

P. Freundler

La Stéréochimie

Georges CARRÉ & C. NAUD, Éditeurs

SCIENTIA

Exposé et Développement des Questions scientifiques
à l'ordre du jour.

RECUEIL PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION
DE

MM. APPELL, CORNU, D'ARSONVAL, FRIEDEL, LIPPMANN,
MOISSAN, POINCARÉ, POTIER,
Membres de l'Institut

POUR LA PARTIE PHYSICO-MATHÉMATIQUE

ET SOUS LA DIRECTION
DE

MM. BALBIANI, Professeur au Collège de France, D'ARSONVAL,
FILHOL, FOUQUÉ, GAUDRY,
GUIGNARD, MAREY, MILNE-EDWARDS,
Membres de l'Institut

POUR LA PARTIE BIOLOGIQUE

Chaque fascicule comprend de 80 à 100 pages in-8° écu, avec cartonnage spécial.

Prix du fascicule : 2 francs.

On peut souscrire à une série de 6 fascicules (*Série physico-mathématique* ou *Série biologique*) au prix de 10 francs.

A côté des revues périodiques spéciales enregistrant au jour le jour le progrès de la Science, il nous a semblé qu'il y avait place pour une nouvelle forme de publication, destinée à mettre en évidence, par un exposé philosophique et documenté des découvertes récentes, les idées générales directrices et les variations de l'évolution scientifique.

A l'heure actuelle, il n'est plus possible au

savant de se spécialiser ; il lui faut connaître l'extension graduellement croissante des domaines voisins : mathématiciens et physiciens, chimistes et biologistes ont des intérêts de plus en plus liés.

C'est pour répondre à cette nécessité que, dans une série de monographies, nous nous proposons de mettre au point les questions particulières, nous efforçant de montrer le rôle actuel et futur de telle ou telle acquisition, l'équilibre qu'elle détruit ou établit, la déviation qu'elle imprime, les horizons qu'elle ouvre, la somme de progrès qu'elle représente.

Mais il importe de traiter les questions, non d'une façon dogmatique, presque toujours faussée par une classification arbitraire, mais dans la forme vivante de la raison qui débat pas à pas le problème, en détache les inconnues et l'inventorie avant et après sa solution, dans l'enchaînement de ses aspects et de ses conséquences. Aussi, indiquant toujours les voies multiples que suggère un fait, scrutant les possibilités logiques qui en dérivent, nous efforcerons-nous de nous tenir dans le cadre de la méthode expérimentale et de la méthode critique.

Nous ferons, du reste, bien saisir l'esprit et la portée de cette nouvelle collection, en insistant sur ce point, que la nécessité d'une publication y sera toujours subordonnée à l'opportunité du sujet.

Pour paraître prochainement :

SÉRIE PHYSICO-MATHÉMATIQUE

APPELL (P.). *Les mouvements de roulement en dynamique.*

COTTON (A.). *Le phénomène de Zeemann.*

FREUNDLER (P.). *La stéréochimie.*

JOB (A.). *Les terres rares.*

LIPPMANN (G.). *Détermination de l'Ohm.*

MAURAIN (CH.). *Le magnétisme du fer.*

POINCARÉ (H.). *La théorie de Maxwell et les oscillations hertziennes.*

RAVEAU. *Les nouveaux gaz.*

VILLARD. *Les rayons cathodiques.*

WALLERAND. *Groupements cristallins ; propriétés optiques.*

SÉRIE BIOLOGIQUE

ARTHUS (M.). *La coagulation du sang.*

BARD (L.). *La spécificité cellulaire.*

BERTRAND (M.). *Mouvements orogéniques et déformations de l'écorce terrestre.*

BORDIER (H.). *Les actions moléculaires dans l'organisme.*

COURTADE. *L'irritabilité dans la série animale.*

- DELAGE (YVES) et LABBÉ (A.). *La fécondation chez les animaux.*
- FRENKEL (H.). *Les fonctions rénales.*
- HALLION. *Modifications du sang sous l'influence des solutions salines.*
- HALLION et JULIA. *Action vasculaire des toxines microbiennes.*
- LE DANTEC (F.). *La Sexualité.*
- MARTEL (A.). *Spéléologie.*
- MAZÉ (P.). *Evolution du carbone et de l'azote.*
- MENDELSSOHN (M.). *Les réflexes.*
- POIRAULT. *La fécondation chez les végétaux.*
- RENAULT (B.). *La houille.*
- THIROLOIX (J.). *La fonction pancréatique.*
- VAN GEHUCHTEN (A.). *La cellule nerveuse et la doctrine des neurones.*
- WINTER (J.). *La matière minérale dans l'organisme.*

SCIENTIA

PHYS. MATHÉMATIQUE

n° 3

LA STÉRÉOCHIMIE

PAR

P. FREUNDLER

Docteur ès sciences, Chef des Travaux Pratiques
à la Faculté des sciences de Paris.

