, tétra-, penta-, hexa-, ... basiques. Bornons-nous à mentionner l'acide citrique, acide tribasique qui possède en même temps une fonction alcool tertiaire,



Ce corps, fusible à 153° et très soluble dans l'eau, existe en abondance dans le citron ; il prend en outre naissance, en quantité notable, dans la fermentation du sucre sous l'influence de certaines moisissures (citromycètes).

V. — SUCRES.

L'étude chimique des matières douées d'une *saveur sucrée* ayant montré, sauf quelques rares exceptions, qu'elles possèdent toutes plusieurs fonctions alcooliques, nous comprendrons, sous le titre général *Sucres*, des composés de saveur sucrée plusieurs fois alcool, et diverses substances à poids moléculaire élevé qui en dérivent immédiatement.

Classification.

1° Certains sucres ne possèdent que des fonctions alcooliques. Tels sont le glycol, la glycérine, l'érythrite, l'arabite, la mannite, la perséite. qui sont respectivement 2, 3, 4, 5, 6, 7 fois alcool.

2° D'autres, outre la fonction de polyalcool, commune à tous les sucres, sont en même temps aldéhydes ou acétones, et dérivent normalement des sucres précédents par oxydation.

Citons le glucose ou sucre de raisin, qui est 5 fois alcool et $\frac{1}{2}$ fois aldéhyde; le fructose ou sucre de fruits (appelé communément *lévulose*), sucre isomérique du glucose, et qui est 5 fois alcool et 1 fois acétone. Ces sucres se reconnaissent immédiatement à leurs propriétés réductrices : ils réduisent tous la liqueur de Fehling.

3° D'autres, enfin, résultent de l'union, avec élimination d'eau, de deux ou plusieurs molécules de sucres aldéhydiques ou cétoniques, qu'ils peuvent régénérer par *hydrolyse* (1) sous l'influence des acides étendus, et quelquefois de certains ferments solubles (diastases). Ainsi le sucre de canne ou saccharose est formé par l'union de 1 molécule de glucose et de 1 molécule de fructose, avec élimination de 1 molécule d'eau; si on le chauffe avec de l'acide sulfurique étendu, la combinaison est dédoublée, et l'on obtient à la fois du glucose et du fructose.

Nomenclature.

On a été conduit, en raison du nombre considérable de sucres et des multiples cas d'isomérisie, à créer une nomenclature spéciale pour ces substances.

1° La plupart des sucres de la première catégorie ont pour formule générale $C^n H^{2n+2} (OH)^n$. On a l'habitude de former leur nom à l'aide d'un préfixe indiquant le nombre des fonctions alcooliques et du suffixe caractéristique *ite*. L'érythrite $C^4 H^8 (OH)^4$ est une *tétrite*; l'arabite $C^5 H^8 (OH)^5$ est une *pentite*; la mannite $C^5 H^8 (OH)^6$ est une *hexite*; la perséite $C^7 H^9 (OH)^7$ est une *heptite*, etc. Les autres polyalcools sont considérés comme des dérivés de substitution des précédents; la rhamnite $(CH^3)C^5 H^5 (OH)^5$, par exemple, est une méthylpentite (2).

2° Pour nommer les sucres de la deuxième catégorie, on change la terminaison *ite* des précédents en *ose*. Ainsi l'arabinose $C^5 H^{10} O^5$ est un *pentose*; le glucose et le fructose $C^6 H^{12} O^6$ sont des *hexoses*. Si l'on veut distinguer les sucres aldéhydiques

(1) Le terme très général d'*hydrolyse* désigne toute réaction de dédoublement par hydratation; le dédoublement des éthers par l'eau, c'est-à-dire leur saponification, se trouve être ainsi un cas particulier d'hydrolyse.

(2) On sait que la quercite $CH^2(CHOH)^5$ et l'inosite $(CHOH)^6$ sont deux sucres cycliques (voir p. 125).

et les sucres cétoniques, on fait précéder leur nom des préfixes *aldo* et *céto*; par exemple, le corps $C^4H^5(OH)^4.CHO$ est un aldopentose, et le corps $C^4H^5(OH)^4-CO-CH^2OH$ un *céto-hexose*. La seconde famille des sucres se trouve ainsi divisée en deux sous-familles : les *aldoses* et les *céto-ses*.

3° Quant aux sucres de la troisième famille, on les nomme en prenant les noms des sucres de la seconde qui les constituent, et en intercalant, entre le préfixe et le suffixe, le nombre de molécules sucrées qu'ils régénèrent par hydrolyse. Ainsi, le sucre de canne est un *hexobiose*; le raffinose, qui donne à l'hydrolyse 3 molécules d'hexose, est un *hexotriose*. On applique souvent aux sucres hydrolysables le terme générique de *polyoses*.

Dans le groupe des sucres, on rencontre de très nombreux isomères stéréochimiques; le nombre d'isomères possibles croît rapidement avec celui des atomes de carbone de la molécule.

L'étude des sucres offre un très grand intérêt général; elle est le plus ferme soutien des théories stéréochimiques, qu'elle a permis d'asseoir sur une large base expérimentale. C'est principalement à Émile Fischer que nous devons la lumière très complète qui éclaire le sujet.

A. — SUCRES NON HYDROLYSABLES (OSES ET ITES).

I. — FORMULES PLANES.

1. D'après notre définition, le plus simple des aldoses, devant renfermer au moins deux fonctions alcooliques, est un triose, l'aldéhyde glycérique $CH^2OH-CHOH-CHO$; de même le plus simple des céto-ses est la dioxyacétone $CH^2OH-CO-CH^2OH$; comme l'un et l'autre dérivent normalement de la glycérine $CH^2OH-CHOH-CH^2OH$ par oxydation, ces formules représentent sans aucun doute leur constitution chimique. De même les tétroses les plus simples $C^4H^6O^4$, dérivant de l'érythrite

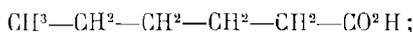


ne peuvent avoir pour structure que



et $CH^2OH-CHOH-CO-CH^2OH$ (cétotérose).

2. Le glucose $C^6H^{12}O^6$ est un aldéhyde, et sa chaîne est droite; oxydé, en effet, par l'eau de brome ($Br^2 + H^2O = 2HBr + O$), il fournit un acide à même nombre d'atomes de carbone, l'acide gluconique $C^6H^{12}O^7$, et ce dernier, réduit par l'acide iodhydrique et le phosphore, donne l'acide caproïque normal

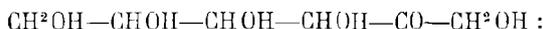


il existe en outre, dans le glucose, 5 fonctions alcool, attendu que l'on a préparé son éther pentacétique: la formule du glucose est donc $CH^2OH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CHO$. On établit, par une méthode analogue, que les aldohexoses de même formule brute $C^6H^{12}O^6$ ont cette même constitution.

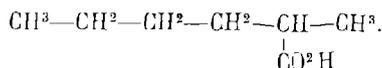
L'arabinose $C^5H^{10}O^5$ peut fixer les éléments de l'acide cyanhydrique; le nitrile-alcool formé donne, par hydratation, un acide monobasique 5 fois alcool, isomérique avec l'acide gluconique $C^6H^{12}O^7$, et conduisant comme lui à l'acide caproïque normal par réduction: l'arabinose est donc un aldéhyde quatre fois alcool à chaîne droite, et il répond nécessairement à la formule $CH^2OH-CHOH-CHOH-CHOH-CHO$. On prouverait sans difficulté que les autres aldopentoses isomériques $C^5H^{10}O^5$ ont la même constitution que l'arabinose.

Il ressort de tous ces résultats que l'isomérisie tant des aldopentoses que des aldohexoses ne peut être que d'ordre stéréochimique.

3. A l'encontre des corps précédents, le fructose ne donne pas par oxydation d'acide ayant même nombre d'atomes de carbone: ce n'est donc pas un aldéhyde. Les faits suivants prouvent qu'il est 5 fois alcool et 1 fois acétone, et répond au schéma



le fructose fournit un éther pentacétique; il fixe l'acide cyanhydrique en donnant un nitrile-alcool ($C^5H^{12}O^5$)COH.CAz. et ce dernier se convertit, par hydratation, en acide ($C^5H^{12}O^5$)COH-CO^2H, qui, par réduction, fournit l'acide hexane-méthylolique-2



Dans les quelques cétooses actuellement connus, la fonction cétonique occupe, comme dans le fructose, la position 2 de la

chaîne ($-\overset{2}{\text{CO}}-\overset{1}{\text{CH}}^2\text{OH}$). Ce n'est donc que de cétooses avant cette constitution qu'il sera parlé dans la suite.

II. — RÉACTIONS GÉNÉRALES.

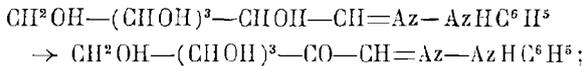
a. Hydrazones et osazones (FISCHER).

Par leur fonction aldéhyde ou acétone, les aldoses et les cétooses réagissent, à froid, sur une molécule de phénylhydrazine; les hydrazones obtenues, telles que la glucose-phénylhydrazone

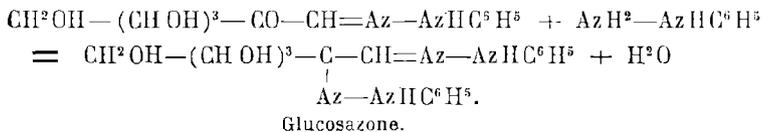


sont généralement solubles dans l'eau.

Si l'on chauffe les aldoses ou les cétooses avec un excès de phénylhydrazine, l'hydrazone d'abord formée perd les deux atomes d'hydrogène ⁽¹⁾ d'une fonction alcoolique voisine de la fonction hydrazone, de telle sorte que cette fonction alcoolique se transforme ainsi en fonction cétonique ou aldéhydrique; exemple :



et il y a ensuite formation d'une osazone (*voir* p. 156 et 168), substance toujours jaune et peu soluble; exemple :



Il est à remarquer que, dans cette réaction, le glucose $\text{CH}^2\text{OH}-(\text{CHOH})^3-\text{CHOH}-\text{CHO}$ fournit la même osazone que le fructose $\text{CH}^2\text{OH}-(\text{CHOH})^3-\text{CO}-\text{CH}^2\text{OH}$; cette osazone, dont la formation n'intéresse que les deux derniers atomes de carbone de la chaîne, s'appelle communément *glucosazone*.

b. Transformation d'un aldose en cétoose correspondant (FISCHER).

Les osazones, chauffées avec de l'acide chlorhydrique concen-

(1) L'hydrogène éliminé H^2 ne se dégage pas; il dédouble la phénylhydrazine $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}-\text{AzH}^2$ en aniline $\text{C}^6\text{H}^5-\text{AzH}^2$ et ammoniaque AzH^3 .

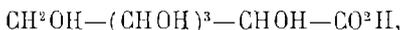
dans l'exemple considéré, une hexite



d. Passage d'un sucre au terme immédiatement supérieur

(KILIANI, FISCHER).

De cette facile réduction des lactones, combinée à la faculté que possèdent les aldoses et les cétooses de fixer, en tant qu'aldéhydes ou acétones, l'acide cyanhydrique, on déduit le moyen de passer d'un sucre au terme immédiatement supérieur. Soit l'arabinose $\text{CH}^2\text{OH}-(\text{CHOH})^3-\text{CHO}$; en fixant HCAz, on a le nitrile $\text{CH}^2\text{OH}-(\text{CHOH})^3-\text{CHOH}-\text{CAz}$; celui-ci, par hydratation, fournit l'acide dit *arabinose carbonique*



dont la lactone conduit, par hydrogénation, à un aldohexose



Remarquons que la formule brute $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^5$ ne diffère de la formule $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$ que par CH^2O en moins; on a donc, en définitive, ajouté les éléments de l'aldéhyde formique $\text{H}-\text{CHO}$ à l'arabinose. On passerait de même des hexoses aux heptoses (¹), puis aux octoses, aux nonoses, etc.

e. Passage d'un aldose au terme immédiatement inférieur.

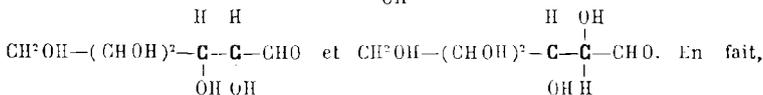
(Dégradation des sucres) (WOHL).

Il s'agit simplement de soustraire les éléments de l'aldéhyde

(¹) Dans le passage d'un sucre au terme supérieur par addition de $\text{H}-\text{CHO}$, il doit se faire et il se fait effectivement presque toujours deux isomères stéréochimiques, comme il est facile de le comprendre. En effet, en fixant

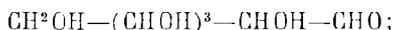
H

$\text{H}-\text{CHO}$, le corps $\text{CH}^2\text{OH}-(\text{CHOH})^2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CHO}$ peut donner deux isomères :

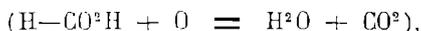


Parabinose $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^5$ fournit un mélange de glucose $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$ et de son isomère le mannose.

formique $\text{H}-\text{CHO}$ à un aldose. Soit, par exemple, le glucose



on fait l'acide $\text{CH}^2\text{OH}-(\text{CHOH})^3-\text{CHOH}-\text{CO}^2\text{H}$; le sel de calcium de cet acide, oxydé par l'eau oxygénée en présence d'un sel ferrique, perd les éléments de l'acide formique

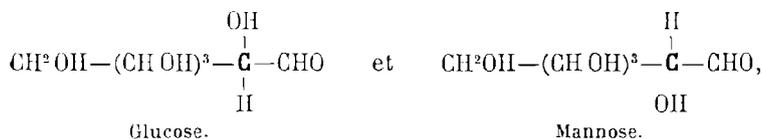


et l'on obtient l'arabinose $\text{CH}^2\text{OH}-(\text{CHOH})^3-\text{CHO}$ (OTTO RUFF). La méthode est générale.

f. Isomérisation des aldoses (FISCHER).

L'isomérisation des aldoses est toujours d'ordre stéréochimique.

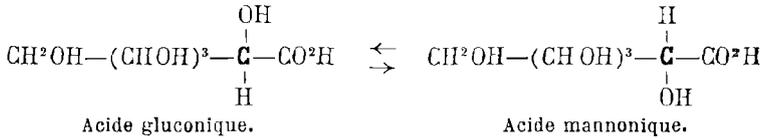
1. Lorsque deux aldoses fournissent une seule et même osazone, comme la formation de l'osazone n'intéresse que les deux derniers atomes de carbone de la chaîne, le reste de la molécule doit être identique dans les deux isomères; c'est dire que les deux aldoses diffèrent par la position, dans l'espace et par rapport au reste de la molécule, de l'atome d'hydrogène et de l'oxydohydrile du dernier groupe CHOH . Par exemple, le mannose et le glucose donnant la même osazone, on pourra les représenter comparativement par les deux schémas



qui ne présument rien de la configuration, dans l'espace, des deux résidus nécessairement identiques de tous points $\text{CH}^2\text{OH}-(\text{CHOH})^3$.

Il est facile de passer de l'un à l'autre. Oxydons le glucose par l'eau de brome, nous avons l'acide gluconique; celui-ci, chauffé à 150° en présence de quinoléine, passe en partie à l'état d'acide mannonique. Réciproquement, l'acide mannonique chauffé avec de la quinoléine se convertit partiellement en acide gluco-

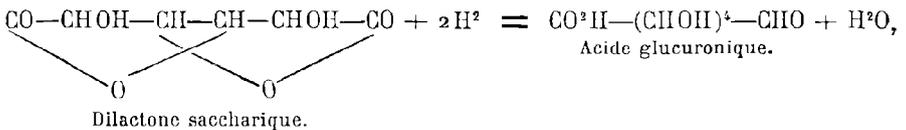
nique (1).



Or, l'acide mannonique, par hydrogénation de sa lactone, donne le mannose, et l'acide gluconique fournit de même le glucose. Nous pouvons donc, par le processus qui précède, transformer à volonté le glucose en mannose et le mannose en glucose.

Ces réactions sont générales; grâce à l'isomérisation des acides des sucres sous l'action de la chaleur en présence de quinoléine, on peut passer sans difficulté d'un aldose à un autre fournissant la même osazone.

2. Les lactones des acides bibasiques des sucres sont, comme celles des acides monobasiques, réduites par l'amalgame de sodium. Soit la dilactone de l'acide saccharique; réduisons-la, nous obtenons d'abord un acide-aldéhyde, l'acide glucuronique :



puis un isomère de l'acide gluconique, l'acide gulonique $\text{CO}^2\text{H}-(\text{CHOH})^4-\text{CH}^2\text{OH}$, et finalement un isomère du glucose, le gulose $\text{CHO}-(\text{CHOH})^4-\text{CH}^2\text{OH}$. Comme l'acide saccharique $\text{CO}^2\text{H}-(\text{CHOH})^4-\text{CO}^2\text{H}$ peut être obtenu par oxydation du glucose $\text{CH}^2\text{OH}-(\text{CHOH})^4-\text{CHO}$, on voit que nous avons là un moyen de transformer le glucose en gulose.

(1) Dans cette isomérisation, comme dans celle des acides tartriques sous l'influence de la chaleur, il y a inversion de l'oxydyle alcoolique le plus rapproché du carboxyle, par rotation de l'atome de carbone voisin qui porte la fonction alcoolique.

La quinoléine $\text{C}^8\text{H}^7\text{Az}$ a simplement pour effet d'immobiliser la fonction acide à l'état de sel $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^-\text{C}^9\text{H}^7\text{Az}$, et d'empêcher ainsi l'acide de se transformer en lactone sous l'action de la chaleur; la quinoléine, en effet, comme nous le verrons plus tard, n'a pas d'hydrogène attaché à l'azote (*base tertiaire*), et, comme telle, elle fournit avec les acides des sels stables vis-à-vis de la chaleur.

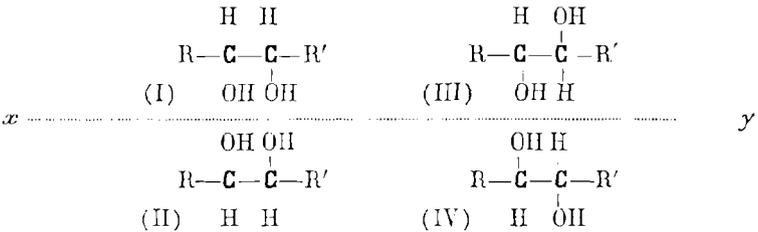
Remarquons que, dans le glucose et le gulose, les quatre groupes CHOH du centre doivent avoir la même configuration dans l'espace; car les deux sucres donnent le même acide saccharique par oxydation; ils ne peuvent différer dès lors que par les extrémités de la chaîne. Dans le passage du glucose au gulose, la fonction aldehyde a simplement permuté sa position terminale avec la fonction alcool primaire située à l'autre bout de la chaîne.

III. — STÉRÉOCHIMIE DES SUCRES.

a. Calcul des isomères (FISCHER).

Nous savons déjà (p. 58 et suiv.) qu'à chaque schéma portant 1 atome de carbone asymétrique correspondent toujours 2 composés énantiomorphes, c'est-à-dire 2 inverses optiques. Qu'arrive-t-il lorsque plusieurs carbones asymétriques existent dans la molécule? Qu'arrive-t-il, en particulier, chez les sucres, qui sont presque tous dans ce cas?

1. Soit d'abord le cas de 2 atomes de carbone asymétrique, celui de 2 groupes CHOH côte à côte; supposons que les résidus monovalents R et R' unis à ces deux groupes soient différents; nous aurons 4 schémas stéréochimiques ⁽¹⁾ non superposables et par conséquent distincts :



On voit que (I) est l'image de (II) dans un miroir représenté par sa trace xy , et que (III) est l'image de (IV) dans le même miroir;

⁽¹⁾ Pour construire ces schémas et ceux que nous rencontrerons dans la suite, on dispose les tétraèdres représentatifs à la suite les uns des autres de manière que toutes les arêtes intéressantes ($\text{OH}-\text{H}$) soient situées sur un même plan, et l'on projette chaque sommet sur ce plan. On a ainsi une représentation graphique très simple.

donc (I) est l'inverse optique de (II) et (III) est l'inverse optique de (IV). Il est clair, d'ailleurs, que (I) et (II) auront, en général, des propriétés physiques (solubilité, point de fusion, pouvoir rotatoire, etc.) très différentes de (III) et (IV); tandis que (I) et (II) ne différeront entre eux que par le sens de l'activité optique, tout comme de leur côté (III) et (IV).

Ainsi la présence de 2 atomes de carbone asymétriques, les résidus monovalents R et R' qui leur sont unis étant différents, entraîne l'existence de 4 isomères stéréochimiques actifs.

Ajoutons un 3^e atome de carbone asymétrique, soit encore une 3^e fonction alcool secondaire. A chacun des corps précédents correspondront 2 isomères; par exemple, au corps (I) correspondront les 2 isomères représentés par les schémas suivants :



Comme nous avons auparavant 4 isomères, il y en a maintenant 8. Ces 8 isomères ayant tous le pouvoir rotatoire, 4 seront dextrogyres, et 4 lévogyres; ils seront énantiomorphes, inverses optiques deux à deux.

On démontrerait de même qu'en ajoutant un 4^e atome de carbone asymétrique, on aurait 16 isomères stéréochimiques, dont 8 seraient droits, 8 gauches, et qui seraient inverses optiques deux à deux.

D'une façon générale, pour un schéma possédant n atomes de carbone asymétriques, les deux résidus R et R' étant différents, il y aura 2^n isomères stéréochimiques.

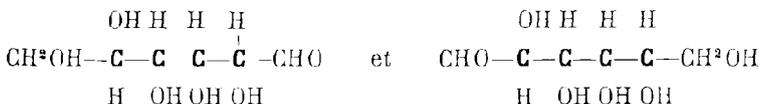
Dans les aldoses, R est égal à CH^2OH et R' à CHO; il doit donc exister 2 aldotrioses $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHO}$, 4 aldotétraoses $\text{CH}^2\text{OH}-(\text{CHOH})^2-\text{CHO}$, 8 aldopentoses



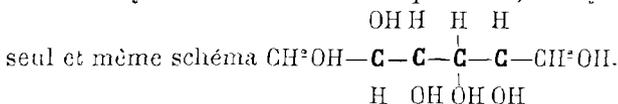
16 aldohexoses $\text{CH}^2\text{OH}-(\text{CHOH})^4-\text{CHO}$. Notons que les combinaisons racémiques qui résultent de l'union à molécules égales de deux inverses optiques ne sont pas comprises dans ces chiffres.

2. Si les radicaux R et R' qui occupent les extrémités de la chaîne sont identiques, le nombre des isomères diminue. Par

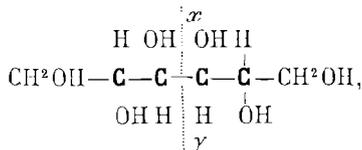
exemple, les 2 schemas



représentent deux corps distincts; mais, si l'on change la fonction aldéhyde en fonction alcool primaire, il n'y a plus qu'un



Remarquons, en outre, que c'est également lorsque les 2 radicaux R et R' sont identiques qu'il peut exister un plan de symétrie dans la molécule; le cas échéant, le corps correspondant est inactif par nature. Ainsi le schéma



qui possède un plan de symétrie indiqué par la trace xy , ne peut appartenir qu'à une hexite inactive par nature.

On trouve ainsi qu'il doit exister théoriquement 3 tétrites $\text{CH}^2\text{OH}-(\text{CHOH})^2-\text{CH}^2\text{OH}$, 4 pentites



10 hexites $\text{CH}^2\text{OH}-(\text{CHOH})^4-\text{CH}^2\text{OH}$, 16 heptites

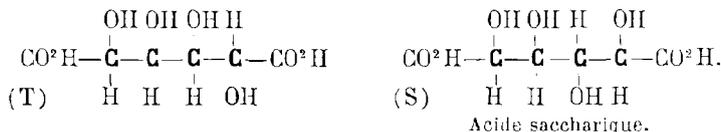


abstraction étant toujours faite des combinaisons racémiques.

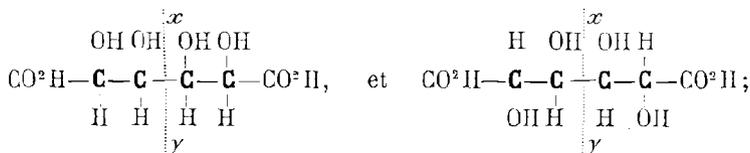
En appliquant les mêmes raisonnements aux acides monobasiques des sucres, qui diffèrent seulement des aldoses par la substitution de CO^2H à CHO , et aux acides bibasiques, qui ne diffèrent des ites que par la substitution de $2\text{CO}^2\text{H}$ à $2\text{CH}^2\text{OH}$, on voit qu'il doit exister, par exemple, 16 acides monobasiques de formule $\text{CH}^2\text{OH}-(\text{CHOH})^4-\text{CO}^2\text{H}$, et 10 acides bibasiques de formule $\text{CO}^2\text{H}-(\text{CHOH})^4-\text{CO}^2\text{H}$.

b. Formules stéréochimiques (FISCHER).