FREUNDLER. Stéréochimie.

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS.	5
CHAPITRE PREMIER. — Historique.	7
CHAPITRE II. — Le carbone tétraédrique.	
I. Notion du carbone tétraédrique. Principe fondamental. . .	18
II. Chaînes ouvertes. Principe de la liaison mobile. Position avantagee	21
III. Double liaison et triple liaison. Isomérisie éthylénique. . .	25
IV. Chaînes fermées. Théorie des tensions.	27
V. Applications diverses de la notion du carbone tétraédrique.	33
CHAPITRE III. — Le carbone asymétrique.	
I. Notion du carbone asymétrique. Principes fondamentaux. . .	42
II. Chaînes renfermant plusieurs carbones asymétriques. . .	46
III. Racémiques et indédoublables.	50
IV. Chaînes fermées	53
V. Vérifications expérimentales et applications de la notion du carbone asymétrique	54
VI. Relations entre la dissymétrie moléculaire et la grandeur du pouvoir rotatoire. Produit d'asymétrie.	64
VII. Relations entre la dissymétrie moléculaire et la dissymétrie cristalline.	73
CHAPITRE IV. — La stéréochimie de l'azote.	
I. Représentation schématique de l'atome d'azote.	75

II. Isomères géométriques de l'azote.	79
III. L'azote asymétrique	88
STÉRÉOCHIMIE DES COMPOSÉS DU PLATINE ET DU COBALT.	88
CHAPITRE V. — Stéréochimie et Tautomérie	91
BIBLIOGRAPHIE. — Ouvrages classiques. Principaux mémoires	97

LA STÉRÉOCHIMIE

AVANT-PROPOS

La stéréochimie paraît être arrivée aujourd'hui à ce point mort qui caractérise toute théorie dont le développement a suivi une marche trop rapide.

L'idée première, idée originale et presque trop féconde, a disparu sous un tissu de développements ingénieux dont le principal défaut est de n'être pas toujours d'accord avec les faits. D'autre part, l'insuccès de ces théories secondaires a engagé un grand nombre de savants à se lancer dans des spéculations mathématiques, de sorte que nous possédons actuellement un nombre assez grand d'hypothèses différentes sur la structure de la matière. Toutes ces spéculations méritent d'être critiquées, car elles négligent à peu près totalement le coefficient propre à la matière, le coefficient d'affinité ; il ne peut dès lors plus être question de les appliquer à la détermination de la constitution de la matière, puisque ces coefficients ne doivent être fixés que par l'expérience.

C'est en ce moment d'arrêt, nous dirons presque de recul, qu'il convient de reprendre depuis l'origine les notions stéréochimiques et de les soumettre à une critique sévère. Il importe avant tout de revoir les hypothèses fondamentales et de s'assurer que celles-ci ont une raison d'être ; il faudra ensuite examiner si les consé-

quences de ces hypothèses s'accordent ou non avec les résultats d'expériences. Lorsque ce triage sera fait, on aura le droit, jusqu'à nouvel ordre, de considérer les hypothèses primitives non pas comme justes mais comme utiles, avec la conviction bien arrêtée qu'elles sont susceptibles de perfectionnement et de développement, et qu'elles ne sont en somme qu'un schéma extrêmement simplifié et mis à notre portée de la structure des molécules.

Tel est l'objet de ce fascicule dans lequel on tâchera de donner une idée aussi claire et aussi précise que possible de l'état actuel des notions stéréochimiques.

L'ordre suivi sera celui-ci : Après un court exposé du développement historique, on reprendra successivement les notions du carbone tétraédrique et celle du carbone asymétrique en y rattachant respectivement les principes secondaires qui en découlent, celui de la liaison mobile, du produit d'asymétrie, etc.

Le chapitre suivant comprendra la stéréochimie de l'azote, avec un court appendice traitant des composés doubles du platine, du cobalt et de l'ammonium.

Enfin, dans une dernière partie, on résumera les principes fondamentaux contre lesquels il ne subsiste actuellement aucune objection ; mettant ensuite en parallèle les phénomènes de tautomérie et d'isomérisation stéréochimique, on essaiera de tirer quelques conclusions en ce qui concerne les notions de valence et d'affinité.