L'expérience montre que l'acide saccharique est un diacide *actif* $\text{CO}^2\text{H}-(\text{CHOH})^4-\text{CO}^2\text{H}$ qui peut être obtenu indifféremment par l'oxydation de deux aldohexoses nettement distincts, le glucose et le gulose. Cela étant, en procédant par élimination, on trouve que l'acide saccharique ne peut répondre qu'à l'un des deux schémas suivants (on fait ici abstraction des formes énantiomorphes, qui seraient inverses de celles que nous figurons) :

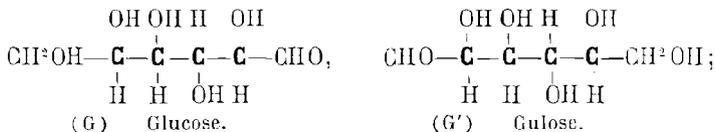


Chaufions maintenant l'acide saccharique avec de la quinoléine; nous obtenons un acide isomérique actif, l'acide mannosaccharique. Or, l'acide répondant au schéma (T) ne peut donner, par rotation des atomes de carbone voisins des carboxyles, que 2 acides à schémas possédant un plan de symétrie, et par conséquent inactifs par nature, qui sont :



donc l'acide saccharique possède la constitution représentée par le schéma (S).

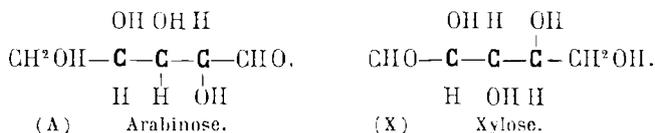
Par suite, le glucose ou le gulose possédera la formule G ou G', puisque l'un et l'autre donnent de l'acide saccharique par oxydation :



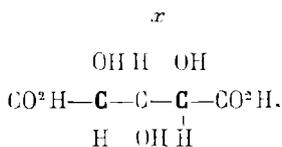
il s'agit de fixer le schéma du glucose et celui du gulose.

Pour résoudre la question, prenons l'arabinose et le xylose,

qui sont deux aldopentoses. Comme ils peuvent être dérivés respectivement du glucose et du gulose par soustraction de $\text{H}-\text{CHO}$, et que, réciproquement, ils donnent le glucose et le gulose par addition de $\text{H}-\text{CHO}$, chacun d'eux répond forcément à l'un des deux schémas suivants :



L'aldose du schéma (X) doit seul conduire, par oxydation, à un acide bibasique possédant un plan de symétrie, et par conséquent inactif par nature, représenté par le schéma

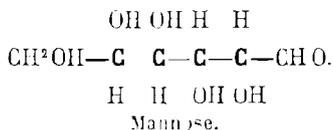


y
Acide trioxyglutarique symétrique
(inactif par nature, indédoubleable .

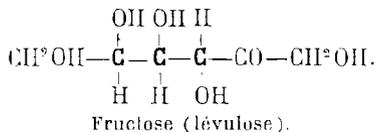
Or le xylose fournit par oxydation un acide trioxyglutarique inactif par nature : donc le xylose répond au schéma (X), et l'arabinose au schéma (A).

L'arabinose conduisant au glucose, celui-ci possède la constitution (G), et le gulose la constitution (G').

Mais, outre le glucose, l'arabinose fournit aussi, par addition de $\text{H}-\text{CHO}$, du mannose; donc le schéma du mannose ne doit différer de celui du glucose que par la disposition dans l'espace, par rapport au reste de la molécule, du groupe OH et de l'atome d'hydrogène unis au carbone voisin de la fonction aldéhyde, conclusion qui est d'ailleurs en parfait accord avec ce fait que le glucose et le mannose fournissent la même osazone; le mannose ne peut être que



Quant au fructose (lévulose), comme il donne la même osazone que le mannose et le glucose, sa constitution sera nécessairement



Il est évident que chaque composé actif aura son inverse optique, et qu'il y aura, par exemple, un glucose droit et un glucose gauche, un fructose droit et un fructose gauche (1), dont les schémas seront énantiomorphes avec les précédents.

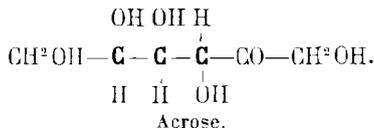
Il est aisé de voir maintenant par quelle suite de raisonnements et d'expériences on arriverait à établir la constitution stéréochimique d'un sucre quelconque.

IV. — SYNTHÈSES.

a. Acrose.

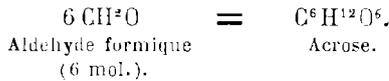
La clef de voûte de l'édifice synthétique des sucres, tel qu'il a été bâti par Émile Fischer, est un hexose qu'il avait tout d'abord obtenu en partant de l'acroléine, et que, pour cette raison, il avait appelé *acrose*.

L'acrose prend naissance dans plusieurs réactions différentes, et il a été séparé chaque fois à l'état d'osazone; le sucre mis en liberté de cette osazone est du fructose racémique. Mais ceci n'implique pas que l'acrose primitif soit nécessairement du fructose; nous savons, en effet, que le fructose, le glucose et le mannose donnent la même osazone, en sorte que l'acrose primitif pourrait tout aussi bien être le glucose ou le mannose que le fructose. Par convention, on ne considère que le sucre issu de l'osazone: l'acrose est ainsi le racémique du fructose



1) Il vaut toujours mieux employer le mot *fructose* que le mot *levulose*.

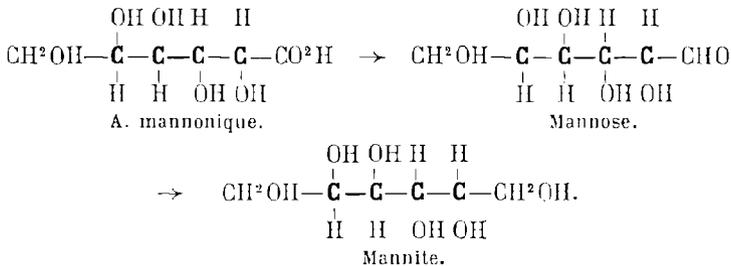
La synthèse la plus simple de l'acrose est la suivante : on traite par certains hydrates métalliques (chaux, magnésic, litharge. etc.) l'aldéhyde formique, lequel se polymérise par aldolisations successives, en donnant d'emblée l'acrose (BOUTLEROW, LEW) :



b. Processus synthétique (FISCHER).

1. Si l'on met l'acrose en présence de levure de bière, dans un bouillon de culture convenable, l'un de ses composants (*voir* p. 58), le fructose gauche (lévulose naturel), est détruit en subissant la fermentation alcoolique (p. 231), et il reste le fructose droit, composé qui était auparavant inconnu.

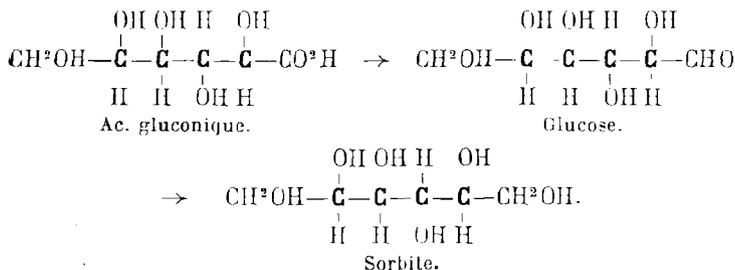
2. L'acrose, soumis à l'hydrogénation, donne la mannite racémique (acrite), laquelle, par oxydation, fournit l'acide racémomannonique. À l'aide de la strychnine (*voir* p. 57), on double celui-ci en acides mannoniques droit et gauche; chacun de ces deux acides donne ensuite, par réduction, le mannose correspondant, puis la mannite correspondante :



Le mannose droit, traité par la phénylhydrazine, fournit une osazone, d'où l'on régénère ensuite du fructose gauche (lévulose naturel), dont la synthèse totale est ainsi réalisée. Le mannose gauche conduirait de même au fructose droit.

qui désigne communément le sucre de fruits levogyre; le mot *levulose*, en effet, implique l'idée de rotation à gauche, et l'on vient de dire qu'il existe un levulose dextrogyre.

De chaque acide mannonique on peut passer, au moyen de la quinoléine, à l'acide gluconique correspondant; chaque acide gluconique donne ensuite, par réduction, le glucose correspondant et l'hexite correspondante (1890) :



Nous pourrions, en continuant à appliquer les réactions générales que nous avons fait connaître (passage d'un aldose au terme inférieur ou supérieur, isomérisation des aldoses, etc.), faire la synthèse de tous les autres sucres prévus par la théorie.

Il est à remarquer que, dans la suite des transformations, il y a fréquemment inversion du sens rotatoire : on a vu plus haut, en effet, que le mannose droit ne conduisait point, en passant par son osazone, au fructose droit, mais bien au fructose gauche; de même l'expérience montre que l'arabinose obtenu par dégradation du glucose dextrogyre n'est pas dextrogyre, mais lévogyre.

V. — OSES ET ITES DIVERS.

Tous les oses et toutes les ites sont solubles dans l'eau.

Certains oses se trouvent dans la nature à l'état de liberté : tels sont le glucose droit (dextrose) $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$, qui existe dans la plupart des fruits sucrés, dans le miel, le sang, le foie, etc., et le fructose lévogyre ou lévulose $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$, qu'on rencontre dans presque tous les fruits et dans le miel à côté du glucose. D'autres ont été préparés en hydrolysant divers polyoses : citons le galactose droit $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$ (DUBRUNFAUT), qui provient de l'hydrolyse du sucre de lait, et qui fournit par oxydation un acide bibasique insoluble dans l'eau, l'acide mucique

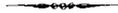


l'arabinose droit $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^5$, qui se forme dans l'hydrolyse de la

des amandes), se dédouble en glucose et alcool salicylique ou saligénine (PIRIA).

Les amandes amères contiennent un principe particulier, l'amygdaline, qui se dédouble, quand on le place dans les mêmes conditions que le précédent, en glucose droit, aldéhyde benzoïque et acide cyanhydrique (LIEBIG et WÖHLER, BOUTRON et ROBIQUET).

Un grand nombre de végétaux renferment ainsi des substances qui ont la propriété de fournir à l'hydrolyse des produits divers (alcools, phénols, aldéhydes, etc.), et un sucre, qui est généralement le glucose ordinaire : ces substances sont appelées *glucosides*. Leur constitution chimique est le plus souvent encore mal connue, et un très petit nombre seulement ont été reproduits par synthèse.



CHAPITRE IV.

FONCTIONS AZOTÉES.

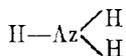
Les trois principales fonctions azotées sont les fonctions *amine, nitrile et amide*.—Le carbone, l'hydrogène et l'azote entrent seuls dans la constitution des deux premiers; la seconde renferme en outre de l'oxygène.

Après la fonction amide, nous étudierons sommairement les *oximes*, qui sont isomères des amides.

I. — FONCTION AMINE.

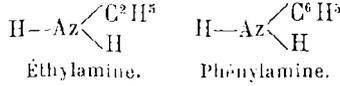
Deux grands noms dominent l'histoire des amines : Wurtz, qui découvrit cette classe de corps en 1848 (*voir* p. 285), et Hofmann, qui, dès l'année suivante, institua une méthode régulière et très générale de préparation à partir de l'ammoniaque, et fit la distinction fondamentale des diverses sortes d'amines.

Les amines sont des ammoniaques composées qui résultent de la substitution de résidus de carbures monovalents aux atomes d'hydrogène de l'ammoniaque. Suivant que, dans l'ammoniaque,

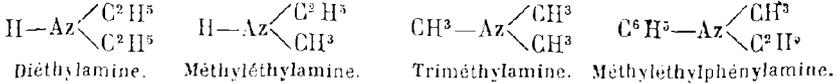


on substitue ainsi 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène, on obtient une amine qui est primaire, secondaire ou tertiaire. Si, de plus, dans les sels ammoniacaux (tel l'iodhydrate d'ammoniaque ou iodure d'ammonium AzH^+I), composés où l'azote est pentavalent, on remplace les 4 atomes d'hydrogène par 4 résidus de carbures monovalents, on forme des sels d'ammoniums quaternaires.

Exemples :

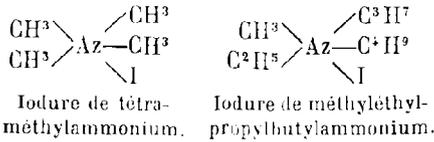


Amines primaires.



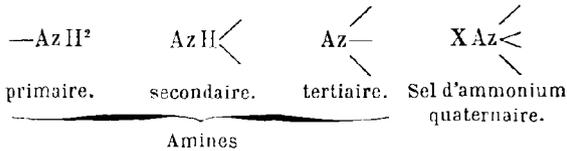
Amines secondaires.

Amines tertiaires.

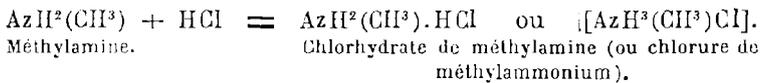


Iodures d'ammoniums quaternaires.

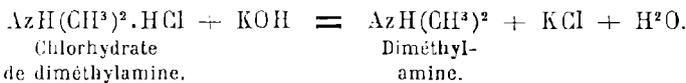
On voit, d'après cela, que les groupements fonctionnels correspondants seront :



Les propriétés générales des amines sont analogues à celles de l'ammoniaque : ce sont des bases monoacides, qui s'unissent à 1 molécule d'acide monobasique en donnant des sels; exemple :



A l'égal des sels ammoniacaux, ces sels sont immédiatement décomposés par les alcalis caustiques, avec mise en liberté de la base; exemple :



Ils forment de même, avec certains sels métalliques, des

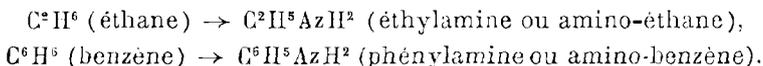
sels doubles; par exemple, le chlorhydrate de méthylamine fournit, avec le chlorure de platine, un chloroplatinate $[\text{AzH}^3(\text{CH}^3)\text{Cl}]^2\text{PtCl}^4$, qui se présente en cristaux jaunes très peu solubles.

Les sels d'ammoniums quaternaires forment aussi des sels doubles; exemple : $[\text{Az}(\text{CH}^3)^4\text{Cl}]^2\text{PtCl}^4$. Toutefois, fait très remarquable, les sels d'ammoniums quaternaires, à l'encontre des sels d'amines primaires, secondaires et tertiaires, sont indécomposables par les alcalis.

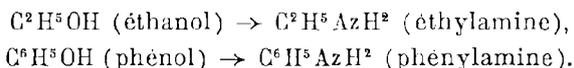
A. — MONOAMINES.

I. — AMINES PRIMAIRES.

Les amines primaires peuvent être considérées comme résultant de la substitution du résidu monovalent AzH^2 à 1 atome d'hydrogène dans les hydrocarbures; exemples :



Elles ne diffèrent donc des alcools et des phénols que par l'existence du reste AzH^2 à la place de l'oxyhydrile OH ; exemples :

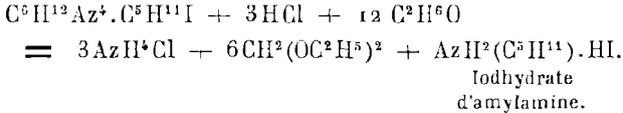


Il est à remarquer que, parmi les amines, celles qui dérivent ainsi des phénols diffèrent sensiblement, par leurs modes de formation et certaines de leurs propriétés, des amines qui se rattachent aux alcools; la plus simple de ces amines étant la phénylamine ou aniline $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}^2$, nous appellerons *anilines* toutes les amines primaires qui se rattachent aux phénols.

MODES D'OBTENTION. — 1° *En partant des alcools et des phénols.* — On fait réagir sur l'ammoniaque les éthers d'hydracides des alcools, de préférence les éthers iodhydriques. Si, par exemple, on chauffe en tubes scellés l'iodure d'éthyle $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$ avec le gaz ammoniac en solution alcoolique, il se forme, par simple addition des deux molécules, l'iodhydrate d'éthylamine ou

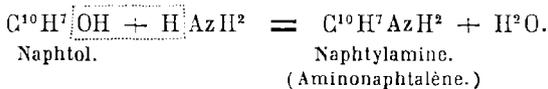
iodure d'éthylammonium $AzH^3(C^2H^5)I$. La réaction va toujours plus loin; et le produit final de l'action de l'ammoniaque sur l'iodure d'éthyle est formé d'iodhydrate d'éthylamine $AzH^3(C^2H^5)I$, d'iodhydrate de diéthylamine $AzH^2(C^2H^5)^2I$, d'iodhydrate de triéthylamine $AzH(C^2H^5)^3I$ et d'iodure de tétraéthylammonium $Az(C^2H^5)^4I$ (HOFMANN). La séparation de ces corps est toujours longue et pénible; la proportion de chacun d'eux existant dans le mélange, à la fin de la réaction, dépend des proportions mêmes des substances réagissantes, et aussi de certaines conditions expérimentales de la réaction.

On obtient exclusivement des amines primaires en faisant réagir l'éther d'hydracide, non pas sur l'ammoniaque, mais sur l'hexaméthylène-tétramine $C^6H^{12}Az^4$, base qui résulte de l'action de l'ammoniaque sur l'aldéhyde formique; il se forme ainsi un sel d'ammonium complexe, que l'ébullition avec de l'alcool et de l'acide chlorhydrique dédouble en donnant du chlorhydrate d'ammoniaque, l'acétal diéthylique de l'aldéhyde formique $H-CH(OC^2H^5)^2$, et le sel d'amine primaire (DELÉPINE): exemple :



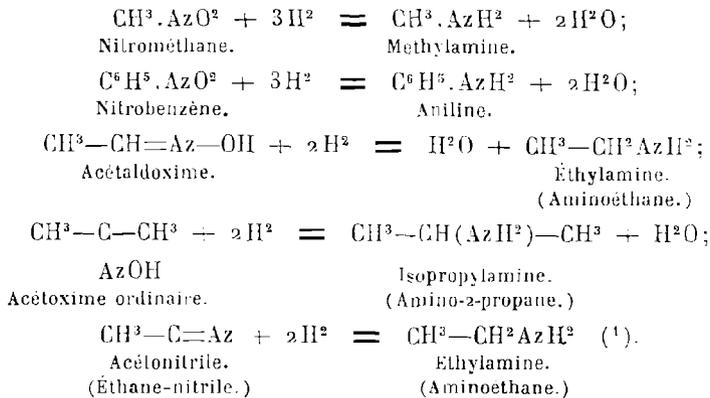
Du sel d'amine on met facilement l'amine en liberté par la potasse ou la soude.

Aucune de ces deux méthodes ne permet d'obtenir, en général, des amines en partant des phénols; c'est ainsi que le bromure de phényle C^6H^5Br ne donne pas trace d'aniline $C^6H^5AzH^2$ sous l'action de l'ammoniaque. Pour remplacer, dans les phénols, l'oxydyle par le résidu AzH^2 , il est nécessaire de les chauffer avec de l'ammoniaque à 300° en présence de chlorure de zinc, qui agit comme déshydratant; le naphтол donne ainsi la naphtylamine :



2° *Par réduction de composés azotés divers, où l'azote est directement uni au carbone.* — Les dérivés nitrés (ZININ), les

oximes (GOLDSCHMIDT) et les nitriles (MENDIUS) se prêtent le mieux à cette réaction; exemples :

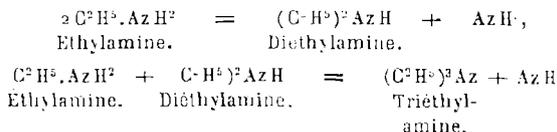


Propriétés. — Les amines primaires sont liquides ou solides à la température ordinaire, suivant la grandeur de leur poids moléculaire. Les termes les plus simples sont solubles dans l'eau; les autres le sont de moins en moins.

À part les anilines, qui sont des bases peu énergiques et ne ramènent pas au bleu le tournesol rougi par un acide, les amines primaires ont des propriétés basiques au moins aussi puissantes que celles de l'ammoniaque, qui font qu'elles s'unissent aux acides, même les plus faibles, se carbonatent à l'air et ramènent immédiatement au bleu le tournesol préalablement rougi. La

(1) On peut employer, à cet effet, diverses sources d'hydrogène naissant (amalgame de sodium + acide acétique, Na + alcool absolu, Sn + HCl, nickel réduit + hydrogène, etc.).

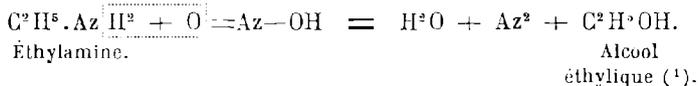
L'hydrogénation par la méthode catalytique au nickel réduit est, en général, très avantageuse. Dans le cas des nitriles (SABATIER et SENDRENS) et des oximes (MAILHE), l'amine primaire est toujours accompagnée d'une forte proportion d'amine secondaire, et même de petites doses d'amine tertiaire, qui ont pris naissance, aux dépens de l'amine primaire et avec élimination d'ammoniaque, d'après les équations suivantes; exemple :



faible alcalinité des anilines tient à la présence, dans leur molécule, du noyau aromatique, qui est négatif et contrarie les propriétés positives du reste d'ammoniaque AzH^2 ; aussi voit-on l'énergie de ces bases diminuer encore si l'on introduit dans le noyau des groupements tels que AzO^2 , SO^3H , OH , qui le rendent encore plus électronégatif : c'est ainsi que les diverses dinitro-phénylamines $C^6H^3(AzO^2)^2AzH^2$ ne s'unissent plus aux acides.

Le noyau aromatique des anilines peut être hydrogéné par la méthode au nickel réduit, dans des conditions de température déterminées; les amines ainsi obtenues, telle la cyclohexylamine $C^6H^{11}.AzH^2$, issue de l'aniline $C^6H^5.AzH^2$, sont des bases énergiques, comparables aux amines acycliques (SABATIER et SENDERENS). De même, la benzylamine $C^6H^5.CH^2AzH^2$, qui possède, à la vérité, un noyau aromatique, mais qui dérive d'un alcool (et non d'un phénol) par substitution de AzH^2 à OH , est encore une base énergique.

L'acide azoteux réagit sur les amines primaires qui dérivent des alcools en régénérant les alcools par substitution de OH à AzH^2 , avec mise en liberté de gaz azote; exemple :



Dans le cas des anilines, la même réaction peut conduire aux phénols; mais il se forme toujours des corps intermédiaires importants, que nous étudierons plus loin sous le nom de *diazoïques*.

— Mentionnons, parmi les amines primaires, la méthylamine $CH^3.AzH^2$ (WURTZ, 1849), gaz à odeur ammoniacale, extrêmement soluble dans l'eau, qui se forme dans la distillation sèche d'un grand nombre de matières azotées; l'aniline ou phénylamine $C^6H^5AzH^2$ (UNVERDORFEN, 1826), liquide huileux peu

(1) La propylamine $CH^3-CH^2.CH^2AzH^2$ donne ainsi l'alcool isopropylique $CH^3-CH(OH)-CH^2$, et non l'alcool primaire $CH^3-CH^2-CH^2OH$. C'est bien cependant l'alcool primaire qui prend naissance tout d'abord; mais, dans les conditions de l'expérience, il perd aussitôt $H-O$, et le propylène transitoirement formé s'hydrate en sens inverse



On observe très souvent des isomérisations semblables dans cette réaction.

soluble dans l'eau, bouillant à 184°, qui se trouve, ainsi que les toluidines et autres anilines, dans le goudron de houille et de bois; les 3 toluidines isomériques ortho, méta et para $C^6H^4 \begin{matrix} \swarrow CH^3 \\ \searrow AzH^3 \end{matrix}$, qui bouillent respectivement à 197°, 202° et 198°, etc. L'aniline et les toluidines sont des produits industriels; ils servent à la fabrication d'un grand nombre de matières colorantes.

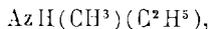
II. — AMINES SECONDAIRES.

Nous en distinguerons trois sortes :

a. Amines à deux résidus alcooliques.

Exemples : diéthylamine $AzH(C^2H^5)^2$,
méthyléthylamine $AzH(CH^3)(C^2H^5)$.

Les sels d'amines secondaires symétriques (à radicaux identiques) prennent naissance dans la réaction d'Hofmann exposée plus haut (p. 236), à côté des sels des amines primaires et tertiaires et des sels d'ammoniums quaternaires; la réduction des nitriles et des oximes par la méthode catalytique au nickel réduit fournit toujours ces amines secondaires en grande abondance (*voir* p. 238). Les amines secondaires où les deux résidus alcooliques sont différents se forment quand on fait réagir une amine primaire sur un iodure alcoolique différent : la méthyléthylamine



par exemple, prend naissance dans l'action de l'iodure de méthyle CH^3I sur l'éthylamine $AzH^2(C^2H^5)$ (ou aussi dans l'action de l'iodure d'éthyle C^2H^5I sur la méthylamine AzH^2CH^3).

L'énergie basique de ces amines est encore plus forte que celle des amines primaires analogues.

b. Amines à deux résidus phénoliques.

Exemples : diphénylamine $AzH(C^6H^5)^2$,
tolyldiphénylamine $AzH(C^6H^4-CH^3)(C^6H^5)$.

On les obtient en faisant agir un phénol sur une aniline en

III. — AMINES TERTIAIRES.

a. Amines à trois résidus alcooliques.

Exemples : triméthylamine $\text{Az}(\text{CH}_3)^3$, méthyl-diéthylamine $\text{Az}(\text{CH}_3)(\text{C}^2\text{H}_5)^2$, méthyl-éthyl-propylamine $\text{Az}(\text{CH}_3)(\text{C}^2\text{H}_5)(\text{C}^3\text{H}_7)$.

Les amines à trois radicaux identiques se forment dans la réaction d'Hofmann (*voir* p. 236). Pour obtenir les bases où les radicaux alcooliques sont différents, le moyen le plus simple est de faire réagir sur une amine secondaire un iodure alcoolique différent; la méthyl-éthylamine $\text{HAz}(\text{CH}_3)(\text{C}^2\text{H}_5)$, par exemple, traitée par l'iodure de propyle $\text{C}^3\text{H}_7\text{I}$, fournira la méthyl-éthyl-propylamine $\text{Az}(\text{CH}_3)(\text{C}^2\text{H}_5)(\text{C}^3\text{H}_7)$.

Ces bases sont encore plus fortes que les amines secondaires.

On voit ainsi l'énergie basique croître à mesure que les radicaux alcooliques se substituent à l'hydrogène dans l'ammoniaque.

b. Amines à trois résidus phénoliques.

Ces corps ont été peu étudiés; on ne connaît guère que la triphénylamine $\text{Az}(\text{C}^6\text{H}_5)^3$, composé non basique, qui ne s'unit pas aux acides.

On remarquera l'influence régulièrement croissante du nombre des résidus phénoliques sur les propriétés des anilines: la phénylamine $(\text{C}^6\text{H}_5)\text{AzH}_2$ est une base faible, la diphenylamine $(\text{C}^6\text{H}_5)_2\text{AzH}$ est encore plus faible, la triphénylamine $(\text{C}^6\text{H}_5)_3\text{Az}$ n'est même plus une base.

c. Amines mixtes.

Les amines à deux résidus alcooliques, telle $\text{Az}(\text{CH}_3)_2\text{C}^6\text{H}_5$, prennent naissance, en même temps que les amines secondaires et les sels d'ammonium quaternaires, dans l'action des chlorures, bromures et iodures alcooliques sur les anilines $(\text{C}^6\text{H}_5\text{AzH}_2)$, etc.). Celles à un seul résidu alcoolique, telle $\text{Az}(\text{C}^2\text{H}_5)(\text{C}^6\text{H}_5)$, se forment quand on fait réagir les mêmes dérivés halo-énés sur les amines secondaires à deux résidus phénoliques comme $\text{AzH}(\text{C}^6\text{H}_5)_2$.

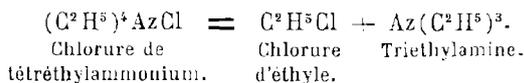
L'énergie basique de ces amines est d'autant plus forte qu'elles contiennent plus de résidus alcooliques.

Signalons, parmi les bases tertiaires, la triméthylamine $\text{Az}(\text{CH}_3)^3$, gaz à odeur ammoniacale, qui existe dans la saumure de harengs et dans les feuilles de vulvaire; la diméthylaniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{Az}(\text{CH}_3)^2$, liquide bouillant à 192° , qui sert dans l'industrie à la préparation de diverses matières colorantes.

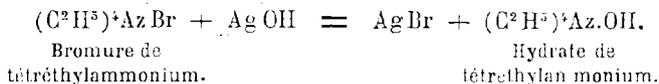
IV. — SELS ET HYDRATES D'AMMONIUMS QUATERNAIRES.

Les chlorures, bromures et iodures d'ammoniums quaternaires constituent toujours le produit ultime de l'action poussée à fond des chlorures, bromures et iodures alcooliques sur l'ammoniaque ou les amines; en sorte que, d'après le nombre des résidus alcooliques qui ont été fixés dans l'action d'un iodure alcoolique sur une amine, on peut reconnaître à coup sûr si une amine est primaire, secondaire ou tertiaire.

Ce sont des corps cristallisés, solubles dans l'eau et l'alcool. Très stables vis-à-vis des alcalis, qui sont impuissants à les attaquer, ils se décomposent facilement quand on les soumet à la distillation sèche, et sont dédoublés ainsi en amine tertiaire et carbure halogéné; exemple :

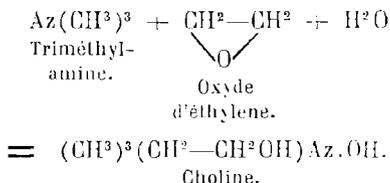


Si l'on traite ces sels par l'hydrate d'argent AgOH , on remplace l'atome halogène par l'oxhydyle, et l'on obtient des hydrates d'ammonium quaternaires; exemple :



Ces hydrates sont des corps solides, présentant avec la potasse K-OH et la soude Na-OH d'étroites ressemblances : c'est ainsi qu'ils sont fortement caustiques et qu'ils se carbonatent à l'air, indice d'une grande puissance basique. Ce sont des bases mono

en solution aqueuse concentrée par l'oxyde d'éthylène :



C'est une base forte, déliquescente, qui se carbonate à l'air. Non toxique elle-même, elle est susceptible de perdre 1 molécule d'eau en donnant la *névrine* $(\text{CH}^3)^3(\text{CH}=\text{CH}^2)\text{Az.OH}$, substance extrêmement toxique, qui avait tout d'abord été extraite de la matière cérébrale, et qui se forme dans la fermentation putride de la choline. La *muscarine*, base également très vénéneuse contenue dans l'*Agaricus muscarius*, paraît être l'aldéhyde dérivant de la choline par oxydation de la fonction alcool.

VI. — PHÉNOLS-AMINES (AMINOPHÉNOLS).

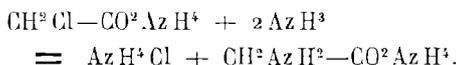
Ces composés prennent naissance dans l'hydrogénation des nitrophénols; les 3 dérivés nitrés ortho, para et meta du phenol ordinaire $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{AzO}^2 \end{array}$, par exemple, réduits par l'étain et l'acide chlorhydrique, fournissent les aminophenols correspondants $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{AzH}^2 \end{array}$.

Ce sont des corps solides et en général peu stables. Le caractère acide de la fonction phénol affaiblit notablement le caractère basique de la fonction amine; cependant, les aminophenols donnent en général des sels avec les acides.

VII. — ACIDES-AMINES (AMINOACIDES).

Si l'on fait réagir l'ammoniaque en excès sur l'acide monochloracétique $\text{CH}^2\text{Cl}-\text{CO}^2\text{H}$, on forme d'abord le sel ammoniacal $\text{CH}^2\text{Cl}-\text{CO}^2\text{AzH}^2$; ce dernier échange ensuite l'atome halogène contre le résidu AzH^2 , et l'on obtient le sel ammoniacal du glycolle ou acide amino-acétique $\text{CH}^2\text{AzH}^2-\text{CO}^2\text{H}$ (PERKIN

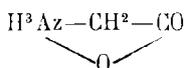
et DUPPA) :



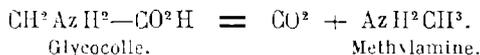
Les 3 acides nitro-benzoïques isomériques $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{AzO}^2 \end{matrix}$, réduits par l'hydrogène naissant, fournissent les 3 acides aminés correspondants $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{AzH}^2 \end{matrix}$.

Ces deux sortes de réactions, qui consistent l'une et l'autre à créer une fonction amine sur un corps à fonction acide, ont un caractère général et permettent d'obtenir les divers amino-acides.

Les aminoacides sont des corps solides, en général solubles dans l'eau et de saveur sucrée. Leur réaction est neutre, la fonction amine et la fonction acide, qui sont aussi opposées que possible, se neutralisant réciproquement; ils s'unissent indifféremment aux acides forts et aux bases fortes pour donner des sels. Il est possible que les aminoacides soient des *sels internes*; le glyocolle devrait, dans cette hypothèse, s'écrire



La distillation sèche, le mieux en présence de chaux ou de baryte, leur fait perdre les éléments de l'anhydride carbonique, avec production d'amines à fonction simple; exemple :



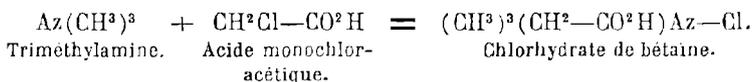
— Le glyocolle $\text{CH}^2\text{AzH}^2-\text{CO}^2\text{H}$ fut découvert en 1820 par Braconnot dans l'action de l'acide sulfurique sur la gélatine; comme beaucoup d'amino-acides, il possède une saveur sucrée, et il donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge; son éther éthylique $\text{CH}^2\text{AzH}^2-\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ bout à 149°; la sarcosine (LIEBIG, 1847) est son dérivé méthyle $(\text{CH}^3)\text{AzH}.\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$. L'alanine, la leucine, l'acide aspartique sont également des acides aminés. La tyrosine est un acide-phénol aminé.

Il existe dans un grand nombre de plantes, notamment dans la betterave, un hydrate d'ammonium quaternaire à fonction

acide, la bétaine $(\text{CH}^3)^3(\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H})\text{Az}.\text{OH}$, qui est l'acide dérivant de la choline par oxydation de la fonction alcool. Elle se présente en cristaux déliquescents, qui perdent 1 molécule d'eau à 100° en donnant le sel interne $(\text{CH}^3)^3\text{Az}-\text{CH}^2-\text{CO}$. Son chlor-



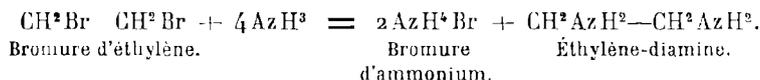
hydrate se forme synthétiquement quand on fait réagir la triméthylamine sur l'acide monochloracétique (LIEBREICH) :



On connaît toute une série de *bétaines* analogues.

B. — DIAMINES, POLYAMINES.

En traitant le bromure d'éthylène par l'ammoniaque, on forme l'éthylène-diamine, corps qui possède deux fois la fonction amine (CLOEZ, 1853) :



Les 3 dinitrobenzènes isomériques $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzO}^2)^2$, réduits par l'étain et l'acide chlorhydrique, donnent les 3 phénylène-diamines $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzH}^2)^2$.

Ces réactions ont un caractère très général.

Les polyamines sont des bases capables de former avec les acides des sels neutres et des sels acides, suivant le nombre de molécules d'acide mises en œuvre.

L'éthylène-diamine $\text{CH}^2\text{AzH}^2-\text{CH}^2\text{AzH}^2$ bout à $116^{\circ},5$; elle est soluble dans l'eau et possède une odeur ammoniacale; sa réaction est fortement alcaline. La tétraméthylène-diamine (ou putrescine) $\text{CH}^2\text{AzH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2\text{AzH}^2$ et la pentaméthylène-diamine $\text{CH}^2\text{AzH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2\text{AzH}^2$ (ou cadavérine), bases faciles à obtenir par hydrogénation des dinitriles $\text{CAz}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CAz}$ et $\text{CAz}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CAz}$, prennent naissance au cours de la putréfaction des cadavres (BRIEGER) : ce sont des *ptomaines*.

Rosaniline et ses dérivés.

1. La rosaniline est une triamine à fonction alcool tertiaire répondant à la formule $(\text{AzH}^2)\text{C}^6\text{H}^4 \rangle \text{C} \langle \begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^3 \\ \text{OH} \end{matrix} \langle \text{CH}^3$ dans laquelle les groupes AzH^2 des noyaux aromatiques sont en position para par rapport au groupe $\text{C}(\text{OH})$ qui relie les 3 noyaux ; c'est un triaminotolyldiphénylcarbinol. Incolore elle-même, son éther chlorhydrique $(\rangle \text{C} \langle \text{Cl})$, qu'on obtient en la traitant simplement par l'acide chlorhydrique, n'est autre que la belle matière colorante rouge violacé connue sous le nom de *fuchsine*, et qui fut découverte par Verguin en 1859.

La rosaniline, qui peut être obtenue en partant du dérivé trinitré correspondant, se prépare, dans la pratique, tout différemment : on oxyde un mélange d'aniline, d'orthotoluidine et de paratoluidine.

On peut enlever facilement à la rosaniline son oxygène par réduction ; le triaminotolyldiphénylméthane $(\rangle \text{C} \langle \text{H})$ qui en résulte est incolore ainsi que ses dérivés ; au contact des oxydants, le groupe CH reprend 1 atome d'oxygène, et la rosaniline $(\rangle \text{C} \langle \text{OH})$ est régénérée.

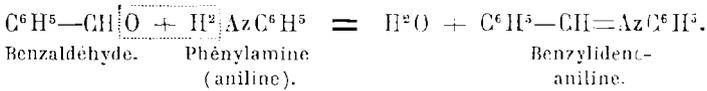
2. Il existe de nombreux carbinols analogues à la rosaniline ; eux-mêmes ne sont jamais colorés, mais leurs éthers sont tous rouges. La couleur rouge, en général, peut être modifiée dans sa nuance par sulfonation, nitration, etc.

On connaît, en outre, d'autres couleurs qui dérivent également des rosanilines. Par exemple, on forme à volonté des *violet*s ou des *bleu*s suivant qu'on remplace les atomes d'hydrogène des groupes AzH^2 des rosanilines par des résidus alcooliques (CH^3 , C^2H^5 , etc.) ou phénoliques (C^6H^5 , $\text{C}^6\text{H}^4\text{CH}^3$, etc.).

Ces observations, ainsi que d'autres faits analogues, en montrant le retentissement que peut avoir la constitution chimique des corps sur une qualité extérieure aussi apparente que la couleur, sont du plus haut intérêt au point de vue de la philosophie naturelle.

IMINES.

L'ammoniaque et les amines primaires peuvent s'unir aux aldéhydes et aux acétones avec élimination d'eau; les corps ainsi obtenus sont des bases appelées imines; exemple :



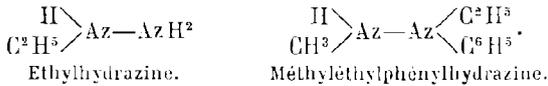
Chauffées avec de l'acide chlorhydrique concentré, les imines régénèrent par hydratation leurs composants.

Les *auramines* et diverses autres matières colorantes sont des composés iminés.

C. — COMPOSÉS AZOÏQUES.

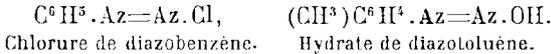
Nous comprenons sous cette dénomination tous les corps qui possèdent 2 atomes d'azote échangeant entre eux au moins une valence.

Éliminons par la pensée 2 atomes d'hydrogène entre 2 molécules d'ammoniaque : nous avons le diamidogène ou hydrazine $\text{H}^2\text{Az—AzH}^2$, composé qui a été isolé dans ces derniers temps par Curtius (p. 259). Remplaçons maintenant, dans l'hydrazine, 1, 2, 3 ou 4 atomes d'hydrogène par des résidus de carbures monovalents (CH^3 , C^2H^5 , C^6H^5 , etc.); nous aurons des *hydrazines* mono-, bi-, tri-, ou tétrasubstituées; exemples :

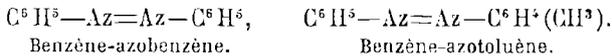


A l'hydrazine enlevons symétriquement 2 atomes d'hydrogène; le corps $\text{HAz}=\text{AzH}$ qui en résulte n'est pas connu, mais il en existe de très nombreux dérivés. Si l'on remplace l'hydrogène de l'un des deux group's AzH par un résidu de carbure, et celui de l'autre par OH , 1 atome halogène ou un reste d'acide, on forme un *diazoïque* (2 atomes d'azote pour un seul résidu de

carbure); exemples :



Substitutions aux 2 atomes d'hydrogène du corps $\text{HAz}=\text{AzH}$ 2 résidus de carbure, nous obtenons un *azoïque proprement dit* (2 atomes d'azote pour 2 résidus de carbure); exemples :



On connaît, en outre, des composés où, 2 atomes d'azote étant liés par une double valence, 2 valences d'un atome de carbone saturent les deux autres restées vacantes $\left(\begin{array}{c} \text{Az} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{Az} \end{array} \right) > \text{C} <$; les corps de cette nature actuellement connus appartiennent tous à la série *grasse*.

Les azoïques proprement dits et les hydrazines s'obtiennent régulièrement en partant des diazoïques; aussi commencerons-nous par ces derniers l'étude des composés azoïques.

I. — DIAZOÏQUES $\text{R}-\text{Az}=\text{Az}-\text{X}$ (¹).

Nous avons vu (p. 239) que l'action de l'acide nitreux convertit les amines primaires dérivant des alcools en alcools, avec dégagement d'azote, par substitution du groupe OH au résidu AzH^2 .

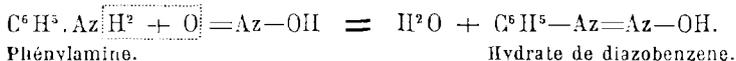
Les amines dérivant des phénols (anilines), tout en étant capables de subir une transformation parallèle conduisant aux phénols, donnent naissance, dans les mêmes conditions, à des composés intermédiaires très bien définis, qui ne sont autres que les diazoïques, d'où le nom de *diazotation* qu'on donne fréquemment à cette réaction.

Les diazoïques n'offrent pas seulement un grand intérêt théorique; ce sont en outre des corps industriels, qui servent à

(¹ R désigne un résidu de carbure monovalent, et X un atome halogène, un groupe OH ou un résidu d'acide. C'est Kékulé qui proposa pour les diazoïques la formule générale $\text{R}-\text{Az}=\text{Az}-\text{X}$, caractérisée par la présence du groupement bivalent $-\text{Az}=\text{Az}-$.

fabriquer un grand nombre de matières colorantes. Leur découverte, due à Griess, date de l'année 1850.

Formation. — En principe, on fait réagir l'acide azoteux sur les amines primaires dérivant des phénols; exemple :



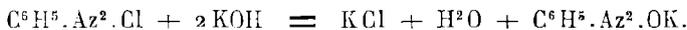
Pratiquement, on traite l'amine, en solution dans un excès d'acide minéral fort (HCl, SO³H²), par un nitrite alcalin; l'acide azoteux, mis en liberté par l'acide minéral en excès, diazote la base, et il se forme un sel de diazoïque; l'aniline, par exemple, en solution chlorhydrique, fournit, avec le nitrite de sodium, le chlorure de diazobenzène C⁶H⁵-Az=AzCl. Les diazoïques étant peu stables, l'opération doit toujours être faite au voisinage de 0°.

Propriétés. — 1. Les composés diazoïques sont tous solides. Ce sont des corps très instables : incolores quand ils sont purs, ils s'altèrent à l'air, et se décomposent parfois spontanément avec explosion; tous détonent par le choc ou par un brusque échauffement; aussi ne les isole-t-on généralement pas à l'état solide, et les emploie-t-on en solution dans l'eau, état sous lequel ils sont beaucoup moins instables. Ils sont, en général, peu solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther.

2. Ce sont des corps non saturés; ils peuvent fixer directement 2 atomes de brome par ouverture de la double liaison azotée



3. Les diazoïques, traités par les lessives alcalines concentrées, donnent les dérivés alcalins des hydrates; exemple :

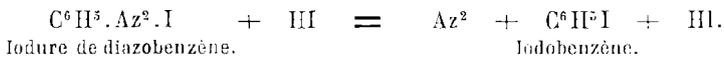


Si l'on traite ces dérivés alcalins par les acides, on met en liberté les hydrates, qui sont eux-mêmes susceptibles de régénérer les sels de diazoïques au contact d'un excès d'acide (1).

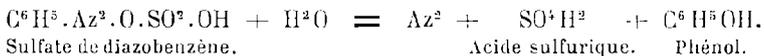
(1) Comme les chlorhydrates d'amines, les chlorures diazoïques R-Az²Cl forment avec certains sels métalliques des sels doubles, tel le composé pla-

4. Les composés diazoïques sont doués d'une surprenante activité chimique : ils réagissent avec une remarquable netteté sur une multitude de composés minéraux et organiques. Citons quelques exemples.

Par une réaction des plus curieuses et d'ailleurs encore mal expliquée, les acides fluorhydrique, chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, employés seuls ou mieux en présence du sel cuivreux correspondant ou même simplement de poudre de cuivre, attaquent les sels diazoïques en provoquant, avec dégagement d'azote, la formation d'un dérivé halogéné dans le noyau ⁽¹⁾ (GRIESS, SANDMEYER); exemple :



Chauffés avec de l'eau, de préférence en présence d'un excès d'acide sulfurique, les sels de diazoïques donnent naissance au phénol correspondant avec dégagement d'azote; exemple :



Si on les chauffe avec de l'alcool, celui-ci est déshydrogéné et transformé en aldéhyde, de l'azote se dégage, et il y a formation du carbure aromatique correspondant; exemple :

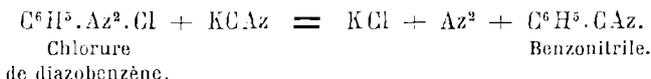


tinique $(\text{C}^6\text{H}^5.\text{Az}^2\text{Cl})^2\text{PtCl}_4$. Cette propriété basique et diverses autres considérations ont conduit Blomstrand à envisager les sels de diazoïques comme des sels d'ammonium composés particuliers, des *sels de diazonium*, dans lesquels le groupement bivalent >Az-Az , renfermant l'atome d'azote pentavalent, remplacerait le groupement $-\text{Az}=\text{Az}-$ des formules de Kékulé. Dans cette hypothèse, le chlorure de diazobenzène deviendrait le *chlorure de phenyl-diazonium*, et sa structure serait $\text{C}^6\text{H}^5-\text{Az}=\text{Az}$. La nouvelle notation tend

de jour en jour à remplacer l'ancienne, qui, en général, se prête moins bien à l'interprétation des faits.

⁽¹⁾ Pour les dérivés iodés, c'est la seule méthode régulière de préparation que l'on connaisse.

Si on les traite par le cyanure de potassium en présence de sulfate de cuivre (dont la présence est indispensable et dont le rôle est mal connu), le nitrile correspondant se forme toujours avec dégagement d'azote; exemple :

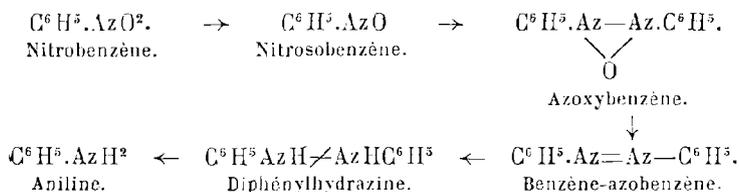


Ces réactions permettent, en partant d'une amine primaire, d'obtenir, à volonté et très aisément, les dérivés halogénés, le phénol, le carbure, ou le nitrile correspondant, par substitution régulière des halogènes, du groupe OH, d'un atome d'hydrogène. ou du groupe CAz, au résidu AzH². Elles sont utilisées journellement dans les laboratoires et l'Industrie.

II. — AZOÏQUES PROPREMENT DITS R—Az=Az—R'.

En principe, les deux résidus de carbure R et R' peuvent être quelconques; toutefois, ce qui va suivre ne se rapporte qu'aux azoïques dans lesquels l'un et l'autre sont des résidus phénoliques, tels que C⁶H⁵, C¹⁰H⁷, etc., et dont le représentant le plus simple est le benzène-azobenzène C⁶H⁵.Az=Az.C⁶H⁵.

Formation. — 1. Tandis qu'une réduction énergique des dérivés nitrés conduit toujours aux amines primaires, on peut obtenir, par l'emploi de réducteurs modérés, toute une gamme de corps intermédiaires; exemple :



L'échelle peut être remontée : c'est ainsi qu'en oxydant l'aniline par le permanganate en solution alcaline, on peut former le benzène-azobenzène et l'azoxybenzène.

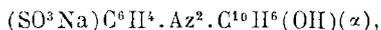
On donne naissance à l'azoïque proprement dit en chauffant le dérivé nitré avec de la potasse en solution dans l'alcool

mation se fait moins facilement que dans le cas des oxyazoïques, et elle nécessite l'emploi d'un excès de base (KÉKULÉ).

Propriétés. — Les azoïques sont des corps solides, tous colorés (jaunes, rouges, bleus ou noirs), solubles dans l'alcool. Comme les diazoïques, ils ne sont pas saturés et peuvent fixer 2 atomes de brome par ouverture de la double liaison azotée.

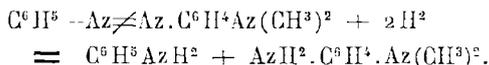
Les azocarbures (azoïques à fonction simple) sont des corps neutres, insolubles dans l'eau; le benzène-azobenzène $C^6H^5-Az=Az-C^6H^5$ cristallise en grandes tables rouges fusibles à 68°, et distille sans décomposition à 293°.