Un court appendice sera consacré à la bibliographie des principaux mémoires de stéréochimie.

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

Il y a déjà assez longtemps que l'on a admis implicitement que les particules les plus fines de la matière ont une forme solide, en d'autres termes que les molécules n'ont pas une configuration plane. Nombreuses sont les spéculations qui ont été émises sur ce sujet.

Ce qui, par contre, est bien plus récent, c'est, d'une part, la démonstration de la nécessité d'admettre une forme solide des molécules et de l'impossibilité de représenter ces dernières autrement que par des schémas à trois dimensions; c'est, d'autre part, la représentation rationnelle de ces formes par des schémas géométriques précis.

A ce point de vue, la stéréochimie a deux origines : l'une cristallographique et physique, l'autre chimique; la première essentiellement française, la seconde essentiellement allemande.

Voici un corps, l'acide tartrique $C^4H^6O^6$, qui se présente sous quatre formes différentes, tout en jouissant toujours des mêmes propriétés chimiques. Parmi ces formes, deux sont surtout remarquables : l'une dévie le plan de polarisation de la lumière à droite, l'autre le dévie à gauche, mais de la même quantité. L'une possède des facettes hémédriques droites, l'autre des facettes gauches. De plus, ces deux modifications peuvent s'unir lorsqu'on mélange leur dissolution et donner naissance à un troisième acide tartrique qui n'agit plus sur la lumière et qui ne possède plus de facettes hémédriques.

A première vue, on se trouve en présence d'un phénomène tout à fait comparable à celui que présente le quartz ou le chlorate de soude; on en conclut à un arrangement dissymétrique des molécules.

Mais une nouvelle difficulté survient : tandis que les solutions de chlorate de soude sont absolument inactives, celles des acides tartriques droit et gauche conservent respectivement leur action sur la lumière polarisée, dans le même sens.

En solution, l'assemblage cristallin disparaît, les molécules chimiques ne sont plus groupées les unes autour des autres, partant plus de *dissymétrie cristalline*. En outre, des liquides incongelables comme l'essence de térébenthine sont doués de pouvoir rotatoire. Si donc l'on admet que l'activité optique est due à une dissymétrie du milieu (1), il faut admettre également que cette dissymétrie n'est pas du même ordre dans le quartz et dans l'acide tartrique, et que, dans ce dernier, c'est la molécule chimique elle-même qui est constituée dissymétriquement ; de là, le nom de *dissymétrie moléculaire* affecté spécialement par Pasteur (2) à la dissymétrie des corps tels que l'acide tartrique et l'essence de térébenthine, qui conservent leur action sur la lumière à l'état liquide, à l'état de vapeur ou en solution.

L'idée fondamentale de Pasteur peut donc être exprimée ainsi : *La comparaison des propriétés physiques des acides tartriques et du quartz conduit à admettre que la molécule chimique des premiers est constituée d'une façon analogue à la molécule cristalline du second, l'édifice moléculaire ou cristallin présentant une dissymétrie analogue à celle d'une spirale ou d'un escalier.*

La conséquence immédiate de ce qui précède est celle-ci : La molécule des acides tartriques et, par extension, des corps doués de l'activité optique, n'est pas plane et ne peut être représentée par une figure plane.

Ce sont des motifs d'un ordre tout différent qui ont amené plus tard M. Wislicenus (3) à formuler une conclusion analogue et peut-être plus générale.

A cette époque les formules de constitution n'étaient encore

(1) Ce théorème a été démontré ultérieurement par M. Sarrau et par M. Soret.

(2) Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels. Conférence faite à la Société chimique de Paris. Carré et Naud, 1861.

(3) *Ann. Chem.*, t. 167, p. 343.

admises uniformément qu'en Allemagne, et déjà elles se montraient insuffisantes. Impossible en effet de représenter l'acide lactique ordinaire autrement que par la formule habituelle $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHOH.CO}^2\text{H}$, et cependant on connaissait deux acides actifs possédant la même composition. On ne pouvait pas différencier ces deux isomères en se basant uniquement sur les principes de la notation atomique.

Des considérations semblables se rapportant à d'autres corps ont conduit M. Wislicenus à envisager comme une nécessité absolue la substitution aux formules planes des formules dans l'espace.