Les azoïques qui possèdent des groupements SO^3H , OH (phénoliques), ou CO^2H sont solubles dans les alcalis; de même les azoïques à fonction amine sont solubles dans les acides. Tous ces azoïques à fonction mixte sont des matières colorantes d'une grande puissance; la nuance est variable pour ainsi dire à l'infini, suivant la structure des deux résidus carbonés et la nature et la position des groupements fonctionnels qu'ils portent (OH , SO^3H , AzH^2 , CO^3H , AzO^2 , etc.). Citons, parmi les couleurs azoïques à fonction phénolique, l'*orangé Poirrier n° 1*,



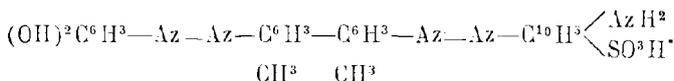
où l'un des deux résidus carbonés est naphthalénique et l'autre benzénique; parmi les couleurs à fonction amine, l'*hélianthine* $(SO^3Na)C^6H^4.Az^2.C^6H^4.[Az(CH^3)^2]$, composé dont la solution, qui est jaune, se colore en rouge cerise par les acides, d'où son emploi en alcalimétrie, et le brun de Bismarck, qui possède 3 fonctions amine $(AzH^2)C^6H^4.Az^2.C^5H^3(AzH^2)^2$.

Il importe d'ajouter que ces diverses couleurs azoïques, comme tous les azoïques proprement dits, se détruisent quand on les réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique: la molécule se scinde à l'endroit de la double liaison azotée, en donnant deux amines; exemple:

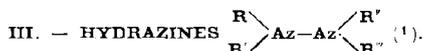


Toutes ces matières colorantes ne se fixent sur la fibre de coton qu'en présence d'un *mordant*. Il en est cependant qui la teignent directement sans le secours d'aucun adjuvant; telles

sont les couleurs qu'on obtient en partant de la diparadiphényldiamine ou benzidine $\text{AzH}^2_{(2)}, \text{C}^6\text{H}^4_{(1)} - \text{C}^6\text{H}^4_{(1)} - \text{AzH}^2_{(2)}$ ou des bases ayant une structure analogue, couleurs ayant nécessairement 2 fonctions azoïques: citons le *rouge de Congo*



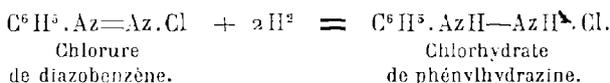
On voit immédiatement, par ce court exposé, toute l'importance que présentent les azoïques tant au point de vue théorique que sous le rapport des applications.



Les hydrazines dérivent normalement des diazoïques et des azoïques proprement dits par fixation de 2 atomes d'hydrogène sur la double liaison azotée. Ce sont des corps basiques, offrant avec l'ammoniaque et les amines de grandes analogies.

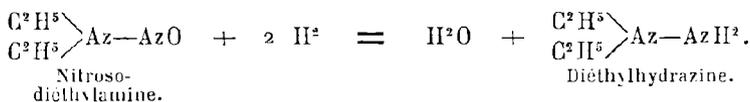
Les plus importantes, celles dont nous parlerons plus spécialement, sont les hydrazines monosubstituées ou hydrazines primaires $\text{RHaz} - \text{AzH}^2$, et les hydrazines bisubstituées ou hydrazines secondaires; celles-ci peuvent exister sous deux formes isomériques, suivant que les deux résidus de carbure sont fixés au même atome d'azote (hydrazines secondaires non symétriques $\text{RR}'\text{Az} - \text{AzH}^2$) ou aux 2 atomes d'azote (hydrazines secondaires dites *symétriques* $\text{RHaz} - \text{AzHR}'$).

Formation. — Si l'on traite les sels de diazoïques par un réducteur approprié, on donne naissance à des hydrazines primaires; quand on réduit, par exemple, le chlorure de diazobenzène par l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient le chlorhydrate de phénylhydrazine, d'où il est facile ensuite de mettre la base en liberté par la potasse (Fischer).



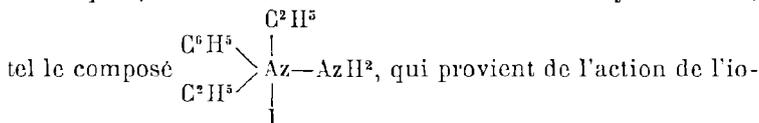
(1) R, R', R'', R''' peuvent être des atomes d'hydrogène ou des résidus de carbures monovalents identiques ou différents.

Les dérivés nitrosés des amines secondaires fournissent, par hydrogénation, des hydrazines où les 2 résidus de carbure sont attachés au même atome d'azote; exemple :



Propriétés. — Les hydrazines sont des bases liquides ou solides. La diéthylhydrazine non symétrique $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{Az—AzH}^2$ est un liquide mobile, à odeur ammoniacale, qui bout à 97°; elle est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. La phénylhydrazine $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH—AzH}^2$ (FISCHER, 1875) cristallise en lames fondant à 23° et distille à 242°; elle est peu soluble dans l'eau.

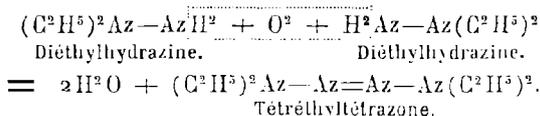
Comme les amines, les hydrazines réagissent sur les iodures alcooliques, en donnant finalement des iodures d'hydrazinium,



dure d'éthyle sur la phénylhydrazine.

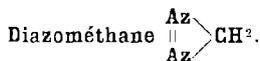
Les réducteurs puissants dédoublent les hydrazines en 2 molécules de base, par ouverture de la double liaison azotée et fixation de 2 atomes d'hydrogène : la phénylhydrazine $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH—AzH}^2$ fournit ainsi 1 molécule d'aniline $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}^2$ et 1 molécule d'ammoniaque AzH^3 ; la diphenylhydrazine symétrique $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH—AzHC}^6\text{H}^5$ donne 2 molécules d'aniline $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}^2$.

Les hydrazines sont des corps très oxydables : elles réduisent la liqueur de Fehling, ce qui les distingue immédiatement des amines. Les hydrazines primaires effectuent même cette réduction à froid : la phénylhydrazine, par exemple, donne, dans ces conditions, de l'aniline et du benzène, avec dégagement d'azote. Les hydrazines secondaires non symétriques fournissent, quand on les oxyde par l'oxyde de mercure HgO , des composés possédant une chaîne de 4 atomes d'azote, qui sont connus sous le nom de *tétrazones*; exemple :

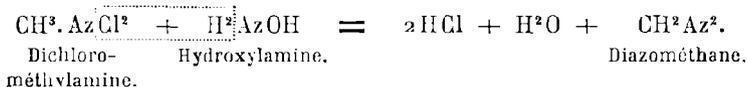


Nous rappelons pour mémoire l'action des hydrazines primaires sur les aldéhydes, les acétones, etc. (*voir* p. 150, 162, etc.).

IV. — DIAZOÏQUES DE LA SÉRIE GRASSE $\begin{array}{c} \text{Az} \\ || \\ \text{Az} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$.



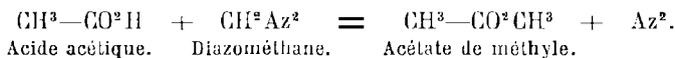
Ce curieux composé, le plus simple des diazoïques de la série grasse, a été découvert par Pechmann dans une réaction spéciale et un peu compliquée que nous ne décrirons pas. Bamberger et Renauld l'ont obtenu en faisant réagir l'hydroxylamine sur la dichlorométhylamine CH_3AzCl_2 , substance qui se forme quand on traite la méthylamine par le chlore en solution aqueuse :



C'est un gaz jaune, inodore, très toxique, qui irrite violemment la peau, les yeux et les organes de la respiration. Au point de vue chimique, il est extrêmement actif; il réagit très nettement et avec une étonnante simplicité sur un grand nombre de corps. Voici quelques réactions particulièrement remarquables.

L'iode l'attaque immédiatement en chassant l'azote et en formant l'iodure de méthylène CH_2I_2 .

Les acides minéraux et organiques sont transformés en éthers méthyliques; exemple :

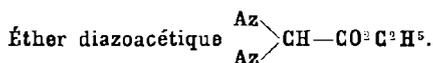


Cette faculté de méthylation s'applique à beaucoup d'autres composés, notamment aux phénols, qui sont transformés en éthers-oxydes mixtes : tel l'anisole $\text{C}_6\text{H}_5\text{.OCH}_3$, qui s'obtient en partant du phénol $\text{C}_6\text{H}_5\text{.OH}$; l'eau elle-même H.OH se méthyle, donnant ainsi l'alcool méthylique $\text{CH}_3\text{.OH}$, toujours avec dégagement d'azote.

La double liaison azotée peut s'ouvrir sous l'action des réduc-

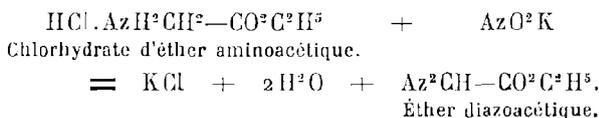
teurs : il se forme ainsi de la méthylhydrazine $\text{CH}^3\text{AzH—AzH}^2$.

Ajoutons que le diazométhane est lui-même un réducteur puissant, comme le montre son action sur le nitrate d'argent et le tartrate cupropotassique.



Les homologues du diazométhane, tels que le diazoéthane $\text{CH}^2\text{—CHAz}^2$, sont encore peu connus. Il n'en est pas de même des diazoïques de la série grasse à fonction acide ou éther-sel, qui ont été découverts par Curtius (1883), et dont on a fait une étude approfondie. Nous étudierons brièvement, à titre d'exemple, l'éther diazoacétique $\text{CHAz}^2\text{—CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, un des composés les plus intéressants de la Chimie organique, qui a conduit Curtius à l'importante découverte de l'hydrazine $\text{AzH}^2\text{—AzH}^2$ (1887) et de l'acide azothydrique Az^3H (1890).

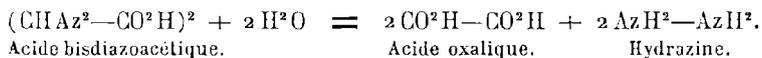
L'éther diazoacétique prend naissance quand on fait réagir le nitrite de potassium sur le chlorhydrate d'éther aminoacétique (CURTIUS, 1883) :



C'est une huile jaunâtre, qui bout à 141°. Ses réactions rappellent celles du diazométhane.

Ainsi l'iode en déplace l'azote, avec formation du composé $\text{CHI}^2\text{—CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$; de même, avec l'acide acétique $\text{CH}^3\text{CO.OH}$, il donne l'acétate $\text{CH}^3\text{—CO.O.CH}^2\text{—CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$.

Quand on traite l'éther diazoacétique par la lessive de soude concentrée, l'acide résultant de la saponification double sa molécule; l'acide bisdiazocétique ainsi formé, chauffé avec les acides minéraux étendus, se dédouble, par hydratation, en acide oxalique et hydrazine (1) :



(1) C'est ainsi que l'hydrazine fut découverte; l'hydrazine conduit, par

Cette courte étude sur les composés azoïques montre que toute une Chimie de l'azote est déjà faite. Nous avons vu des corps à 2, 3 et même 4 atomes d'azote enchainés ($-Az=Az-Az=Az-$). On est allé plus loin : on connaît des chaînes de 8 atomes d'azote ($-Az=Az-Az=Az-Az=Az-Az=Az-$), et rien ne s'oppose, en principe, à un allongement indéfini, comme dans le cas des chaînes carbonées.

II. — FONCTION NITRILE.

1. Nous avons été amenés maintes fois déjà à parler de la fonction nitrile, dont le groupement fonctionnel est $-C\equiv Az$. Ce qui caractérise les nitriles, c'est la relation étroite qui les lie aux acides (*voir* p. 179) : d'une part, les sels ammoniacaux des acides, par perte de 2 molécules d'eau, fournissent les nitriles (exemple : acétate d'ammoniaque $CH^3-CO^2AzH^4 \rightarrow$ acétonitrile CH^3-CAz); de l'autre, les nitriles donnent les acides par hydratation au moyen des acides chlorhydrique ou sulfurique ou des alcalis en solution aqueuse à l'ébullition (¹), l'azote s'éliminant à l'état de chlorhydrate ou de sulfate d'ammoniaque ou d'ammoniaque libre, et le carboxyle $-CO^2H$ remplaçant ainsi le groupement $-CAz$ (DUMAS, 1847).

Dans ces réactions, des composés intermédiaires prennent naissance, qui seront étudiés plus loin sous le nom d'*amides* (*voir* p. 267).

Le plus simple des nitriles a pour formule $H-C\equiv Az$; c'est le nitrile formique. Tous les autres nitriles en dérivent par substitution de résidus de carbures monovalents à l'hydrogène (éthane-

l'action de l'acide azoteux, à l'acide azothydrique $\begin{array}{c} Az \\ || \\ Az \end{array} \rangle AzH$, que Wislizenus a réussi à préparer par une méthode purement minérale (action de l'amidure de sodium AzH^2Na sur le protoxyde d'azote Az^2O).

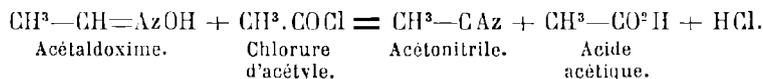
(¹) L'hydratation des nitriles, avec séparation des acides (libres ou à l'état de sels) et d'ammoniaque (libre ou à l'état de sel), est comparable à la saponification des éthers-sels, avec séparation d'acide et d'alcool; aussi a-t-on pris l'habitude d'appliquer le terme *saponification* aussi bien à l'hydratation des nitriles qu'à celle des éthers.

nitrile ou acétonitrile $\text{CH}^3\text{—CAz}$, benzonitrile $\text{C}^6\text{H}^5\text{—CAz}$, etc.). Nous allons voir que cette structure des nitriles concorde avec tout ce que l'on sait sur ces corps, modes de formation ou réactions.

2. On obtient des nitriles en faisant réagir les chlorures, bromures et iodures alcooliques sur le cyanure de potassium K—CAz , le groupement —CAz se substituant purement et simplement à l'halogène (p. 83); l'iodeure de méthyle CH^3I , par exemple, conduit ainsi à l'acétonitrile $\text{CH}^3\text{—CAz}$.

Nous pouvons rapprocher de cette réaction la production des nitriles aromatiques, tels que le benzonitrile $\text{C}^6\text{H}^5\text{—CAz}$, par l'action du cyanure de potassium en présence de sulfate de cuivre sur les sels de diazoïques, comme le chlorure de diazobenzène $\text{C}^6\text{H}^5\text{—Az=Az—Cl}$ (p. 253).

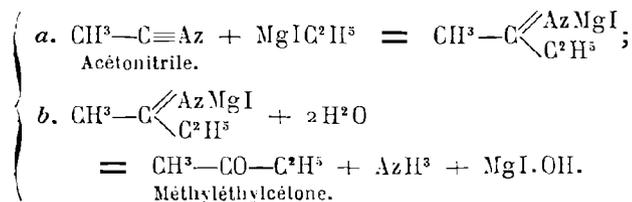
Une méthode très régulière de formation des nitriles consiste à soustraire aux aldoximes les éléments de l'eau au moyen des chlorures d'acides ou des anhydrides d'acides; exemple :



3. A l'exception du nitrile formique (*voir* p. 262), les nitriles sont des substances chimiquement neutres.

Indépendamment des agents d'hydratation, qui opèrent, comme nous l'avons vu, la saponification des nitriles, la triple liaison entre le carbone et l'azote est susceptible de s'ouvrir sous diverses influences : avec l'hydrogène naissant, par exemple, il y a formation d'une amine primaire (p. 238), composé où l'azote et le carbone n'échangent plus qu'une seule valence (exemple : nitrile formique $\text{H—C}\equiv\text{Az} \rightarrow$ méthylamine $\text{H}^3\text{C—AzH}^2$).

4. Les composés organo-halogéno-magnésiens attaquent les nitriles, en donnant des produits d'addition qui, traités par les acides étendus, fournissent des acétones (BLAISE); exemple :

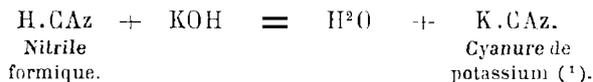


Un très petit nombre de nitriles seulement ont été rencontrés jusqu'ici dans la nature.

A. — MONONITRILES.

Ce sont des corps en général liquides et d'odeur agréable; à part les termes les plus simples, ils sont peu solubles dans l'eau.

Le nitrile formique $\text{H}-\text{CAz}$ se forme quand on fait jaillir des étincelles électriques dans un mélange d'acétylène C^2H^2 et d'azote Az^2 (BERTHELOT); il prend aussi naissance dans le doublement par hydrolyse de certains gluco-sides. Il bout à 26° et est très soluble dans l'eau; c'est un poison extrêmement violent. Le caractère électronégatif du groupe $-\text{CAz}$ lui communique la propriété d'être attaqué par le sodium, qui se substitue à l'hydrogène, et même de réagir sur les bases à la façon des acides, en donnant des *cyanures*; aussi le nitrile formique est-il appelé communément *acide cyanhydrique*; exemple :



Ses propriétés acides sont d'ailleurs très faibles : il rougit à peine le tournesol, et ses sels alcalins, qui prennent naissance toutes les fois que l'on calcine une matière organique azotée au rouge avec un alcali fixe, sont décomposables par l'acide carbonique. Certains cyanures métalliques, notamment ceux de fer et de chrome, ont une structure particulière et des propriétés très spéciales; le bleu de Prusse est un cyanure de fer complexe qui a valu au nitrile formique son nom commercial d'*acide prussique* (SCHEELE, 1782). — On sait que l'acide cyanhydrique a la propriété de se fixer sur les aldéhydes et les acétones en donnant des nitriles-alcools (p. 149 et 162).

L'acétonitrile $\text{CH}^3-\text{C}=\text{Az}$ est un liquide soluble dans l'eau, bouillant à 81° . Le benzonitrile $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CAz}$ est un liquide à odeur d'amandes amères, bouillant à 191° . Le phénylacétonitrile

(¹) Il donne de même, avec les composés organo-halogéno-magnésiens RMgX , des cyanures halogéno-magnésiens, tel le corps $\text{BrMg}-\text{C}-\text{Az}$, avec mise en liberté du carbure correspondant RH .

$C^6H^5-CH^2-CAz$ est un liquide bouillant à 232°; il existe dans les essences de capucine et de cresson alénois; à cause du voisinage des deux groupements négatifs C^6H^5 et CAz , l'hydrogène du groupe CH^2 est substituable par des métaux, comme l'est celui du même groupe CH^2 , pour une raison analogue, dans le malonate d'éthyle $CO^2C^2H^5-CH^2-CO^2C^2H^5$ et l'acétylacétate d'éthyle $CH^3-CO-CH^2-CO^2C^2H^5$.

NITRILES-ACIDES.

1. En faisant réagir les sels alcalins des acides halogénés sur le cyanure de potassium, on obtient, à l'état de sels, les nitriles-acides. Le monochloroacétate CH^2Cl-CO^2Na , par exemple, donne ainsi le sel du propane-nitrile-oïque ou acide cyanacétique $CAz-CH^2-CO^2H$, dont l'éther éthylique $CAz-CH^2-CO^2C^2H^5$ bout à 207°. Si l'on hydrate ces nitriles-acides, on obtient des corps possédant une fonction acide de plus; c'est en hydratant l'acide cyanacétique qu'on prépare l'acide malonique $CO^2H-CH^2-CO^2H$.

2. Le groupement CAz est fortement électronégatif. Aussi les propriétés de l'acide cyanacétique $CAz-CH^2-CO^2H$, où un groupe CH^2 est contigu au résidu CAz et à un carboxyle, et celles de ses éthers, sont-elles analogues aux propriétés des composés maloniques. Comme l'acide malonique, l'acide cyanacétique se décompose facilement par la chaleur, avec perte d'anhydride carbonique; il donne ainsi naissance à l'acétonitrile $CAz-CH^3$. De même, dans l'éther cyanacétique $CAz-CH^2-CO^2C^2H^5$, l'hydrogène du groupe CH^2 est substituable par du sodium, qui peut être à son tour remplacé par des résidus alcooliques.

Le cyanacétate d'éthyle sodé $CAz-CHNa-CO^2C^2H^5$ réagit aussi sur les chlorures d'acides. Avec le chlorure d'acétyle CH^3-COCl , par exemple, il forme le nitrile-acétone-éther $CAz-CH \begin{matrix} \left\langle CO^2C^2H^5 \\ CO-CH^3 \right\rangle$, remarquable composé qui possède tous les caractères d'un acide fort, rougissant franchement le tournesol, décomposant les carbonates et donnant avec les bases des sels très stables, tel le composé $CAz-CNa \begin{matrix} \left\langle CO^2C^2H^5 \\ CO-CH^3 \right\rangle$; c'est l'entourage immédiat des trois résidus électronégatifs CAz , $-CO-CH^3$ et $-CO^2C^2H^5$ qui rend *acide* l'hydrogène du groupe CH , et cela à ce point que le corps est comparable comme force aux acides

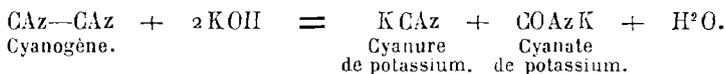
chlorhydrique ou sulfurique. Plusieurs dérivés semblables ont été préparés; ces faits, découverts par Haller, ont une grande portée théorique; ils élargissent considérablement le cadre, naguère encore fort étroit, des substances à *caractère acide*.

B. — DINITRILES, POLYNITRILES.

Lorsqu'on chauffe le bromure d'éthylène $\text{CH}^2\text{Br}-\text{CH}^2\text{Br}$ avec le cyanure de potassium KCAz , on obtient le butane-nitrile ou nitrile succinique $\text{CAz}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CAz}$. On préparerait de même, en partant du dibromopropane-1.3, $\text{CH}^2\text{Br}-\text{CH}^2-\text{CH}^2\text{Br}$, le pentane-nitrile $\text{CAz}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CAz}$, etc.

Par hydratation, chaque fonction nitrile se transforme en fonction acide. De même, par hydrogénation, chaque fonction nitrile fournit une fonction amine primaire; le nitrile succinique, par exemple, donne ainsi la tétraméthylène-diamine $\text{AzH}^2\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2\text{AzH}^2$.

— Le plus simple des dinitriles est le nitrile oxalique ou cyanogène $\text{CAz}-\text{CAz}$, gaz incolore, d'une odeur spéciale, combustible avec flamme rouge, qui se dégage immédiatement quand on chauffe à une température convenable le cyanure de mercure $\text{Hg}(\text{CAz})^2$ ou le cyanure d'argent AgCAz (GAY-LUSSAC, 1815). En tant que nitrile oxalique, le cyanogène peut fournir par hydratation l'acide oxalique $\text{CO}^2\text{H}-\text{CO}^2\text{H}$; de même l'oxalate d'ammoniaque $\text{CO}^2\text{AzH}^1-\text{CO}^2\text{AzH}^1$, traité par l'anhydride phosphorique, perd 4 molécules d'eau en donnant le cyanogène. Le cyanogène est transformé par le sodium en cyanure CAzNa . De même, comme les halogènes, avec lesquels il présente, malgré sa nature de corps composé, certaines analogies, le cyanogène est absorbé par les lessives alcalines: il y a production d'un cyanure et d'un cyanate, de même que, dans le cas du chlore, il y a formation d'un chlorure et d'un hypochlorite:

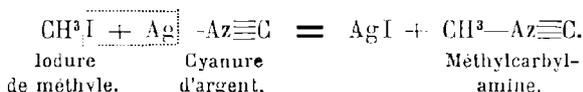


ISONITRILES OU CARBYLAMINES. — TAUTOMÉRIE.

On peut imaginer un isomère du nitrile formique dans lequel l'azote pentavalent et le carbone échangeant 4 valences, l'hydro-

— Les cyanures métalliques MAz semblent susceptibles d'exister sous deux modifications isomériques $M-C\equiv Az$ et $M-Az\equiv C$; les deux formes se trouveraient dans un état d'équilibre particulièrement instable, en vertu duquel elles passeraient très facilement de l'un à l'autre sous certaines influences.

Ainsi, quand on prépare les nitriles par l'action des iodures alcooliques sur le cyanure de potassium, il se forme toujours, simultanément, une certaine proportion de carbylamines (1), et c'est en faisant réagir les iodures alcooliques sur le cyanure d'argent qu'Armand Gautier découvrit ces curieuses substances; exemple :



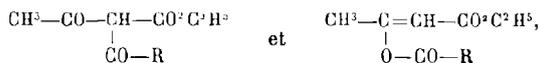
On connaît beaucoup d'autres corps, de nature variée, qui se comportent tantôt comme s'ils avaient une certaine constitution, tantôt comme si celle-ci était toute différente, quelquefois comme s'ils possédaient en même temps l'une et l'autre. Ce sont les conditions matérielles de l'expérience et la nature des réactifs mis en œuvre qui déterminent la forme sous laquelle, exclusivement ou d'une façon prédominante, ces corps entreront en jeu. On dit que ces deux formes sont *tautomères*; ce genre d'isomérisie spécial a reçu le nom de *tautomérie* (2), et le passage d'un état à l'autre celui de *desmotropie*.

— Les carbylamines sont des liquides à odeur d'oignon

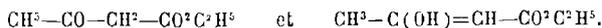
(1) Celles-ci, d'ailleurs, s'isomérisent directement en nitriles quand on les chauffe à haute température (NEF).

(2) Les deux formules par lesquelles on peut représenter, avec des raisons également bonnes, les quinones (voir p. 177), paraissent correspondre à deux formes tautomériques.

Les cas de tautomérie sont d'ailleurs fréquents. Ainsi, par exemple, quand on fait agir un chlorure d'acide $R-COCl$ sur l'éther acétylacétique sodé, on obtient simultanément les deux isomères



qui correspondent évidemment à deux formes tautomériques de l'éther acétylacétique

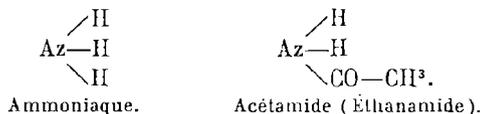


extrêmement forte et pénétrante, dont la vapeur cause rapidement une céphalalgie intense; elles sont plus volatiles que les nitriles correspondants (la méthylcarbylamine $\text{CH}_3\text{—Az}\equiv\text{C}$ bout à 59° , l'éthylcarbylamine $\text{C}^2\text{H}_5\text{—Az}\equiv\text{C}$ à 79° , la phénylcarbylamine $\text{C}^6\text{H}_5\text{—Az}\equiv\text{C}$ à 166°).

Leur facile formation au moyen des amines primaires et du chloroforme, jointe à leur odeur si désagréable, permet de reconnaître immédiatement des traces d'une amine primaire quelconque : si, par exemple, on chauffe une goutte d'aniline avec du chloroforme en présence de potasse alcoolique, il se dégage aussitôt une odeur repoussante et tout à fait caractéristique de phénylcarbylamine.

III. — FONCTION AMIDE.

Le groupement fonctionnel amide est $\text{—C}\begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{AzH}_2 \end{matrix}$. On peut considérer les amides comme dérivant de l'ammoniaque par substitution d'un reste d'acide à 1 atome d'hydrogène (1); exemple :

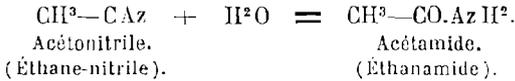
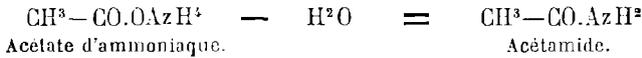


1. Les amides, qui furent découverts par Dumas en 1830, sont intermédiaires entre les sels ammoniacaux et les nitriles : ils diffèrent des premiers par 1 molécule d'eau en moins, et des seconds par 1 molécule d'eau en plus. Il est effectivement possible, soit en déshydratant avec précaution les uns, soit en hydratant modérément les autres, d'obtenir les amides.

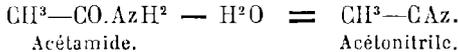
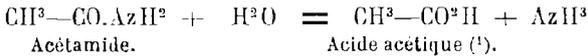
Les sels ammoniacaux, chauffés à une température convenable, perdent 1 molécule d'eau; les nitriles, chauffés avec de l'eau

(1) On conçoit qu'on puisse remplacer les 3 atomes d'hydrogène de l'ammoniaque successivement par 1, 2 et 3 résidus d'acides, et obtenir ainsi des amides primaires, secondaires et tertiaires; les deux dernières classes d'amides étant encore peu connues, nous ne parlerons que des amides primaires R—COAzH_2 .

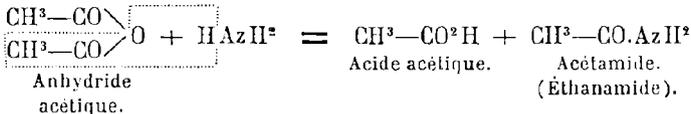
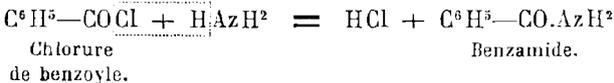
à 200°, fixent 1 molécule d'eau; exemples :



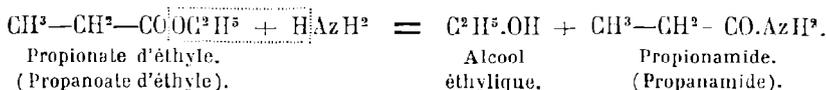
Réciproquement, on peut, en partant des amides, ou bien régénérer l'acide et l'ammoniaque (par conséquent les éléments du sel ammoniacal) en fixant sur les amides 1 molécule d'eau au moyen des acides chlorhydrique ou sulfurique ou des alcalis étendus à l'ébullition, ou bien remonter aux nitriles par soustraction de 1 molécule d'eau au moyen de l'anhydride phosphorique; exemples :



2. Les trois méthodes de synthèse suivantes, aussi simples qu'élégantes et pratiques, prouvent d'ailleurs clairement la constitution des amides : on fait réagir l'ammoniaque sur un chlorure d'acide, sur un anhydride d'acide ou sur un éther-sel; il y a élimination d'acide chlorhydrique (lequel s'unit à l'ammoniaque en excès) dans le premier cas, d'acide organique (lequel s'unit à l'ammoniaque en excès) dans le second, et de l'alcool étherifié dans le troisième (LIEBIG, WOEHLER, GERHARDT); exemples :

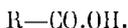


(1) Si l'hydratation est faite au moyen d'un acide, par exemple HCl, l'ammoniaque reste à l'état de sel AzH³Cl, et l'acide organique est mis en liberté; au contraire, si l'on emploie la potasse ou la soude, c'est l'acide organique qui demeure à l'état de sel, et l'ammoniaque qui devient libre.



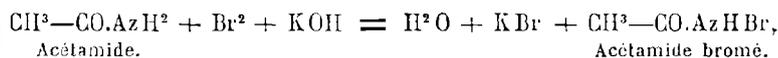
3. Les amides sont des corps indifférents : la présence du groupe AzH² dans leur molécule fait qu'ils peuvent s'unir aux acides minéraux forts en donnant des sortes de sels, peu stables toutefois, tel le composé CH³—COAzH².AzO³H; de même le voisinage du carbonyle CO rend substituable par des métaux 1 atome d'hydrogène du même groupement AzH² [exemple de dérivé métallique (CH³—COAzH)²Hg].

4. Comme chez les amines primaires (*voir* p. 239), l'acide azoteux remplace, dans les amides R—CO.AzH², le résidu AzH² par l'oxydryle, et l'on obtient les acides correspondants

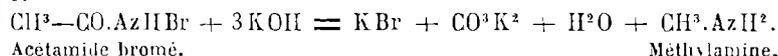


5. Le brome, en présence des alcalis, agit sur les amides d'une manière intéressante : il y a tout d'abord formation d'un amide bromé, que l'alcali en excès décompose ensuite, avec production de bromure et de carbonate alcalins, et mise en liberté de l'amine primaire à 1 atome de carbone de moins (HOFMANN) (1); exemple :

a.



b.



Amides internes (Lactames).

Les acides-amines dont les deux groupements fonctionnels sont séparés par 2 ou 3 atomes de carbone ont la propriété de perdre, quand on les chauffe, 1 molécule d'eau, de telle sorte que, la fonction acide agissant sur la fonction amine dans la même molécule, il y ait production d'un amide interne (*lac-*

(1) Cette réaction constitue une bonne méthode de préparation des amines primaires.

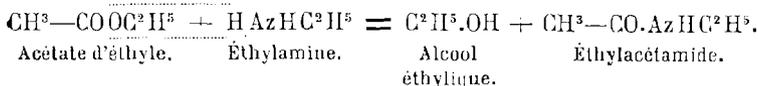
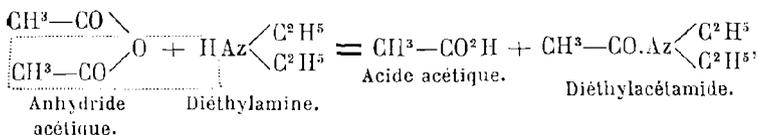
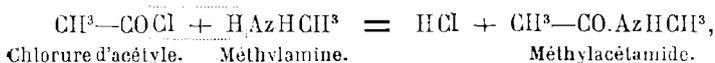
tame). L'acide 1-4 aminobutyrique $\text{AzH}^2\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$ fournit ainsi le butyrolactame $\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CO}$, qui bout



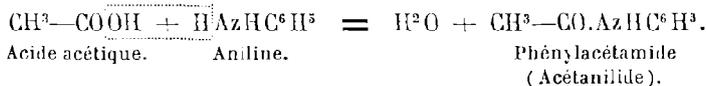
à 245°. Si on les chauffe avec des lessives alcalines, les lactames régénèrent par hydratation les sels alcalins des acides-amines correspondants, tel le sel $\text{AzH}^2\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{K}$.

Amides substitués.

1. Si sur les chlorures d'acides, les anhydrides d'acides ou les éthers-sels on fait réagir, au lieu d'ammoniaque, une amine primaire ou secondaire (1), on obtient des amides substitués; exemples :



Il suffit souvent, pour obtenir l'amide substitué, de chauffer l'amine avec l'acide : le sel d'amine se produit d'abord, et perd ensuite 1 molécule d'eau sous l'action de la chaleur : exemple :

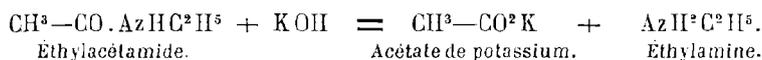


Les hydrazines, qui sont, en somme, des amines d'une espèce

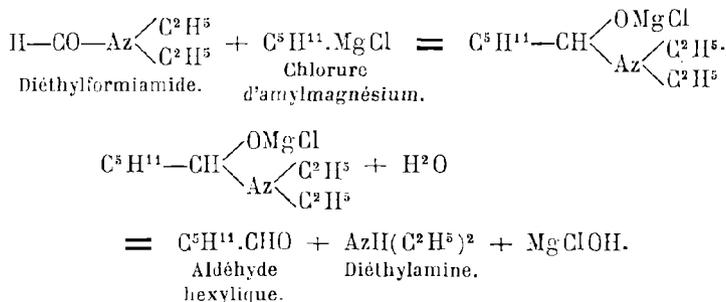
(1) Les amides tertiaires, n'ayant pas d'hydrogène fixé à l'azote, ne réagissent pas. On peut, par cette absence de réaction, reconnaître sans difficulté une amine tertiaire : l'emploi du chlorure de benzoyle est particulièrement avantageux à cet effet.

particulière, se prêtent d'ailleurs à toutes ces mêmes réactions : c'est ainsi, notamment, qu'on obtient la formylphénylhydrazine $H.CO.AzH-AzHC^6H^5$, dérivé du formiamide $H.CO.AzH^2$, en faisant réagir la phénylhydrazine $AzH^2-AzHC^6H^5$ sur l'acide formique $H.CO^2H$.

2. Par hydratation sous l'influence des alcalis caustiques ou des acides minéraux étendus, les amides substitués régénèrent l'acide et l'amine, tout comme les amides simples régénèrent l'acide et l'ammoniaque; exemple :



3. Si on attaque un formiamide bisubstitué par un composé organo-halogéno-magnésien, et qu'on traite ensuite le produit d'addition formé par un acide étendu, on met en liberté un aldéhyde (BOUVEAULT); exemple :



La méthode est générale pour passer d'un dérivé halogéné RX à l'aldéhyde $R-CHO$.

Thioamides.

En faisant réagir le pentasulfure de phosphore P^2S^5 sur l'acétamide $CH^3-CO.AzH^2$, on substitue le soufre à l'oxygène, et il y a formation de thioacétamide $CH^3-CS.AzH^2$. Ce corps peut être dédoublé par hydratation en acide acétique CH^3-CO^2H , hydrogène sulfuré H^2S , et ammoniaque AzH^2 . On connaît divers composés analogues.

A. — MONOAMIDES.

Ce sont des corps tous solides à la température ordinaire, à point d'ébullition élevé, solubles dans l'alcool et l'éther; les termes les plus simples sont en outre solubles dans l'eau. L'acétamide $\text{CH}_3\text{—CO.AzH}^2$ fond à 82° et bout à 222° ; son dérivé phénylé ou acétanilide $\text{CH}_3\text{—CO.AzHC}^6\text{H}^5$ fond à 114° et bout à 304° . Le benzamide $\text{C}^6\text{H}_5\text{—CO.AzH}^2$ fond à 130° et bout à 288° ; l'amide benzoïque du glycocolle $\text{C}^6\text{H}_5\text{—CO—AzHCH}^2\text{—CO}^2\text{H}$ est connu sous le nom d'*acide hippurique* (ROUELLE, 1776).

I. — AMIDES-ACIDES.

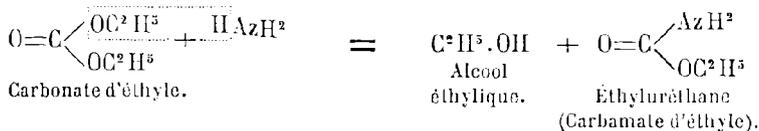
Le plus simple de ces corps, l'acide oxamique $\text{CO}^2\text{H—CO.AzH}^2$, prend naissance dans l'action de la chaleur sur l'oxalate acide d'ammoniaque $\text{CO}^2\text{H—CO}^2\text{AzH}^2$; il est peu stable et se décompose quand on le chauffe à sa température de fusion.

— Nous placerons ici l'acide *carbamique* $\text{CO}\begin{matrix} \text{AzH}^2 \\ \text{OH} \end{matrix}$, bien que, ne possédant que 1 atome de carbone, il ne puisse être à la fois amide et acide; il correspond à l'*acide carbonique* $\text{O}=\text{C}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$. Inconnu à l'état libre, on en a préparé de nombreux dérivés.

Le sel ammoniacal $\text{CO}\begin{matrix} \text{AzH}^2 \\ \text{OAzH}^2 \end{matrix}$ se forme toutes les fois que le gaz carbonique CO^2 et le gaz ammoniac AzH^3 se rencontrent en l'absence de l'eau (GAY-LUSSAC); si les deux gaz réagissent en présence de l'eau, on obtient surtout du carbonate d'ammoniaque $\text{CO}\begin{matrix} \text{OAzH}^2 \\ \text{OAzH}^2 \end{matrix}$, facile à séparer du carbamate par le chlorure de calcium, qui ne précipite que le carbonate. Le carbamate d'ammoniaque est peu stable: il se scinde aisément, soit par la chaleur seule, soit sous l'action des acides et des bases, en anhydride carbonique CO^2 et 2 molécules d'ammoniaque AzH^3 .

Les éthers carbamiques, tel l'éther éthylique $\text{CO}\begin{matrix} \text{AzH}^2 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{matrix}$, furent découverts par Dumas et nommés par lui *uréthanes*. Ils prennent naissance dans l'action ménagée de l'ammoniaque sur

les éthers carboniques neutres; exemple :



L'éthyluréthane $\text{CO} \begin{cases} \text{AzH}^2 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{cases}$ est un corps solide, qui fond à 51° et bout à 184°.

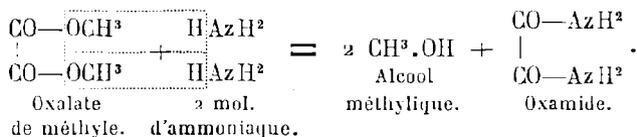
II. — AMIDES-ACIDES-AMINES.

Un corps important présentant cette triple fonction est l'asparagine $\text{CO}^2\text{H}—\text{CH}(\text{AzH}^2)—\text{CH}^2—\text{COAzH}^2$ qui se présente en gros cristaux très solubles dans l'eau. La formule de constitution, qui fut établie par Kolbe en 1862, porte 1 atome de carbone asymétrique : on connaît effectivement deux asparagines inverses optiques et une asparagine racémique. L'isomère gauche se rencontre dans une foule de plantes, notamment dans les asperges, où il fut découvert (VAUQUELIN et ROBIQUET, 1805), les amandes douces, la guimauve, la réglisse, les vesces, etc.; l'asparagine droite, beaucoup moins répandue dans la nature, fut découverte par Piutti, en 1886, dans les eaux mères de la préparation de l'asparagine gauche au moyen du suc des pousses étiolées de vesce.

Chose curieuse, l'asparagine droite possède une saveur sucrée, alors que l'isomère gauche a une saveur fade et fraîche, plutôt désagréable. Ce fait nous semble devoir être rapproché de la préférence que manifestent les organismes vivants, en présence de deux inverses optiques, pour l'un des deux isomères, et aussi de cet autre fait que, lorsqu'on combine un acide actif à deux bases inverses optiques, la solubilité des deux sels obtenus est toujours différente et souvent très différente (voir p. 57 et 58). De telles observations sont d'un intérêt éminemment suggestif au point de vue des théories générales de la Chimie et de la Physiologie.

B. — DIAMIDES.

On forme les diamides soit en hydratant les dinitriles, soit en déshydratant les sels ammoniacaux des diacides, soit en traitant par l'ammoniaque les chlorures d'acides, les anhydrides d'acides et les éthers-sels neutres des diacides. Si, par exemple, on fait réagir l'ammoniaque sur l'oxalate de méthyle, on précipite, avec mise en liberté d'alcool méthylique, une poudre cristalline blanche, insoluble dans l'eau, qui n'est autre que le diamide oxalique ou oxamide :



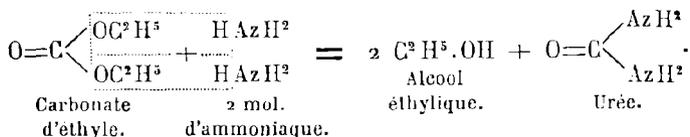
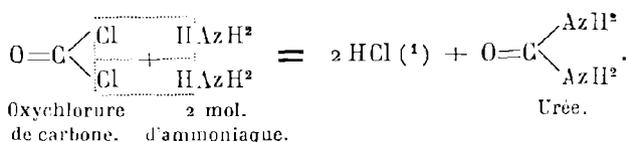
Les diamides peuvent perdre de l'eau sous l'action de l'anhydride phosphorique et donner ainsi les dinitriles. Le dinitrile que fournit dans ces conditions l'oxamide n'est autre que le gaz cyanogène $\text{Az}\equiv\text{C—C}\equiv\text{Az}$.

Nous placerons ici l'urée, composé diamidé spécial à un seul atome de carbone, qui dérive de l'acide carbonique, et ne peut être par conséquent un diamide véritable.

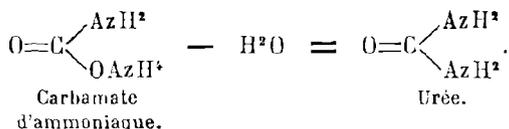
URÉE ET SES DÉRIVÉS.

1. L'urine renferme en quantité notable une matière solide azotée, fusible à 132° et très soluble dans l'eau, répondant à la formule brute COAz^2H^2 , qui constitue l'un des termes ultimes de la transformation et de l'oxydation des principes azotés dans l'organisme animal. Ce composé, qu'on a appelé *urée* à cause de son origine (ROUELLE, 1773), est identique au corps que l'on obtient en faisant réagir l'ammoniaque soit sur l'oxychlorure de carbone COCl^2 , soit sur les éthers carboniques (NATANSON) : synthèses remarquablement simples, qui conduisent naturellement

à attribuer à l'urée la formule de constitution $O=C \begin{matrix} \diagup AzH^2 \\ \diagdown AzH^2 \end{matrix}$:



Tout aussi démonstratif, d'ailleurs, est le dédoublement du carbamate d'ammoniaque en eau et urée sous l'action de la chaleur (BASAROW) :



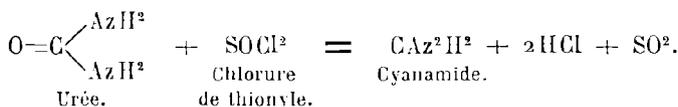
Rappelons que c'est en chauffant le cyanate d'ammoniaque $O=C=Az-AzH^2$ (obtenu par double décomposition entre le cyanate de potassium et le sulfate d'ammoniaque) que Wöhler convertit ce sel, par simple isomérisation, en urée, et ouvrit ainsi la voie de la synthèse organique (1828).

2. L'urée est un corps peu stable et très sensible à la plupart des agents chimiques. Chauffée au-dessus de son point de fusion, elle se décompose avec mise en liberté d'ammoniaque et formation de *biuret* $AzH^2CO-AzH-COAzH^2$, composé immédiatement reconnaissable à la coloration rouge violacé qu'il produit quand on le traite par le sulfate de cuivre et la potasse, et de divers autres corps.

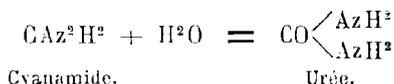
Elle perd 1 molécule d'eau en donnant un composé solide, très soluble dans l'eau, découvert par Bineau (1838) et connu sous le nom de *cyanamide*, lorsqu'on la traite par le chlorure de

(1) Il est à peine besoin de dire que l'ammoniaque en excès fixe HCl à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque.

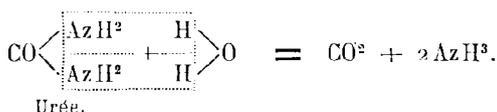
thionyle (MOUREU) :



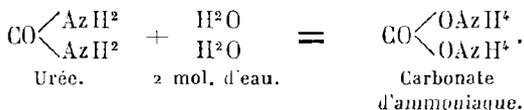
Reciproquement, le cyanamide peut régénérer l'urée par fixation d'une molécule d'eau sous l'action des acides étendus (1) :



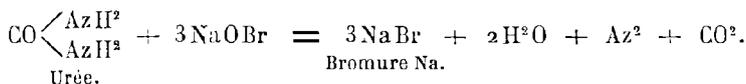
Les alcalis ou les acides étendus, à l'ébullition, dédoublent par hydratation l'urée en anhydride carbonique et ammoniacque, réaction caractéristique :



Certains organismes, et notamment le *micrococcus ureæ*, fixent sur l'urée 2 molécules d'eau et la transforment ainsi en carbonate d'ammoniaque (MIQUEL) :



Les hypochlorites et les hypobromites alcalins chassent de l'urée la totalité de l'azote, qui se dégage à l'état libre (LECONTE, YVON) :



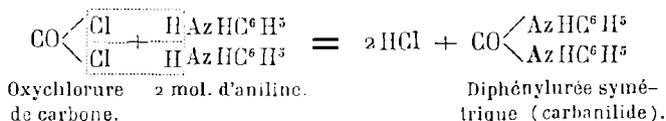
L'acide azoteux décompose aussi très complètement l'urée, avec mise en liberté d'azote et d'anhydride carbonique.

(1) Certains dérivés du cyanamide font attribuer à ce corps la constitution $\text{H}^2\text{Az}-\text{C}\equiv\text{Az}$; d'autres, au contraire, ne se conçoivent qu'avec la formule $\text{H.Az}=\text{C}=\text{AzH}$. C'est un cas très net de *tautomérie* (voir p. 265).

I. — URÉINES.

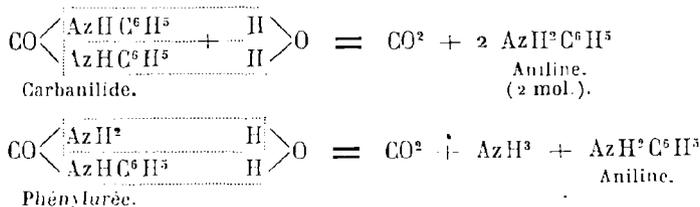
On désigne sous ce nom les composés qui résultent du remplacement partiel ou total des atomes d'hydrogène de l'urée par des résidus de carbure (Wurtz). On connaît des urées mono-, bi-, tri- et tétrasubstituées.

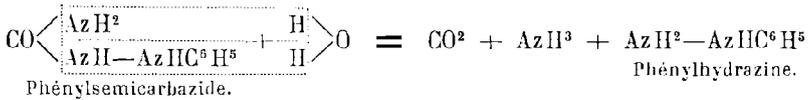
Les principaux modes d'obtention des uréines sont analogues à ceux de l'urée : il suffit, en général, au lieu d'ammoniaque, de mettre en œuvre une amine primaire ou secondaire. Si, par exemple, on fait réagir l'aniline sur l'oxychlorure de carbone, on obtient un composé fusible à 235°, la diphenylurée symétrique ou carbanilide :



La règle s'applique même à l'hydrazine et à ses dérivés : ainsi, en traitant le cyanate de potassium COAzK par le sulfate d'hydrazine AzH²—AzH².SO³H², le cyanate d'hydrazine d'abord formé CO=Az—AzH²(AzH²) se convertit par isomérisation en urée correspondante CO < AzH² / AzH—AzH², composé fusible à 96°, que nous connaissons déjà sous le nom de *semicarbazide* (voir p. 150 et 163).