Ainsi, à douze ans de distance, en 1861 et en 1873, deux motifs d'ordre absolument différent avaient conduit, bien que d'une façon encore imprécise, à attribuer tout au moins aux corps organiques des configurations stéréochimiques. Il ne faudrait pas croire cependant que dans ce long intervalle la question de la configuration des molécules n'ait pas été soulevée d'autre côté. Bien au contraire, on rencontre un assez grand nombre d'hypothèses destinées, soit à représenter des réactions particulières (1), soit à relier la chimie à la physique, à la mécanique, voire même à la cristallographie (2). Mais il manquait à toutes ces conceptions la base fondamentale des faits, base que l'on retrouve dans celles de Pasteur et de Wislicenus.

C'est pourquoi ces diverses théories seront, ainsi que bien d'autres, simplement mentionnées ici ; si l'on tient à les connaître d'une façon plus détaillée, sans cependant recourir aux mémoires originaux, on trouvera des indications suffisantes dans le *Traité de stéréochimie* de M. C. Bischoff (publié en allemand, à Francfort, 1894).

Chose remarquable, bien que la fusion des deux idées primitives se soit opérée immédiatement après grâce à MM. Le Bel et van't Hoff, dans chaque pays on a poursuivi avec un acharnement égal l'idée primitive, de sorte que l'étude des isoméries optiques et de la dissymétrie moléculaire est restée presque exclusivement une science française, tandis que l'étude des isoméries géométriques paraît avoir été réservée, au moins pendant quelque temps, aux savants allemands.

(1) Kékulé. Constitution du mésitylène, *Zeit. f. Chem.*, 1867, p. 214.

(2) Théorie des tourbillons de Helmholtz et de W. Thomson. *Phil. Magaz.*, 4^e série, t. XXXVII, p. 15.

Il est intéressant d'insister sur ces premiers pas de la stéréochimie, car c'est là une leçon pour beaucoup de théoriciens actuels qui déploient, pour échafauder des théories magnifiques, un zèle un peu trop ardent. Il a fallu plus de dix ans pour que des savants de premier ordre se hasardassent à exprimer une hypothèse qui paraît aujourd'hui une vérité tellement évidente qu'on n'aurait pas même dû avoir besoin de la formuler.

Le premier pas était fait. Mais il restait maintenant à bâtir sur ce terrain nouveau. La pierre d'angle a été posée presque simultanément par MM. van't Hoff et Le Bel, et elle a été si bien posée qu'elle n'a pas subi depuis lors de taille nouvelle. On s'est contenté de continuer à bâtir, et si quelquefois une portion de l'édifice s'est écroulée, le fondement est resté inébranlable et à peu près inaltéré.

C'est en 1874, à peu près simultanément, que MM. van't Hoff et Le Bel ont proposé de représenter l'atome de carbone par un schéma ayant la forme d'un tétraèdre ou plus exactement d'une pyramide à base triangulaire, l'atome lui-même occupant un point à l'intérieur, les quatre sommets étant occupés par les groupements rattachés à l'atome de carbone. Bien que les conclusions de ces deux savants fussent identiques, les raisonnements qui les ont guidés respectivement dans l'établissement de ce principe sont très différents; encore ici on retrouve l'influence des antécédents. Nous insisterons davantage dans le chapitre suivant sur ce point très important pour l'évolution de la stéréochimie, et nous nous bornerons à constater ici que M. van't Hoff s'est appuyé surtout sur la notion de l'isomérisie, en faisant intervenir en même temps une hypothèse sur la nature de la valence; M. Le Bel, par contre, s'est servi presque exclusivement de la notion de dissymétrie moléculaire, suivant encore en cela la tendance de l'école française et subissant par conséquent l'influence primordiale des idées de Pasteur.

On voit immédiatement quelles sont les conséquences qui découlent de ces théories: d'après M. van't Hoff, un corps $CR_1R_2R_3$ pourra exister sous deux formes isomériques consistant toutes deux en un tétraèdre régulier et différant uniquement par l'arrangement des groupements $R_1R_2R_3$ et non par la position de ceux-ci relativement à l'atome de carbone. D'après M. Le Bel, au contraire, la forme tétraédrique n'est pas une nécessité; il suffit d'admettre que les groupements

$\text{C R}_1 \text{R}_2 \text{R}_3$ ne peuvent échanger librement leurs positions respectives, en d'autres termes que la molécule est dans un état d'équilibre stable ; dès lors, les deux isomères $\text{C R}_1 \text{R}_2 \text{R}_3$, qui sont doués du pouvoir rotatoire inverse différencieront simplement par une dissymétrie moléculaire inverse, les groupements $\text{R}_1 \text{R}_2 \text{R}_3$ pouvant occuper ou non des positions identiques par rapport à l'atome de carbone ; aucune hypothèse n'est nécessaire au sujet de la nature de la valence.