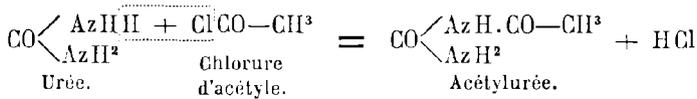
Ces divers composés rappellent l'urée par leurs propriétés essentielles : ils sont dédoublés par les alcalis étendus, à l'ébullition, en anhydride carbonique et amines ; lorsqu'un des groupes AzH² unis au carbonyle dans l'urée est intact, il s'élimine à l'état d'ammoniaque ; de même les résidus hydraziniques sont éliminés à l'état d'hydrazines correspondantes ; exemples :





II. — URÉIDES.

1. Si l'on traite l'urée par un chlorure d'acide (1), un anhydride d'acide ou un éther-sel, on substitue un résidu d'acide à 1 atome d'hydrogène de l'urée, et l'on obtient un *uréide*; exemple :



Les uréides apparaissent ainsi comme des sortes d'amides de l'urée, qui se comporterait dans la circonstance comme une amine (2).

On peut remplacer par un autre résidu d'acide 1 atome d'hydrogène du second groupe AzH^2 , et former ainsi un diuréide, tel le corps $\text{CO} \left\langle \begin{array}{c} \text{AzH} \cdot \text{CO}-\text{CH}^3 \\ \text{AzH} \cdot \text{CO}-\text{CH}^3 \end{array} \right\rangle$.

Les diacides, tel l'acide oxalique $\text{CO}^2\text{H}-\text{CO}^2\text{H}$, peuvent donner naissance à des uréides à fonction acide et à des diuréides à chaîne fermée :

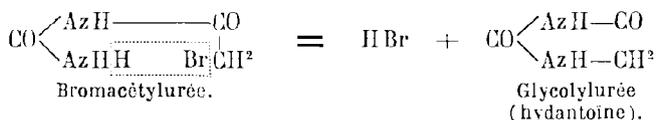


En outre, on conçoit que les acides-alcools puissent donner des corps à la fois uréines et uréides, également cycliques. Ainsi l'on obtient la glycolylurée en chauffant la bromacétylurée (obtenue elle-même dans l'action du chlorure de bromacétyle $\text{CH}^2\text{Br}-\text{COCl}$ sur l'urée) avec de l'ammoniaque, qui enlève à la

(1) Il est ici avantageux de substituer au chlorure d'acide le mélange de l'acide et d'oxychlorure de phosphore, qui engendre le chlorure d'acide; Grimaux a pu, par cette méthode, réaliser la synthèse de divers uréides, notamment de l'oxalylurée, bien que le chlorure d'oxalyle $\text{COCl}-\text{COCl}$ n'ait jamais pu être isolé.

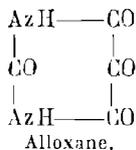
(2) L'urée possède, en fait, quelques propriétés basiques, et est susceptible de s'unir aux acides forts : elle forme avec l'acide azotique un nitrate $\text{CO}(\text{AzH}^2)^2 \cdot \text{AzO}^3\text{H}$ très peu soluble dans l'eau.

molécule les éléments de l'acide bromhydrique (BÆYER) :



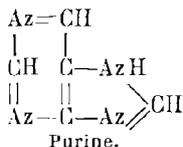
On connaît enfin des uréides-uréines à chaîne ouverte. Si l'on chauffe, par exemple, la méthylurée $\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{AzH}^2 \\ \text{AzHCH}^3 \end{array} \right.$ avec de l'anhydride acétique, on obtient la méthylacétylurée $\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{AzH} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}^3 \\ \text{AzHCH}^3 \end{array} \right.$.

2. Les uréides sont des corps bien cristallisés, facilement dédoublables en leurs composants par hydratation sous l'action des alcalis. Grâce à la présence d'au moins 2 carbonyles CO dans leur molécule, ils ont des tendances acides : l'atome d'hydrogène du groupe AzH placé entre 2 carbonyles est en général substituable par des métaux, et les dérivés métalliques peuvent ensuite réagir sur les iodures alcooliques, qui substituent ainsi un résidu alcoolique au métal. L'oxalyurée a les propriétés d'un acide monobasique faible, et on l'appelle *acide parabanique* (LIEBIG et WOHLER); d'autres uréides, telle l'alloxane (BUGNATELLI, 1817)



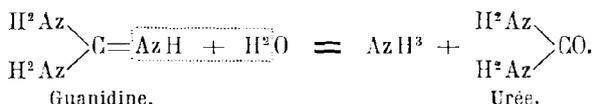
qui renferme 4 groupes CO et 2 groupes AzH, ont une réaction fortement acide. Certains donnent des colorations avec divers sels métalliques; l'alloxane, par exemple, colore en bleu indigo les sels de protoxyde de fer.

III. — GROUPE DE LA PURINE.

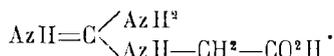


1. Les recherches d'E. Fischer ont établi qu'un grand nombre

La guanidine est une base très énergique, monoacide, qui se présente en cristaux déliquescents et très solubles dans l'eau (STRECKER, 1861). Lorsqu'on la chauffe avec de l'eau de baryte, le groupe AzH s'élimine à l'état d'ammoniaque, et l'on obtient l'urée :



2. Si, au lieu des éléments de l'ammoniaque, on fixe sur le cyanamide, par une méthode analogue, ceux du glycofolle $\text{AzH}^2\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$, on obtient la *glycocamine*



La glycocamine s'unit tant aux bases qu'aux acides; un de ses dérivés méthylés $\text{AzH} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{AzH}^2 \\ \diagdown \text{Az}(\text{CH}^3)-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H} \end{array}$ est identique à la *créatine*, que Chevreul découvrit dans la viande en 1834. Elle peut perdre 1 molécule d'eau en donnant la *glyco-*

cyamidine $\text{AzH} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{AzH}-\text{CO} \\ \diagdown \text{AzH}-\text{CH}^2 \end{array}$, composé cyclique dont un dérivé

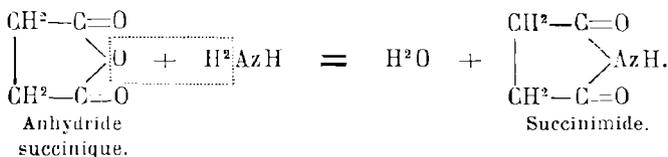
méthylé $\text{AzH} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{AzH}-\text{CO} \\ \diagdown \text{Az}(\text{CH}^3)-\text{CH}^2 \end{array}$ n'est autre que la *créatinine*,

que l'on trouve normalement dans les organes et les produits de sécrétion de divers animaux, et dont la découverte est due à Liebig.

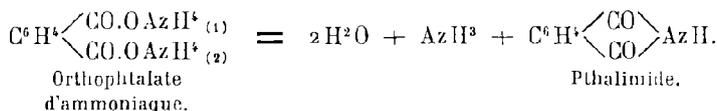
IMIDES.

Lorsqu'on fait réagir le gaz ammoniac sur les anhydrides des diacides, on donne naissance à des composés azotés spéciaux connus sous le nom d'*imides*, résultant de la substitution du groupe bivalent imidogène >AzH à l'atome d'oxygène reliant

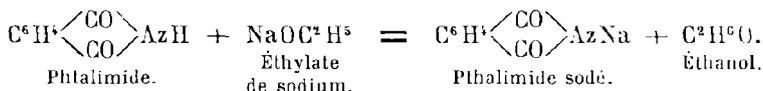
les deux carbonyles; exemple :



Le meilleur moyen de préparer les imides consiste à partir des acides bibasiques susceptibles de fournir des anhydrides (diacides 1.4 et 1.5), et à soumettre à l'action de la chaleur leurs sels ammoniacaux, leurs diamides ou leurs amides acides; il y a élimination de 2 molécules d'eau et de 1 molécule d'ammoniaque dans le premier cas, de 1 molécule d'ammoniaque dans le second, de 1 molécule d'eau dans le troisième; exemple :

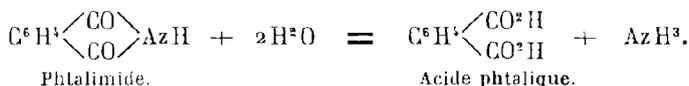


Les imides sont des composés solides, facilement sublimes. Le voisinage des deux groupements négatifs CO communique à l'hydrogène du résidu AzH la propriété d'être substituable par des métaux : c'est ainsi que les imides font la double décomposition avec les alcoolates alcalins; exemple :

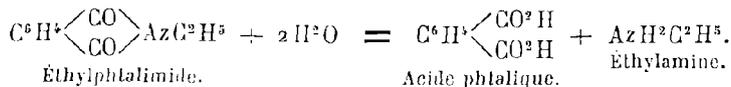


A leur tour, ces dérivés alcalins font la double décomposition avec les sels des métaux lourds. Tous les composés métalliques ainsi formés réagissent sur les iodures alcooliques en donnant des imides substitués, tel le corps $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \langle \text{CO} \\ \langle \text{CO} \end{array} \text{AzC}^2\text{H}^3$, avec mise en liberté d'iodure métallique.

Les imides régénèrent par hydratation l'acide bibasique et l'ammoniaque; exemple :



Si l'imide est substitué, au lieu d'ammoniaque, c'est une amine primaire qui est mise en liberté; la réaction constitue une bonne méthode de préparation des amines primaires (GABRIEL); exemple :



— Le phtalimide marque actuellement une des phases de la préparation synthétique de l'indigo dans l'industrie.

Le composé $\text{C}^6\text{H}^4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{SO}^2 \end{array} \right\rangle \text{AzH}$, imide mixte qui dérive de l'acide orthosulfoné $\text{C}^6\text{H}^4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO.OH}_{(1)} \\ \text{SO}^2.\text{OH}_{(2)} \end{array} \right\rangle$, n'est autre que cette matière blanche, peu soluble et à saveur extraordinairement sucrée, qui est connue dans le commerce sous le nom de *saccharine* (REMSEN et FAHLBERG, 1879).

IMIDE CARBONIQUE $\text{O}=\text{C}=\text{AzH}$.

1. L'imide carbonique ou *carbimide* $\text{O}=\text{C}=\text{AzH}$, qui dérive de l'anhydride carbonique $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ par substitution du résidu bivalent $-\text{AzH}$ à 1 atome d'oxygène, a un caractère nettement acide : on l'appelle acide *isocyanique*, ou même, dans le langage courant, *acide cyanique* (1). On le prépare en dépolymérisant par la chaleur l'acide cyanurique $(\text{COAzH})^3$ (LIEBIG et WÖHLER), composé cristallisé qui est un des principaux produits de l'action de la chaleur, avec perte d'ammoniaque, sur l'urée. C'est un liquide corrosif et vésicant, dont la vapeur irrite fortement les yeux; il se convertit rapidement, au-dessus de la tempéra-

(1) Le composé isomérique $\text{HO}-\text{C}-\text{Az}$, auquel on avait réservé le nom d'*acide cyanique*, ne semble pas avoir encore été obtenu.

En 1823, Liebig caractérisa nettement, par contre, comme isomère de l'acide isocyanique, un composé qu'avait découvert Howard en 1800 dans l'action de l'acide azotique sur le mercure en présence d'alcool, et qu'il avait appelé acide *fulminique* à cause des propriétés explosives de quelques-uns de ses sels. Neuf représente ce corps par la formule à carbone bivalent $\text{C}=\text{Az}-\text{OH}$, qui est celle de la *carbyloxime*. En fait, il fixe directement HCl , et le composé $\text{Cl}-\text{CH}=\text{AzOH}$ ainsi formé fournit, par hydratation, de l'acide formique $\text{H.CO}^2\text{H}$ et du chlorhydrate d'hydroxylamine $\text{HCl.AzH}^2\text{OH}$.

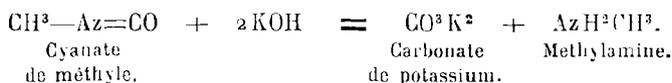
ture de 0°, en un polymère solide très élevé et non cristallisé, le cyamélide (COAzH)ⁿ; en solution aqueuse, il fixe les éléments de l'eau en donnant du bicarbonate d'ammoniaque $\text{CO} \begin{matrix} \diagup \text{OAzH}^+ \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$.

Très instable lui-même, il forme des sels parfaitement stables : le cyanate de potassium COAzK, qui prend naissance (p. 264), dans l'action du cyanogène sur une solution de potasse, se produit en outre toutes les fois qu'on chauffe au rouge avec du cyanure de potassium KCAz un oxyde facilement réductible, comme la litharge PbO ou le bioxyde de manganèse MnO² (WÖHLER); quant aux divers cyanates métalliques, ils se forment par double décomposition entre les sels solubles des métaux correspondants et les cyanures alcalins. La chaleur, bornons-nous à le rappeler, isomérisé le cyanate d'ammoniaque O=C=Az—AzH² en urée CO(AzH²)² (WÖHLER, 1828).

2. En oxydant les carbylamines R—Az≡C par l'oxyde de mercure, on obtient des éthers isocyaniques ou carbimides substitués R—Az=C=O, tel l'isocyanate d'éthyle C²H⁵Az=C=O ou éthylocarbimide, liquide à odeur suffocante qui bout à 60° (ARMAND GAUTIER).

Ces substances, qui furent découvertes par Wurtz en 1848, prennent aussi naissance dans l'action des iodures alcooliques RI sur le cyanate d'argent Ag—Az=C=O.

Ce sont des corps très actifs, réagissant immédiatement sur l'eau, les alcalis, les alcools, les phénols, l'ammoniaque, les amines, etc. Citons, à cause de son grand intérêt historique, l'action des alcalis, qui conduisit Wurtz à la découverte des amines en 1848; exemple :



IMIDE THIOCARBONIQUE S=C=AzH.

L'imide thiocarbonique S=C=AzH (*thiocarbimide* ou *sulfocarbimide*), qui dérive du sulfure de carbone ou anhydride sulfocarbonique S=C=S, n'a pu être isolé à l'état libre; mais on en connaît de nombreux dérivés éthers S=C=AzR, lesquels, à cause de l'odeur de moutarde qu'ils présentent presque tous,

sont connus sous le nom de *sénévols* (*senf* moutarde, *ol* huile); les mots *sénévol éthylique*, *sulfocarbimide éthylique*, *thiocarbimide éthylique*, *isosulfocyanate d'éthyle*, *isothiocyanate d'éthyle*, désignent un seul et même corps, qui a pour formule $S=C=AzC^2H^5$.

On peut obtenir les sénévols en remplaçant, dans les éthers isocyaniques correspondants $O=C=AzR$, l'oxygène par le soufre, au moyen du pentasulfure de phosphore. Ils se forment aussi, dans une réaction complexe, quand on fait réagir sur les amines primaires, en solution dans l'éther, d'abord le sulfure de carbone CS^2 , puis le sublimé $HgCl^2$ en solution aqueuse à l'ébullition : il y a précipitation de sulfure noir de mercure HgS , dégagement d'hydrogène sulfuré H^2S , et formation d'un sénévol, dont l'odeur particulière, que l'on perçoit aussitôt, caractérise ainsi les amines primaires (HOFMANN).

Chimiquement, les sénévols ou éthers isosulfocyaniques sont analogues aux éthers isocyaniques.

L'isobutylsénévol $S=C=AzCH \begin{matrix} < CH^3 \\ CH^2-CH^3 \end{matrix}$ est un liquide bouillant à 159° , qui existe dans l'essence de cochléaria; l'allylsénévol $S=C=AzCH^2-CH=CH^2$, qui bout à 151° , est le principal constituant des essences de moutarde et de raifort, où il prend naissance par l'action d'un ferment soluble, la myrosine, sur un glucoside particulier, le myronate de potasse (Bussy, 1840).

Acide sulfocyanique $HS-C\equiv Az$.

L'isomère $HS-C\equiv Az$ ou acide sulfocyanique, appelé encore acide *rhodanique*, est connu; ses sels prennent naissance par simple fixation de soufre sur les cyanures, quand on fond ceux-ci avec du soufre, ou qu'on les fait bouillir avec une solution de sulfure d'ammonium (1); en traitant le sel de mercure $Hg(CAZS)^2$ par l'hydrogène sulfuré sec, on met en liberté l'acide, liquide volatil et à odeur piquante, qui se polymérise presque aussitôt.

Les éthers sulfocyaniques ou rhodaniques $RS-C\equiv Az$ se

(1) On sait que les sulfocyanates solubles produisent avec les sels ferriques une coloration rouge sang caractéristique.

forment dans l'action des iodures alcooliques sur les sulfocyanates métalliques. Isomériques avec les sénévols $S=C=AzR$, ils tendent à se transformer dans ces derniers, qui constituent la forme stable de la molécule; c'est ainsi que le sulfocyanate d'allyle $CH^2=CH-CH^2-S-C\equiv Az$, liquide bouillant à 161° , se transforme, lentement dès la température ordinaire et très rapidement à chaud, en sénévol allylique $S-C=AzCH^2-CH=CH^2$, lequel distille à 151° ; ce qui explique comment l'action de l'iodeure d'allyle sur le sulfocyanate de potassium réalise, en fin de compte, la synthèse de l'essence de montarde (BERTHELOT et DE LUCA, 1855).

IV. — FONCTION OXIME.

Les oximes furent découvertes par Victor Meyer en 1863.

Nous avons déjà rencontré plusieurs fois ces composés, qui résultent de l'action des aldéhydes ou des acétones sur l'hydroxylamine, avec élimination d'eau (*voir* p. 150 et 162). Les aldoximes, telle l'acétaldoxime $CH^3-CH=AzOH$, sont les oximes des aldéhydes; et les acétoximes, telle l'oxime de l'acétone ordinaire CH^3-C-CH^3 , sont les oximes des acétones. Les unes



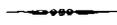
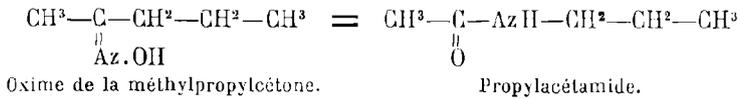
et les autres régénèrent leurs composants par hydratation sous l'action de l'eau en présence d'acide chlorhydrique ou sulfurique (p. 151 et 163).

Les oximes sont des corps liquides ou solides, à odeur souvent vireuse, et distillant notablement plus haut que les aldéhydes ou les acétones correspondants. L'acétaldoxime est un liquide qui bout à 84° ; l'acétoxime ordinaire se présente en cristaux fusibles à 60° et distille à 135° . Les alcalis caustiques transforment les oximes en dérivés alcalins, tel le dérivé $C^6H^5-CH=AzONa$, lesquels sont solubles dans l'eau; aussi les oximes sont-elles solubles dans les solutions de potasse ou de soude, d'où on peut d'ailleurs les mettre facilement en liberté par l'addition d'un acide.

amides; $\text{CH}^3\text{—CH}=\text{AzOH}$, par exemple, est isomérique avec $\text{CH}^3\text{—COAzH}^2$.

On peut changer les aldoximes en amides; il suffit parfois, pour cela, de les traiter à chaud par l'acide sulfurique concentré et de verser dans l'eau le produit de la réaction.

Si l'on traite par le perchlorure de phosphore les acétoximes, on les isomérise fréquemment en amides substitués, par rupture de la chaîne carbonée (BECKMANN); exemple :



CHAPITRE V.

COMPOSÉS ORGANO-MINÉRAUX.

Dans les substances étudiées jusqu'ici, nous n'avons rencontré, en dehors du carbone, élément fondamental, que les corps simples suivants, qui lui étaient, en général, directement unis : hydrogène, oxygène et soufre, azote, halogènes (1). Or, l'expérience montre que la plupart des corps simples peuvent contracter liaison avec le carbone; nous dirons que les nouveaux corps ainsi formés sont des *composés organo-minéraux*, et nous les diviserons en deux familles : les *composés organo-métalloïdiques* et les *composés organo-métalliques*.

Aucun composé organo-minéral ne se trouve dans la nature : ils sont tous artificiels.

I. — COMPOSÉS ORGANO-MÉTALLOÏDIQUES.

ARSINES, PHOSPHINES, STIBINES.

1. Si, comme dans l'ammoniaque AzH^3 , on remplace, dans

(1) Nous ne parlons pas des différents métaux qui pouvaient s'y trouver à l'état de sels ou de composés analogues, c'est-à-dire fixés à l'oxygène comme dans l'acétate $CH^3-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O Na \end{matrix}$, ou à l'azote, ou au soufre; nous ne parlons pas non plus de divers métalloïdes, comme le phosphore et le bore, dont les acides peuvent donner, en réagissant sur les alcools, des éthers, tel le phosphate d'éthyle $O=P(OC^2H^5)^3$, composés où ces éléments sont également unis à l'oxygène et non au carbone. Dans quelques substances, cependant, les métaux étaient directement attachés au carbone, 1 atome d'hydrogène fixé à ce dernier ayant été, par le fait du voisinage de groupements électronégatifs, rendu substituable par des métaux; les dérivés métalliques des carbures acétyléniques rentrent dans cette catégorie.

L'hydrogène phosphoré PH_3 , l'hydrogène arsénié AsH_3 , et l'hydrogène antimonié SbH_3 , successivement 1, 2 et 3 atomes d'hydrogène par des radicaux alcooliques, on forme des sortes d'amines qui ont reçu le nom de *phosphines*, d'*arsines* et de *stibines*, et qui sont primaires, secondaires ou tertiaires, suivant que 1 seul, 2 ou 3 atomes d'hydrogène ont été substitués.

Les principales méthodes qu'on a employées pour obtenir ces substances sont, dans ce qu'elles ont d'essentiel, analogues à celles qui nous ont servi à préparer les composés correspondants de l'azote. Plusieurs composés quaternaires, comme l'iodure d'éthylphosphonium $\text{P}(\text{C}^2\text{H}^5)_4\text{I}$ et l'iodure de méthylarsonium $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{I}$, ainsi que leurs hydrates $\text{P}(\text{C}^2\text{H}^5)_4\text{OH}$ et $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$, ont également été obtenus. Cahours a même préparé une pentaméthylarsine $\text{As}(\text{CH}_3)_5$, en faisant réagir le zinc-méthyle $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ sur l'iodure $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{I}$.

2. Les phosphines ont, en général, des propriétés basiques comparables à celles des amines. Les arsines et les stibines, au contraire, ne se combinent pas aux acides. Quant aux divers hydrates quaternaires, ils sont fortement basiques.

Les phosphines, les arsines et les stibines sont des corps éminemment oxydables.

Les composés tertiaires, qu'on prépare tout spécialement en faisant réagir sur les dérivés sodés PNa^3 , AsNa^3 et SbNa^3 les iodures alcooliques, peuvent, en outre, fixer très facilement 2 atomes halogènes. On forme ainsi directement le chlorure $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2$, lequel est susceptible de perdre par la chaleur CH_3Cl en donnant le composé $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$.

— Citons la méthylphosphine PH^2CH_3 , qui est gazeuse à la température ordinaire, et l'éthylphosphine $\text{PH}^2(\text{C}^2\text{H}^5)$, liquide

bouillant à 25° (HOFMANN); l'acide cacodylique $\text{O}=\text{As}\begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$,

qu'on obtient en oxydant l'oxyde de cacodyle $\text{O}\begin{matrix} \diagleft \text{As}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagright \text{As}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$ (BUSSEN, 1842), composé à odeur puante d'oignon et d'ail, provenant de la distillation sèche d'un mélange d'acétate de potassium $\text{CH}_3\text{—CO}^2\text{K}$ et d'anhydride arsénieux As_2O_3 (CADET, 1760); l'acide

méthylarsénique $\text{O}=\text{As}\begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$, qu'Auger a converti, par réduction

tion au moyen de l'acide hypophosphoreux, en *méthylarsenic* (AsCH_3)².

Bornons-nous à signaler les bismuthines, tel le corps $\text{Bi}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$, et les composés du bore, tel le bore-méthyle $\text{B}(\text{CH}_3)^3$.

COMPOSÉS ORGANO-SILICIÉS.

Le silicium est un métalloïde qui présente avec le carbone de très étroites analogies. Essentiellement quadrivalent comme lui, il peut le remplacer en partie ou en totalité dans les substances organiques. On connaît une série nombreuse et variée de composés organo-siliciés, et nous devons aux belles recherches de Friedel, Crafts et Ladenburg (1869) toute une Chimie organique du silicium. Nous ne pouvons ici que citer quelques exemples.

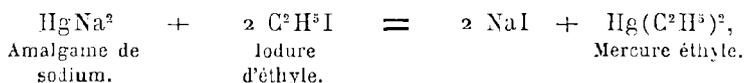
Le silicium-éthyle $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5)^4$, qui prend naissance dans l'action du zinc-éthyle $\text{Zn}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ sur le tétrachlorure SiCl_4 , est un liquide léger et insoluble dans l'eau, qui bout à 153°. Il est très stable vis-à-vis des agents chimiques, comme le tétréthylméthane $\text{C}(\text{C}^2\text{H}^5)^4$, auquel il est comparable. Le chlore l'attaque, comme il attaquerait un carbure forménique, en se substituant à l'hydrogène, avec mise en liberté de gaz chlorhydrique; on peut isoler du produit de la réaction le dérivé $(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl})$, véritable éther chlorhydrique de l'alcool $(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^4\text{OH})$, qu'on peut obtenir du reste par saponification du composé chloré.

On connaît l'acide $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Si} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ qui est comme un acide propionique silicié (acide silicopropionique). On a préparé de même une sorte d'acétone $\text{C}^2\text{H}_5-\text{SiO}-\text{C}^2\text{H}_5$ (diéthylsilicone), l'alcool tertiaire $(\text{C}^2\text{H}_5)^3\text{Si}(\text{OH})$ (triéthylsilicol), l'éther-oxyde $(\text{C}^2\text{H}_5)^3\text{Si}(\text{OC}^2\text{H}_5)$, etc.

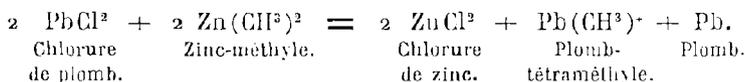
II. — COMPOSÉS ORGANO-MÉTALLIQUES.

Presque tous peuvent être préparés en faisant réagir, soit les iodures alcooliques sur les métaux correspondants ou leurs

alliages sodés (FRANKLAND); exemple :



soit les composés organo-zinciques sur les chlorures métalliques;
exemple :



COMPOSÉS ORGANO-MAGNÉSIENS.

Nous avons maintes fois parlé des composés organo-halogéno-magnésiens R.MgX , qui furent découverts par Grignard en 1901. Ils sont doués d'une grande activité chimique, qui les rend aptes à réagir sur une foule de substances minérales et organiques (eau, alcools, acides, aldéhydes, nitriles, amides. etc., voir p. 66, 76, 98, 105, 116, 117, 118, 129, 132, 133, 137, 159, 180, 182, 261, 271). Ces substances, aisées à préparer et à manipuler, sont précieuses pour la synthèse organique. On tend à les utiliser de plus en plus.

COMPOSÉS ORGANO-ZINCIQUES.

Ces composés furent découverts par Frankland en 1849. On les prépare en faisant réagir les iodures alcooliques sur le couple zinc-cuivre. Ils sont, en général, spontanément inflammables à l'air. Ils se prêtent à la plupart des réactions que donnent les composés organo-halogéno-magnésiens (voir p. 66, 115, 116, 117 et 118, 158, 159, 291). Cependant, en raison de la difficulté de leur préparation et des précautions spéciales qu'exige leur manipulation, on abandonne peu à peu leur emploi, pour se servir le plus possible des composés magnésiens.

Le zinc-méthyle $\text{Zn}(\text{CH}^3)^2$ est un liquide qui bout à 46° ; le zinc-éthyle $\text{Zn}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ bout à 118° . L'un et l'autre prennent feu au contact de l'air.

NICKEL-CARBONYLE ET FER-CARBONYLE.

Si l'on dirige un courant d'oxyde de carbone sec sur du nickel réduit par l'hydrogène et légèrement chauffé, il distille un liquide bouillant à 43°, le nickel-carbonyle, qui répond à la formule $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (MOND, LANGER et QUINCKE, 1890). Ce corps se décompose avec explosion dès la température de 60°; il résiste à l'action des acides et des alcalis étendus, mais l'acide azotique le détruit. C'est un violent poison.

On prépare de même le fer-pentacarbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_5$, et le diferro-heptacarbonyle $\text{Fe}_2(\text{CO})_7$, qui sont analogues au nickel-carbonyle.

Nous ne faisons que mentionner les composés organo-stanniques, aluminiques, etc.

CHAPITRE VI.

COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES.

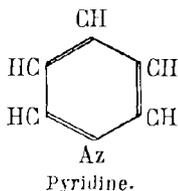
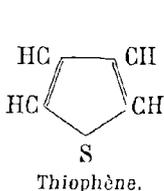
1. Dans les composés à chaîne fermée que nous avons étudiés jusqu'ici, les cycles étaient *homogènes*, en ce sens que les atomes d'un seul et même élément, le carbone, concouraient à leur constitution. Or, il existe un grand nombre de substances cycliques, tel le thiophène (*voir* p. 38), dont les chaînes fermées sont mixtes, c'est-à-dire formées par la soudure d'atomes de carbone avec d'autres éléments bi- ou polyvalents, tels que l'oxygène, le soufre, l'azote, en nombre variable; ce sont les *composés hétérocycliques* ⁽¹⁾.

On connaît les cycles *hétérogènes* à 3, 4, 5, 6, 7, 8 (et plus) chaînons; les autres atomes d'une même chaîne hétérocyclique, en dehors du carbone, peuvent du reste être identiques ou différents. Toutes choses égales d'ailleurs, les cycles les plus stables sont, en général, les cycles à 5 ou 6 chaînons (cycles pentagonaux et hexagonaux), fait qui, dans une certaine mesure, pouvait être prévu par des considérations stéréochimiques dans le détail desquelles nous ne pouvons entrer ici.

2. A chaque variété de cycle hétérogène correspond un corps fondamental, type auquel se rattachent directement un nombre plus ou moins considérable de composés dont il est le pivot, comme le benzène est le pivot de la série aromatique.

(¹) Nous avons déjà eu l'occasion, il est vrai, d'étudier diverses substances à cycles *hétérogènes*, notamment l'oxyde d'éthylène, les lactones, les anhydrides d'acides bibasiques, bon nombre d'uréides, les imides, etc. Mais ces corps ne sauraient, en bonne logique, être séparés des composés à chaîne ouverte d'où ils dérivent; le plus souvent, en effet, on peut les obtenir très facilement en partant de ces derniers, et ils sont presque toujours susceptibles de les régénérer par hydratation ou quelque autre réaction simple.

Ainsi, par exemple, dans le thiophène, composé hétérocyclique pentagonal, et dans la pyridine, composé hétérocyclique hexagonal, on peut, comme dans le benzène, remplacer tantôt direc-



tement, tantôt par voie détournée, les atomes d'hydrogène par des atomes halogènes ou des résidus monovalents, tels les résidus AzO^2 , SO^3H ; CH^3 , C^2H^5 , C^6H^5 ; OH ; CHO , $CO-CH^3$, $CO-C^2H^5$; CO^2H ; AzH^2 , CAz , $COAzH^2$, etc., et former ainsi des thiophènes et des pyridines halogénés, nitrés et sulfonés; des méthyl-, éthyl-, phénylthiophènes, et des méthyl-, éthyl-, phénylpyridines; des oxythiophènes et des oxypyridines; des thiophènes et des pyridines à fonction aldéhyde, acétone, acide, amine, nitrile, amide, etc.

Outre ces dérivés de substitution, on peut, en ouvrant successivement les doubles liaisons au moyen de l'hydrogène naissant, obtenir des dihydrures, des tétrahydrides, des hexahydrides.

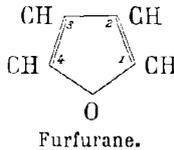
Si nous ajoutons qu'on peut souder ensemble deux ou plusieurs cycles identiques ou différents, et cela de façons très diverses, on conçoit quel nombre considérable de composés il est possible de former.

3. Beaucoup de corps hétérocycliques se rencontrent dans le règne végétal ou animal: en particulier, la plupart des bases naturelles désignées sous le nom générique d'*alcaloïdes* possèdent dans leur molécule 1 et quelquefois plusieurs cycles hétérogènes azotés.

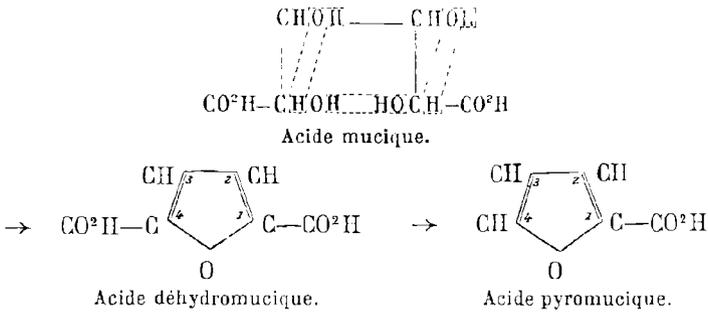
Nous étudierons sommairement, à titre d'exemple, quelques types, choisis parmi ceux à cycles pentagonaux et à cycles hexagonaux qui offrent un intérêt prépondérant.

I. — COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES PENTAGONAUX.

GRUPE DU FURFURANE.



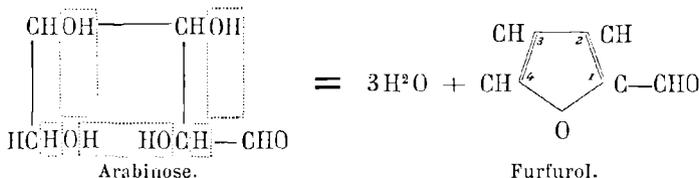
Lorsqu'on soumet à la distillation sèche l'acide mucique $\text{CO}^2\text{H}-(\text{CHOH})^4-\text{CO}^2\text{H}$, acide bibasique tétraalcoolique qui prend naissance dans l'oxydation de certains sucres, il se forme, entre autres produits, par perte d'eau et d'anhydride carbonique, successivement l'acide furfurane-dicarbonique 1.4 ou acide déhydromucique et l'acide furfurane-carbonique 1 ou acide pyromucique



C'est dans cette opération que Scheele découvrit l'acide pyromucique en 1780. Cet acide $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}.\text{CO}^2\text{H}$ peut perdre à son tour les éléments de l'anhydride carbonique en donnant le furfurane $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}$ (LIMPRICHT). Le furfurane est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, bouillant à 32° , qui existe dans le goudron de bois; l'acide chlorhydrique le résinifie. Le diméthylfurfurane 1-4 peut être obtenu en partant de l'acétonylacétone (voir p. 173).

L'arabinose $\text{CH}^2\text{OH}-(\text{CHOH})^3-\text{CHO}$ et les divers pentoses de formule $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^5$ perdent 3 molécules d'eau quand on les chauffe avec de l'acide chlorhydrique; il se forme ainsi, avec un rende-

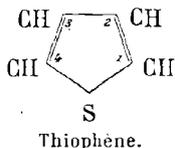
ment voisin de la théorie, l'aldéhyde C^4H^3O-CHO , connu sous le nom de *furfurol* :



Le furfurol fut découvert par Dœbereiner en 1831. C'est une huile incolore, bouillant à 162° , analogue par ses propriétés à l'aldéhyde benzoïque.

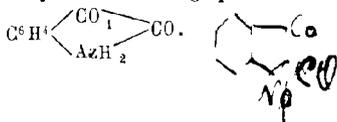
— L'éther-oxyde interne de l'hexane-diol 2.5 (voir p. 129) est un dérivé du furfuran avec toutes liaisons simples, c'est-à-dire un dérivé du tétrahydrofurfuran (CH^2) $_4O$.

GRUPE DU THIOPHÈNE.



Le benzène extrait du goudron de houille, soigneusement débarrassé par une série de distillations fractionnées des homologues qui l'y accompagnent, n'est pas entièrement pur. Si on le traite, en effet, par l'isatine (1) en présence d'acide sulfurique, il se produit une coloration bleue, indice de la présence de petites quantités d'un composé sulfuré C^6H^4S , bouillant à 84° (le benzène bout à 80°), découvert en 1883 par Victor Meyer, qui l'appela *thiophène*. Son élégante synthèse par fixation directe du soufre sur l'acétylène (p. 38) prouve clairement sa constitution. Il se forme également, et c'est là sa méthode pratique de prépa-

(1) L'isatine est une substance rouge orangé qui prend naissance dans l'oxydation de l'indigo par l'acide azotique; elle a pour formule de constitution

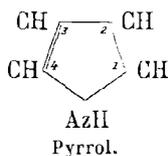


ration, dans l'action du pentasulfure de phosphore sur le succinate de sodium $\text{CO}^2\text{Na}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{Na}$ (VOLHARD et ERDMANN).

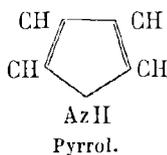
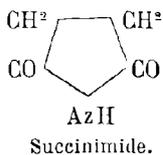
Les halogènes, l'acide azotique, l'acide sulfurique agissent sur le thiophène comme sur le benzène. Pareillement ses homologues [$\text{C}^4\text{H}^3(\text{CH}^3)\text{S}$, $\text{C}^4\text{H}^3(\text{C}^2\text{H}^5)\text{S}$, etc.] peuvent être obtenus par la réaction de Friedel et Crafts : on fait agir sur le thiophène les chlorures, bromures et iodures alcooliques en présence du chlorure d'aluminium. Il en est de même des acétones thiophéniques [$\text{C}^4\text{H}^3(\text{CO}-\text{CH}^3)\text{S}$, $\text{C}^4\text{H}^3(\text{CO}-\text{C}^2\text{H}^5)\text{S}$, etc.] au moyen des chlorures d'acides et du chlorure d'aluminium, etc. Comme dans la série aromatique, les agents d'oxydation respectent le noyau et brûlent les chaînes latérales, qui sont transformées en autant de carboxyles $-\text{CO}^2\text{H}$.

L'analogie est frappante entre les dérivés du thiophène et ceux du benzène, et le parallélisme se poursuit jusque dans les caractères physiques.

GRUPE DU PYRROL.



Quand on distille le succinimide en présence de poudre de zinc, agent réducteur puissant à chaud, on obtient un composé azoté $\text{C}^4\text{H}^3.\text{AzH}$, identique au pyrrol, que Runge découvrit en 1834 dans les huiles provenant de la distillation sèche des matières animales :

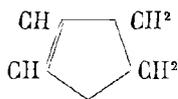


Cette synthèse, rapprochée de celle du diméthylpyrrol 1.4 en partant de l'acétylacétone (p. 173), fixe la constitution du pyrrol.

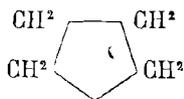
Le pyrrol est un liquide incolore, peu soluble dans l'eau, qui bout à 131°. Son nom lui vient de ce que ses vapeurs colorent en rouge de feu ($\pi\upsilon\rho\rho\rho\rho\rho$) un copeau de sapin humecté d'acide chlorhydrique.

Sa structure chimique le rapproche des amines secondaires ($-\text{AzH}-$); en fait, il est soluble dans les acides étendus, mais la dissolution est lente et pénible; dans le pyrrol, le caractère basique du résidu d'ammoniaque ($-\text{AzH}-$) est donc sensiblement nul. Le pyrrol et ses dérivés ont plutôt des tendances acides : le potassium métallique chasse directement l'hydrogène du groupe AzH en donnant des pyrrols potassés ($\backslash\text{AzK}/$); ceux-ci, traités par les iodures alcooliques ou les chlorures d'acides, fournissent des pyrrols substitués à l'azote, tel le méthylpyrrol $\text{C}^5\text{H}^4.\text{AzCH}^3$, qui bout à 113°, et l'acétylpyrrol $\text{C}^5\text{H}^4.\text{AzCOCH}^3$, qui bout à 178°. Tous ces dérivés donnent, comme le pyrrol, une coloration rouge avec un copeau de sapin imbibé d'acide chlorhydrique.

Le caractère acide du pyrrol et de ses dérivés disparaît dans les produits d'hydrogénation pour faire place au caractère



Dihydropyrrol.



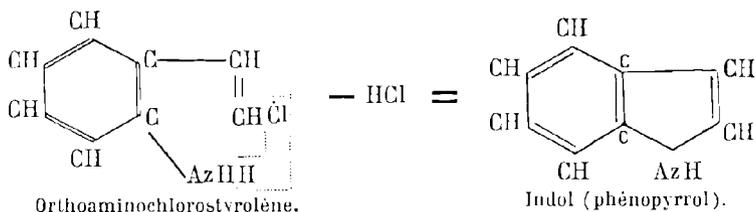
Tétrahydropyrrol.

basique : ainsi le dihydropyrrol et le tétrahydropyrrol, liquides bouillant respectivement à 81° et à 88°, sont des bases possédant tous les caractères des amines secondaires.

En soumettant la matière colorante *indigo* à la distillation sèche en présence de poudre de zinc, Bayer et Knop trouvèrent en 1865, parmi les produits formés, un corps répondant à la formule $\text{C}^8\text{H}^7\text{Az}$, fusible à 52° et distillant à 245°, qu'ils appelèrent *indol*. Ce composé est immédiatement reconnaissable à son odeur de matières fécales, et il existe d'ailleurs dans les excréments des carnivores.

D'autre part, quand on oxyde l'indol par l'ozone, il se forme de petites quantités d'indigo : l'indigo est donc un dérivé de l'indol. La constitution de l'indol découle de la synthèse sui-

vante, la plus simple parmi les diverses qui en ont été faites : la potasse alcoolique soustrait à l'orthoaminochlorostyrolène les éléments de l'acide chlorhydrique, en donnant l'indol (LIPP) :



L'indol est ainsi identique au phénopyrrol. Quant à l'indigo, il a été l'objet d'un très grand nombre de recherches; elles ont abouti à la connaissance parfaite de sa constitution, représentée par la formule $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO_{(1)} \\ AzH_{(2)} \end{matrix} \right\rangle C=C \left\langle \begin{matrix} CO_{(1)} \\ AzH_{(2)} \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$, à sa synthèse par des méthodes variées (BAEYER), et à sa fabrication artificielle dans l'Industrie en concurrence avec le produit naturel.

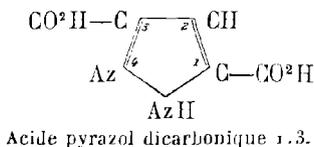
GRUPE DU PYRAZOL.



Dans le pyrazol et ses dérivés, 2 atomes d'azote, directement liés l'un à l'autre, forment deux chaînons du cycle pentagonal. Pour préparer ces corps, on met toujours en œuvre l'hydrazine $H^2Az-AzH^2$ ou la phénylhydrazine $H^2Az-AzHC^6H^5$, ou, plus généralement, un composé basique possédant 2 atomes d'azote directement unis. Nous savons déjà (p. 172) qu'en traitant les dicétones- β ou les acétones acétyléniques par les hydrazines, on obtient des pyrazols substitués; rappelons également que l'action des hydrazines sur les éthers β -cétoniques conduit aux pyrazolones (p. 199).

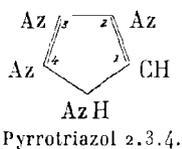
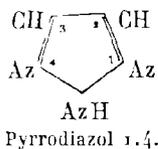
Le noyau des pyrazols est trèsstable : le permanganate de po-

tassium oxyde les chaînes latérales en donnant des acides, tel l'acide pyrazol dicarbonique 1.3, qu'on obtient en oxydant le



diméthylpyrazol 1.3 correspondant. Ces acides peuvent, sous l'action de la chaleur, perdre de l'anhydride carbonique en donnant finalement le pyrazol simple $\text{C}^3\text{H}^3\text{Az}(\text{AzH})$. Ce dernier prend naissance directement quand on combine le diazomethane CH^2Az^2 à l'acétylène C^2H^2 ; il cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 70° , et distille à 187° ; il est faiblement basique, sa réaction est neutre, et ses sels sont peu stables. Comme dans le pyrrol, l'hydrogène du groupe AzH est remplaçable par un métal, puis par des résidus alcooliques.

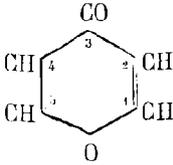
On connaît des composés hétérocycliques pentagonaux où 3 et 4 chaînons du cycle sont formés par 3 et 4 atomes d'azote. Citons, comme composés types, le pyrrodiazol 1.4 et le pyrro-



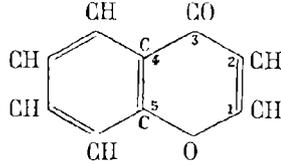
triazol 2.3.4. Ces corps et leurs dérivés, malgré l'accumulation progressive de l'azote dans leur molécule, sont en général très stables : beaucoup résistent à l'acide nitrique bouillant et à l'acide sulfurique; s'ils sont attaqués, c'est en général dans les chaînes latérales, et rarement le noyau est détruit. Il est à remarquer, en outre, que le caractère basique décroît à mesure que la proportion d'azote augmente; c'est ainsi que le pyrrotriazol $\text{CHAz}^3.\text{AzH}$ est un véritable acide, qui rougit le tournesol et forme, avec les bases même les plus faibles, des sels parfaitement stables; et il est infiniment probable que le pyrrotétrazol $\text{Az}^4.\text{AzH}$, encore inconnu, serait un acide encore plus fort et comparable à l'acide azohydrique Az^3H .

II. — COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES HEXAGONAUX.

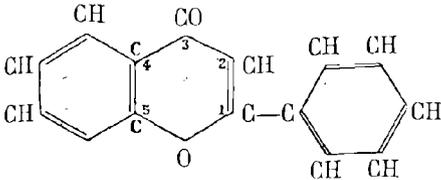
GRUPE DE LA PYRONE.



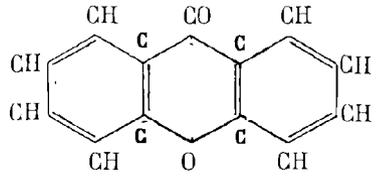
Pyrone.



Phénopyrone.



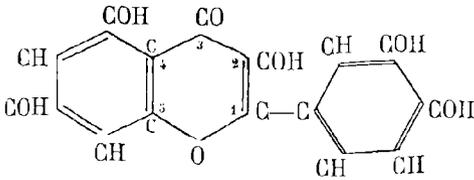
1-Phénylphénopyrone ou flavone.



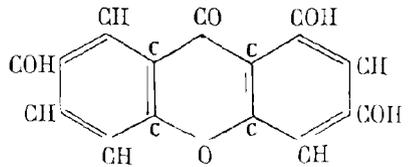
Diphénylpyrone ou xanthone.

La pyrone, corps solide, fusible à 32° et distillant à 315°, est le noyau de quelques acides naturels, tel l'acide chélidonique ou acide 1.5 pyrone dicarbonique $C^5H^2(CO^2H)^2O^2$, d'où l'on peut mettre la pyrone en liberté en éliminant de l'anhydride carbonique par l'action de la chaleur.

La fusion du noyau pyronique avec un noyau benzénique par 2 atomes de carbone communs forme la phénopyrone; la 1-phénylphénopyrone ou *flavone* est le noyau d'un certain nombre de matières colorantes naturelles jaunes, comme la chryisine, la quercétine, la fisétine, la rhamnétine et la lutéoline, que Kostanecki a pour la plupart pu reproduire par synthèse. Si l'on fond



Quercétine.

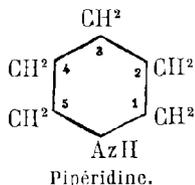
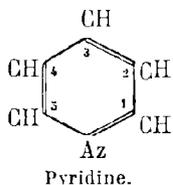


Gentisétine.

de même, d'une manière symétrique, 2 noyaux benzéniques avec un noyau pyronique, on forme la *xanthone*, d'où dérivent la gentiséine, substance dont un éther monométhylrique est identique au gentisine de la racine de gentiane, et quelques autres couleurs naturelles jaunes. Nous donnons, à titre d'exemple, les formules de constitution de la quercetine et de la gentiséine.

Un grand nombre de dérivés de la pyrone, quoique dépourvus d'azote, possèdent des caractères nettement basiques (PERKIN, FOSSE). C'est l'oxygène qui est ici l'élément basique. Ces faits curieux s'interprètent aisément, dans la théorie de la valence, par l'hypothèse de la tétravalence de l'oxygène, comme dans le cas des éthers-oxydes (*voir* p. 128).

GRUPE DE LA PYRIDINE.



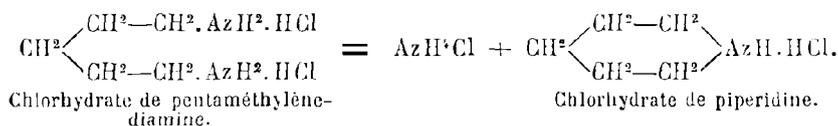
1. On trouve toujours, parmi les produits de la calcination des matières organiques azotées (distillation sèche de la houille, des os, etc.), une base répondant à la formule brute C^5H^5Az , la pyridine ($\pi\rho\rho$, feu) accompagnée de divers homologues (ANDERSON. 1846). La pyridine est un liquide incolore, soluble dans l'eau, d'une odeur pénétrante désagréable, qui distille à 115° . Elle possède des propriétés basiques énergiques.

Tous les faits connus sur la pyridine cadrent avec une formule proposée par Kœrner, qui ne diffère de celle du benzène que par l'existence d'un atome d'azote trivalent à la place d'un groupe CH également trivalent.

1° L'iodure de méthyle s'unit à la pyridine en donnant l'iodure quaternaire de méthylpyridinium $C^5H^5Az.CH^3I$: la pyridine est donc une base tertiaire, et, dans sa molécule, aucun atome d'hydrogène ne doit être fixé à l'azote; ce qui est conforme au schéma ci-dessus.

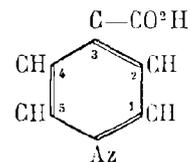
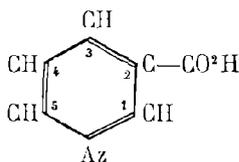
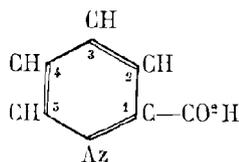
2° Sous l'action hydrogénante du sodium et de l'alcool absolu, la pyridine fixe, conformément aux prévisions, par ouverture de 3 doubles liaisons, 6 atomes d'hydrogène, et l'hexahydropyridine obtenue $C^5H^{11}Az$ (laquelle se trouve identique à la pipéridine du poivre) est une base secondaire qui doit s'écrire $C^5H^{10}(AzH)$ (LADENBURG et ROTH). Inversement, on peut, en oxydant dans des conditions spéciales la pipéridine, lui soustraire 6 atomes d'hydrogène, qui s'éliminent à l'état d'eau, et régénérer ainsi la pyridine.