De là deux notions absolument distinctes, celle du *carbone tétraédrique*, qui sera le germe de la théorie des isomères éthyléniques, des noyaux cycliques, etc. ; celle du *carbone asymétrique* qui engendrera plus tard la notion du racémisme et du produit d'asymétrie.

Il faut dire de suite que si M. Le Bel ne reconnaissait pas la nécessité de la forme tétraédrique pour le groupement $\text{C R}_1 \text{R}_2 \text{R}_3$, il en avouait tout au moins l'utilité, à condition bien entendu que le tétraèdre primitif pût être plus ou moins *déformé* suivant la nature des groupements attachés au carbone.

Voici donc un premier point acquis : on est arrivé à représenter un corps $\text{C R}_1 \text{R}_2 \text{R}_3$ par un schéma de forme tétraédrique. Sur ce tronc sont venus se baser une série de rameaux très importants :

C'est d'abord le *principe de la liaison mobile* entre deux atomes de carbone simplement liés, principe démontré expérimentalement par M. Le Bel ; c'est ensuite l'extension de la notion du carbone tétraédrique aux *dérivés éthyléniques, aux chaînes fermées, etc.*

On remarquera que l'idée primitive de M. Le Bel est susceptible d'un autre ordre de vérification que celle de M. van't Hoff. En ce qui concerne cette dernière, en effet, il suffira de prouver que le nombre des isomères existant réellement correspond bien à celui que permet de prévoir la forme tétraédrique de l'atome de carbone et de ses valences. La notion du carbone asymétrique implique, au contraire, que tout composé renfermant un groupement $\text{C R}_1 \text{R}_2 \text{R}_3$, renferme un élément dissymétrique et que par conséquent il devra posséder le pouvoir rotatoire, et *vice versa*.

Ces deux ordres de vérifications ont fait l'objet d'un très grand nombre de travaux, dont une grande partie est due aux deux fondateurs de la stéréochimie moderne.

La théorie fondamentale de M. van't Hoff, en particulier, a été répandue et développée en Allemagne par M. F. Herrmann qui a élargi la notion du tétraèdre en envisageant le cas où les groupements $R_1 R_2 R_3$ n'occupant pas des positions fixes, seraient animés de mouvements vibratoires ou giratoires autour de positions moyennes.

M. Herrmann a étendu également la notion du tétraèdre à des composés renfermant un nombre croissant de carbones asymétriques, de façon à établir le nombre possible des isomères. Il a appliqué cette même notion aux composés éthyléniques et acétyléniques, et enfin il a discuté en détail la variation de forme que pouvait subir le tétraèdre primitif lorsque les groupements R sont différents les uns des autres. Toutes ces questions, il faut bien le dire, avaient déjà été envisagées, quoique d'une façon moins explicite, dans le premier mémoire de M. van't Hoff.

Les idées de MM. Le Bel et van't Hoff se sont dès lors répandues avec une extrême rapidité dans le monde scientifique, en particulier en Allemagne, si bien qu'en 1877, M. Wislicenus proposait déjà de les étendre à l'azote. Toutefois, pendant les dix années qui ont suivi l'établissement des principes fondamentaux de la stéréochimie, il semble qu'on se soit occupé bien moins de soumettre ces principes à des vérifications expérimentales, qu'à les développer au point de vue théorique. On s'est tourné par exemple du côté de la forme des atomes, de la direction des valences, etc., dans l'espérance de connaître plus à fond la nature de l'affinité chimique (1).

C'est toutefois pendant cette période qu'on a commencé à appliquer la notion du carbone tétraédrique à l'acide fumarique et à l'acide maléique (2). On sait que jusqu'alors l'isomérisie de ces deux acides avait été attribuée à une différence de position de la liaison éthylénique.

Peut-être la lenteur relative du développement de la stéréochimie pendant ces dix ans est-elle due au respect profond que les adeptes de van't Hoff proféraient pour leur idole, le *tétraèdre régulier*. Malgré les restrictions prudentes de M. Le Bel, restrictions sur lesquelles ce savant a insisté surtout plus

(1) Lossen. *Ann. Chem.*, t. 204, p. 265; van't Hoff, *Ansichten über die organische Chemie*, 1881.