3° La pyridine et la pipéridine possèdent donc la même chaîne. Or il est facile de prouver par synthèse directe que la pipéridine est à chaîne hexagonale. Lorsqu'on soumet, en effet, à l'action de la chaleur le chlorhydrate de pentaméthylène-diamine, ce sel se décompose en donnant un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et de chlorhydrate de pipéridine (LADENBURG) :



4° La pyridine est très stable : elle résiste même à l'acide nitrique bouillant. Cette stabilité vient à l'appui de sa structure cyclique.

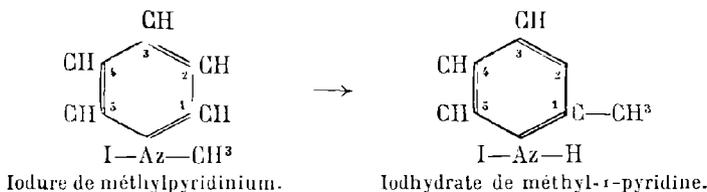
5° Les atomes d'hydrogène de la pyridine peuvent être remplacés par des atomes ou résidus monovalents (Br, OH, CH^3 , C^2H^3 , C^6H^5 , SO^3H , CO^2H , etc.). La théorie prévoit l'existence d'isomères, et l'expérience confirme toujours les prévisions; ainsi, par exemple, on connaît les 3 acides pyridino-monocarboxiques $C^5H^4(\text{CO}^2\text{H})Az$ prévus, que représentent les formules suivantes (1) :



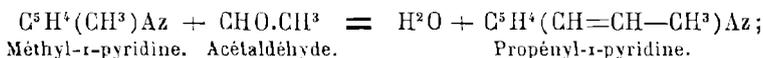
(1) Les positions 1 et 5, contiguës l'une et l'autre à l'azote, sont équivalentes; les positions 2 et 4 sont de même équivalentes; la position 3 est unique.

2. De nombreux homologues de la pyridine (picolines, lutidines, collidines, parvolines, etc.), ont été préparés. Plusieurs se forment, par une réaction complexe, quand on soumet à l'action de la chaleur les combinaisons ammoniacales des aldéhydes ou des acétones, seules ou en présence d'aldéhydes ou d'acétones en excès.

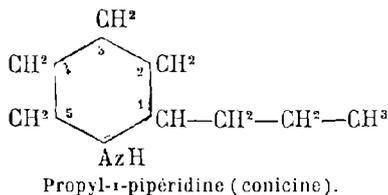
3. Lorsqu'on chauffe à 300° les combinaisons que forme la pyridine avec les iodures alcooliques, le résidu alcoolique fixé à l'azote, dans l'iodure quaternaire d'abord formé, change de place avec l'atome d'hydrogène attaché au carbone voisin (position 1 ou 5) ⁽¹⁾ (LADENBURG); exemple :



La méthyl-1-pyridine ou picoline- α est particulièrement intéressante. Traitée, en effet, par l'acétaldéhyde en présence de chlorure de zinc, elle fournit, avec élimination d'eau, la propénylpyridine correspondante ⁽²⁾ :



la propénylpyridine, en fixant 8 atomes d'hydrogène sous l'action du sodium et de l'alcool absolu, par ouverture de toutes les doubles liaisons, donne la propyl-1-pipéridine racémique, dont



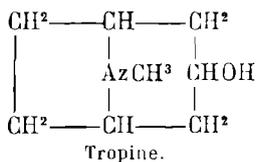
⁽¹⁾ Et aussi, dans certains cas et suivant les conditions expérimentales, avec l'atome d'hydrogène fixé au carbone en position 2.

⁽²⁾ Le radical *propényle* est $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^3$; il diffère du radical allyle $-\text{CH}^2-\text{CH}=\text{CH}^2$ par la place de la double liaison.

le composant dextrogyre, facile à isoler par les méthodes de dédoublement connues, est identique à la conicine des feuilles de ciguë (LADENBURG, 1886) (1).

4. Les acides pyridino-carboniques prennent naissance, d'une manière générale, dans l'oxydation des dérivés de la pyridine à chaînes latérales, lesquelles se convertissent ainsi en carboxyles —CO²H. Leurs propriétés sont analogues à celles des acides aminés de la série du benzène : ils sont tous solides et assez solubles dans l'eau et l'alcool. Ils s'unissent soit avec les bases par leur fonction acide, soit avec les acides par leur fonction basique, pour donner des sels ; mais leur caractère basique s'atténue de plus en plus à mesure que s'accumulent les fonctions acides dans la molécule, et il peut même, comme dans l'acide pyridino-pentacarbonique C⁵(CO²H)⁵Az, disparaître complètement. Soumis à l'action de la chaleur, seuls ou en présence de chaux, ils perdent de l'anhydride carbonique en donnant finalement, après la destruction des divers carboxyles, la pyridine ou ses homologues.

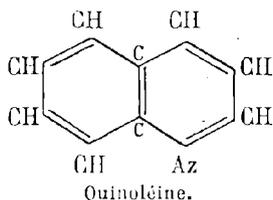
5. A la pyridine se rattachent, indépendamment de la pipéridine et de la conicine ci-dessus mentionnées, un grand nombre d'alcaloïdes naturels. Citons l'atropine, l'hyoscyamine, la belladonine et l'atropamine : ces bases des Solanées, dont la synthèse



a été réalisée par Willstätter, sont des éthers-sels de la tropine ; celle-ci est à la fois amine tertiaire et alcool secondaire, et sa formule de constitution résulte de la fusion d'un noyau pyrrolique et d'un noyau pyridique par 3 sommets communs (y compris celui de l'azote).

(1) Cette synthèse est la première qui ait été faite d'un alcaloïde végétal.

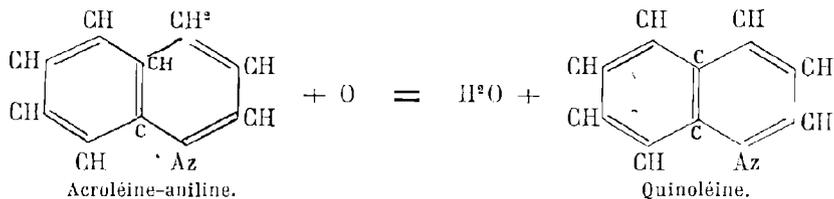
GROUPE DE LA QUINOLÉINE.



Quand on distille en présence de potasse certains alcaloïdes des quinquinas, on recueille, entre autres produits de décomposition, une base huileuse bouillant à 240° et à odeur aromatique spéciale, la quinoléine (GERHARDT, 1842). Cette base, qui se rencontre aussi dans le goudron de houille, répond à la formule brute C^8H^7Az .

1. Il est facile d'établir que la quinoléine est au naphthalène ce que la pyridine est au benzène.

Tout d'abord la synthèse suivante, qui a pour point de départ l'aniline, prouve que la quinoléine renferme un noyau benzénique : on chauffe un mélange d'aniline et de glycérine en présence d'acide sulfurique et de nitrobenzène (ce dernier agissant comme oxydant); dans cette réaction, l'acroléine $CH^2=CH-CHO$, à laquelle la glycérine $CH^2OH-CHOH-CH^2OH$ donne au début naissance par déshydratation, forme, avec l'aniline $C^6H^5AzH^2$, une imine, l'acroléine-aniline, qui perd ensuite, par oxydation, 2 atomes d'hydrogène, et la chaîne se ferme (SKRAUP) :



Quant à l'existence du noyau pyridique dans la quinoléine, elle découle de ce fait que, par oxydation au moyen du permanganate de potassium, la quinoléine donne l'acide pyridino-

dicarbonique $C^5H^3(CO^2H)_{(1,2)}^2, Az$, lequel, distillé en présence de chaux, fournit la pyridine elle-même C^5H^3Az .

Enfin le caractère de base tertiaire que possède la quinoléine confirme la formule ci-dessus.

2. La synthèse de la quinoléine par condensation de l'aniline avec la glycérine présente un grand caractère de généralité : les 3 toluïdines $CH^3-C^6H^4-AzH^2$, les 3 aminophénols $OH-C^6H^4-AzH^2$ et leurs éthers-oxydes (comme $OCH^3-C^6H^4-AzH^2$), les 3 chloro-anilines $ClC^6H^4AzH^2$, bref, toutes les anilines substituées dans le noyau réagissent sur la glycérine en présence d'acide sulfurique et d'un dérivé nitré, en donnant des homologues de la quinoléine, des quinoléines à fonction phénol ou éther-oxyde, des quinoléines halogénées, etc. La méthode s'applique également aux naphtylamines $C^{10}H^7AzH^2$.

3. Dans les diverses quinoléines, la fusion intime du noyau benzénique avec le noyau pyridique a considérablement affaibli le caractère basique de ce dernier ; en sorte que toutes les quinoléines sont des bases faibles. Cependant la quinoléine et ses homologues peuvent former avec les acides forts des sels bien définis.

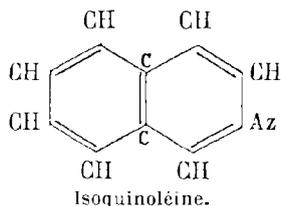
L'action du sodium et de l'alcool absolu, qui respecte entièrement le noyau benzénique, attaque au contraire le noyau pyridique, qui fixe 4 atomes d'hydrogène, par ouverture de deux doubles liaisons ; il y a ainsi production de tétrahydroquinoléines, dont la plus simple a pour formule $C^6H^4 \begin{matrix} \swarrow CH^2 - CH^2 \\ \searrow AzH - CH^2 \end{matrix}$, et qui sont des bases secondaires analogues à la pipéridine. On peut d'ailleurs, en employant des agents de réduction plus énergiques, hydrogéner aussi le noyau benzénique de la quinoléine, et obtenir ainsi finalement des décahydroquinoléines.

Le noyau quinoléique est très stable vis-à-vis de la plupart des agents d'oxydation. L'acide chromique brûle bien les chaînes latérales, avec formation d'acides quinoléine-carboniques, mais le double noyau lui-même demeure intact : et, si l'on veut le détruire, il est nécessaire de recourir au permanganate de potassium, qui brûle le noyau benzénique et donne naissance à l'acide pyridino-dicarbonique 1.2 ou à ses dérivés de substitution.

La majeure partie des alcaloïdes des quinquinas (quinine,

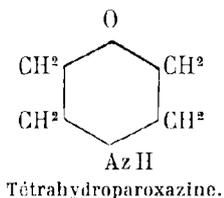
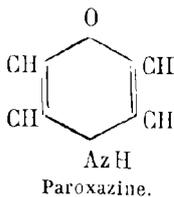
cinchonine, etc.) et des strychnées (strychnine, brucine) sont des dérivés de la quinoléine.

— D'autres alcaloïdes, notamment la papavérine, la narcotine,



la narcéine, l'hydrastine, la berbérine, etc., se rattachent à l'isoquinoléine, isomère de la quinoléine où l'azote n'est pas, comme dans la quinoléine, fixé directement au noyau benzénique, mais en est séparé par un groupe CH. L'isoquinoléine, qu'on trouve dans le goudron de houille à côté de la quinoléine, est d'ailleurs analogue à cette dernière par ses différentes propriétés.

GROUPE DE LA PAROXAZINE.

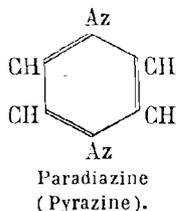


La paroxazine elle-même n'est pas connue. Mais son dérivé tétrahydrogéné se forme quand on traite la dioxyéthylamine $\begin{matrix} \text{O} & \text{H} & \text{CH}^2 & - & \text{CH}^2 \\ | & | & | & & | \\ \text{O} & \text{H} & \text{CH}^2 & - & \text{CH}^2 \end{matrix} > \text{AzH}$ par l'acide sulfurique, qui lui soustrait une molécule d'eau (KNORR).

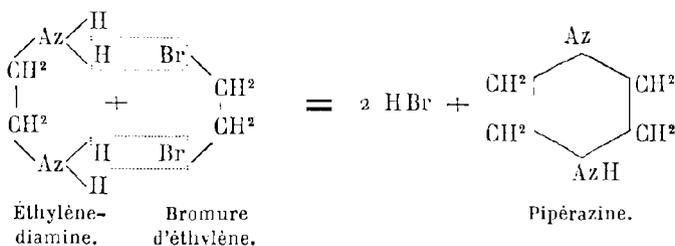
Un certain nombre de matières colorantes, telles que la gallo-cyanine, le bleu de Nil et le bleu de Meldola, renferment également le noyau de la paroxazine. D'autres, comme la thio-

nine de Lauth, sont sulfurées, et dérivent de la parathiazine $C^4H^2S(AzH)$.

GRUPE DE LA PARADIAZINE.



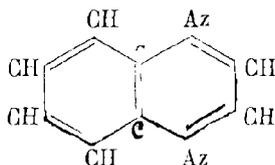
Si l'on fait réagir le bromure d'éthylène sur l'éthylène-diamine, on donne naissance à une base secondaire énergique, très soluble dans l'eau, fusible à 104° et bouillant à 146° , la pipérazine, qui possède deux groupes AzH en position para l'un par rapport à l'autre :



La pipérazine fut découverte par Cloez en 1853, en même temps que l'éthylène-diamine, dans l'action de l'ammoniaque sur le bromure d'éthylène. Elle peut perdre par oxydation 6 atomes d'hydrogène, comme la pipéridine; elle fournit ainsi la paradiazine ou pyrazine. Réciproquement, la paradiazine, en fixant 6 atomes d'hydrogène sous l'influence du sodium et de l'alcool, engendre la pipérazine, qui est par conséquent identique à l'hexahydroparadiazine (WOLFF).

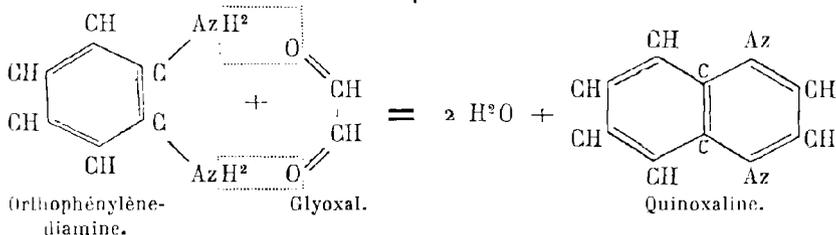
On a préparé toute une série de paradiazines et de pipérazines homologues.

GROUPE DE LA QUINOXALINE.



Quinoxaline ou phénoparadiazine.

1. Le glyoxal réagit sur l'orthophénylène-diamine en donnant, avec élimination de 2 molécules d'eau, la quinoxaline $C^8H^6Az^2$, substance dont la formule de constitution dérive de celle de la quinoléine par la substitution d'un second atome d'azote à un résidu CH situé en para par rapport au premier (HINGSBERG) :



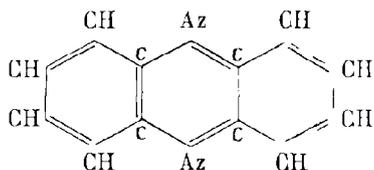
La quinoxaline fond à 27° et distille à 229° ; c'est une base faible.

Très stable vis-à-vis des agents d'oxydation, la quinoxaline est transformée par le sodium et l'alcool absolu en tétrahydroquinoxaline $C^8H^8Az^2$, 4 atomes d'hydrogène se fixant sur le noyau azoté.

2. La formation de la quinoxaline au moyen du glyoxal et de l'orthophénylène-diamine n'est qu'un cas particulier d'une réaction très générale : toute diamine biprimaire où les deux résidus AzH^2 sont fixés à deux atomes de carbone voisins peut être condensée avec le glyoxal, ou avec tout composé possédant soit une fonction aldéhyde et une fonction acétone voisines

(—CO—CHO), soit deux fonctions acétone voisines (—CO—CO—); il y a toujours élimination de 2 molécules d'eau et production d'une quinoxaline.

La réaction s'effectue également avec les orthoquinones; les substances obtenues dans ce cas appartiennent au sous-groupe de la diphénoparadiazine ou phénazine. Ce sont des corps solides, le plus souvent jaunes, très faiblement basiques et pré-



Diphénoparadiazine ou phénazine.

cipitables par l'eau de leur solution dans les acides concentrés. En introduisant dans les phénazines des résidus AzH^2 et OH, on donne naissance à des matières colorantes: les eurrhodines, les eurrhodols, les safranines, les indulines appartiennent à cette série.

SUBSTANCES COMPLEXES DE CONSTITUTION INCONNUE.

La constitution d'un grand nombre de matières organiques est encore mal connue.

Tel est le cas des matières *albuminoïdes*, qu'on trouve chez tous les êtres vivants sans exception. Il est remarquable de voir l'hydratation de ces substances par les acides et les alcalis donner constamment naissance à l'urée ou à ses dérivés, en même temps qu'à du glycoColle et à des amino-acides divers. Tout aussi suggestive et mystérieuse est la précipitation (coagulation) des mêmes matières, en solution aqueuse, par l'action de la chaleur, de l'alcool et des acides. L'un des problèmes les plus importants de la Chimie actuelle est l'étude des albuminoïdes au point de vue de leur structure intime et de leur synthèse. Sa solution sera le pas décisif vers la connaissance des réactions chimiques intracellulaires auxquelles sont directement liés les phénomènes de la vie.

FIN.

TABLE DES MATIÈRES.

CHAPITRE I.

Préliminaires. Théories générales.

	Page.
Objet et définition de la Chimie organique.....	1
Composition et analyse des matières organiques.....	3
Molécules et atomes.....	5
Loi d'Avogadro.....	7
Détermination des poids moléculaires.....	11
Détermination des poids atomiques.....	15
Formules brutes.....	16
Isomérisie. Valence. Formules de constitution.....	17
Valence. Capacité de combinaison.....	18
Radicaux, restes, résidus, groupes, groupements.....	20
Tétravalence du carbone.....	21
Soudure du carbone à lui-même. Hydrocarbures (Carbures d'hydrogène).....	22
Hydrocarbures forméniques.....	22
Hydrocarbures non-saturés.....	27
Hydrocarbures à chaîne fermée (cycliques).....	31
Substitution d'éléments divers à l'hydrogène des hydrocarbures.....	37
Substitution de radicaux divers à l'hydrogène des hydrocarbures.....	39
Séries homologues. Homologie.....	41
Fonctions chimiques. Groupements fonctionnels.....	43
Classification des matières organiques.....	46
Nomenclatures. Nomenclature de Genève.....	47
Stéréochimie.....	50
Théorie du tétraèdre.....	51
Isomérisie optique.....	54
Pouvoir rotatoire et dissymétrie.....	54
Théorie du carbone asymétrique.....	58
Stéréochimie de l'azote, du soufre, etc.....	62

CHAPITRE II.

Carbures d'hydrogène.

	Pages.
<i>Hydrocarbures acycliques</i>	63
Hydrocarbures forméniques.....	63
Hydrocarbures éthyléniques.....	68
Hydrocarbures acétyléniques.....	71
Dérivés halogénés des hydrocarbures acycliques.....	77
Dérivés nitrés des hydrocarbures acycliques.....	84
<i>Hydrocarbures cycliques</i>	85
Cyclanes ou paraffènes.....	85
Hydrocarbures aromatiques.....	87
Hydrocarbures à un seul noyau benzénique.....	87
Hydrocarbures à plusieurs noyaux benzéniques distincts.....	91
Groupe du naphthalène.....	93
Groupe de l'anthracène.....	95
Dérivés halogénés des hydrocarbures aromatiques.....	97
Dérivés nitrés des hydrocarbures aromatiques.....	99
Hydrures benzéniques. Terpènes.....	100

CHAPITRE III.

Fonctions oxygénées.

<i>Fonction alcool</i>	103
Généralités.....	104
Alcools primaires, alcools secondaires, alcools tertiaires.....	108
Monoalcools (alcools monoatomiques).....	111
Alcools acétyléniques.....	119
Alcools sulfurés (thiols).....	119
Dialcools (alcools diatomiques).....	120
Trialcool (alcools triatomiques).....	122
Tétraalcools (alcools tétratomiques).....	124
Pentaalcools, etc. (alcools pentatomiques, etc).....	125
Ethers-oxydes.....	126
Ethers-oxydes des polyols.....	129
Ethers-sulfures.....	131
Ethers-sels.....	131
Ethers-sels d'acides minéraux.....	131
Ethers-sels d'acides organiques.....	133

	Pages.
<i>Fonction phénol</i>	134
Généralités.....	134
Monophénols (phénols monoatomiques).....	139
Alcools-phénols.....	141
Polyphénols (phénols polyatomiques).....	142
Diphénols (phénols diatomiques).....	142
Triphénols (phénols triatomiques).....	145
<i>Fonction aldéhyde</i>	145
Généralités.....	145
Monoaldéhydes.....	151
Aldéhydes acycliques.....	151
Aldéhydes aromatiques.....	152
Aldéhydes acétyléniques.....	154
Aldéhydes-alcools.....	155
Aldéhydes-phénols.....	155
Dialdéhydes.....	156
<i>Fonction acétone</i>	156
Généralités.....	156
Monocétones.....	163
Acétones acycliques.....	165
Acétones aromatiques.....	165
Cyclanones et cyclénones.....	165
Acétones acétyléniques.....	166
Dicétones.....	167
Dicétones α	167
Dicétones β	168
Dicétones γ	173
Diphénylène-dicétone (anthraquinone) et ses dérivés.....	174
Quinones.....	176
<i>Fonction acide</i>	179
Généralités.....	179
Chlorures d'acides.....	183
Anhydrides d'acides.....	184
Monoacides (acides monobasiques).....	185
Acides acycliques.....	185
Acides aromatiques.....	187
Acides acétyléniques.....	188
Acides-alcools.....	189
Acides-phénols.....	195
Acides-aldéhydes.....	197
Acides-acétones (Acides cétoniques).....	197
Thioacides.....	202

	Pages.
Diacides (acides bibasiques).....	202
Diacides 1. 2.....	204
Diacides 1. 3.....	204
Diacides 1. 4.....	206
Diacides 1.5, 1.6, etc.....	211
Diacides-alcools.....	211
Polyacides (acides polybasiques).....	214
<i>Sucres</i>	214
Oses et ites.....	216
Formules planes.....	216
Réactions générales.....	218
Stéréochimie des sucres.....	223
Synthèses.....	228
Oses et ites divers.....	230
Sucres hydrolysables.....	231
Hydrates de carbone.....	232
Glucosides.....	232

CHAPITRE IV.

Fonctions azotées.

<i>Fonction amine</i>	234
Généralités.....	234
Monoamines.....	236
Amines primaires.....	236
Amines secondaires.....	240
Amines tertiaires.....	242
Sels et hydrates d'ammonium quaternaires.....	243
Alcools-amines.....	244
Phénols amines.....	245
Acides amines.....	245
Diamines. Polyamines.....	247
Imines.....	249
Composés azoïques.....	249
Diazoïques.....	250
Azoïques proprement dits.....	253
Hydrazines.....	256
Diazoïques de la série grasse.....	258
<i>Fonction nitrile</i>	260
Généralités.....	260

TABLE DES MATIÈRES.

319

	Pages.
Mononitriles.....	262
Nitriles-acides.....	263
Dinitriles. Polynitriles.....	264
Isonitriles ou carbylamines. Tautomérie.....	264
<i>Fonction amide</i>	267
Généralités.....	267
Monoamides.....	272
Amides-acides.....	272
Amides-acides-amines.....	273
Diamides.....	274
Urée et ses dérivés.....	274
Uréines.....	277
Uréides.....	278
Groupe de la purine.....	279
Thio-urée et ses dérivés.....	281
Groupe de la guanidine.....	281
Imides.....	282
Imide carbonique (carbimide). Ethers cyaniques.....	284
Imide thiocarbonique (sulfocarbimide). Sénévols.....	285
<i>Fonction oxime</i>	287
Aldoximes et acétoximes.....	288

CHAPITRE V.

Composés organo-minéraux.

<i>Composés organo-métalloïdiques</i>	290
Arsines, phosphines, stibines.....	290
Composés organo-siliciés.....	292
<i>Composés organo-métalliques</i>	292
Composés organo-magnésiens.....	293
Composés organo-zinciques.....	293
Nickel-carbonyle et fer-carbonyle.....	294

CHAPITRE VI.

Composés hétérocycliques.

Généralités.....	295
------------------	-----

	Pages.
<i>Composés hétérocycliques pentagonaux</i>	297
Groupe du furfurane.....	297
Groupe du thiophène.....	298
Groupe du pyrrol.....	299
Groupe du pyrazol.....	301
<i>Composés hétérocycliques hexagonaux</i>	303
Groupe de la pyrone.....	303
Groupe de la pyridine.....	304
Groupe de la quinoléine.....	308
Groupe de la paroxazine.....	310
Groupe de la paradiazine.....	311
Groupe de la quinoxaline.....	312
Substances complexes de constitution inconnue.....	314

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.