(2) Le Bel. *Bull. Soc. chim.* (2), t. 37, p. 300; van't Hoff, *loc. cit.*

tard, on en était arrivé un peu généralement dans le public scientifique à considérer non plus le groupement CR_4 , mais même l'atome de carbone lui-même avec ses valences, comme constituant un tétraèdre solide et absolument régulier.

Le premier coup de boutoir contre ce mouiment superbe mais un peu fictif, a été donné par M. Von Baeyer (1) en 1885, dans sa *Théorie des tensions*. En effet, après avoir résumé en quatre ou cinq théorèmes les principes fondamentaux sur lesquels s'appuie la notion du carbone tétraédrique, M. von Baeyer ajoute un petit lemme, dans lequel il remarque que les directions des valences du carbone peuvent subir une déviation. Le tétraèdre peut donc n'être plus régulier. Cette conclusion, qui paraît aujourd'hui toute naturelle, était alors un pas hardi, car elle semblait en quelque sorte déflorer l'idée primitive si belle dans sa simplicité.

Ces déviations, d'après M. Baeyer, ont pour conséquence une tension interne, et cette tension croît proportionnellement à une fonction de la déviation; de là à expliquer rationnellement l'instabilité des dérivés acétyléniques et polyacétyléniques dans lesquels cette déviation se multiplie, il n'y avait qu'un pas. Les chaînes fermées ont été soumises immédiatement après à la même série de raisonnements.

Nous ne citerons qu'en passant les spéculations de M. Wunderlich qui ne sont en somme qu'une forme nouvelle donnée aux conceptions fondamentales de Le Bel et van't Hoff et qui n'ont certainement pas aidé beaucoup au développement de la stéréochimie.

Après la première atteinte portée par M. Baeyer à l'idée fondamentale, en voici maintenant une seconde plus audacieuse encore, dirigée par M. J. Wislicenus, dans un mémoire très étendu (2) qui a été, il faut l'avouer, fortement attaqué de divers côtés. Le principe de la liaison mobile démontré expérimentalement par M. Le Bel doit être amendé, en ce sens qu'il peut être vrai en ce qui concerne la non-existence de deux isomères répondant à la formule de $CH^2R - CH^2R$, dans des conditions toujours identiques; mais que dans des conditions très différentes, ces deux isomères pourraient se rencontrer, l'exis-

(1) *D. Chem. G.*, t. 18, p. 2277.

(2) *Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen*, etc., Leipzig, 1887.

tence du second ne pouvant toutefois être démontrée que d'une façon indirecte.

On peut peut-être reprocher à M. Wislicenus d'avoir exposé ses idées sur ce sujet d'une façon trop absolue, mais il est certain qu'après une légère modification d'interprétation, on peut les appliquer à un grand nombre de réactions chimiques qui paraissent singulières au premier abord. Quoi qu'il en soit, nous sommes redevables à M. Wislicenus d'une extension et d'un développement considérable de la notion du carbone tétraédrique en ce qui concerne l'application de cette dernière aux dérivés non saturés, aux chaînes fermées et à une série de réactions.

Grâce à ce mémoire de M. Wislicenus et aux discussions nombreuses qu'il a suscitées, l'impulsion était donnée, et par tout on s'est ingénié à vérifier et à développer les principes posés par ce savant.

Il ne faudrait pas croire que pendant ce temps-là, la question du carbone asymétrique fût restée stationnaire, mais elle avait rencontré un accueil plutôt froid.

Retournons de treize ans en arrière et voyons de quelle façon a été développée l'idée fondamentale de M. Le Bel, à savoir que le groupement $C R R_1 R_2 R_3$ présentait en lui-même un genre particulier de dissymétrie dont la conséquence était l'activité optique.

Partant de ce point, on pouvait poser immédiatement le principe suivant :

Chaque corps doué du pouvoir rotatoire moléculaire possède un carbone asymétrique et *vice versa*.

D'où subdivision immédiate des composés organiques en deux classes, les uns ne possédant pas de carbone asymétrique, les autres en possédant un ou plusieurs. De là, deux séries d'expériences : les premières ayant pour but de démontrer l'impossibilité de rendre actif, par un procédé quelconque, un corps appartenant au premier groupe ; les secondes ayant pour objet de prouver qu'un corps quelconque ayant un carbone asymétrique est toujours susceptible de posséder le pouvoir rotatoire.

Malgré quelques exceptions apparentes dont la valeur a d'ailleurs disparu actuellement, le premier point a présenté une vérification facile.

La seconde vérification a rencontré au premier abord des

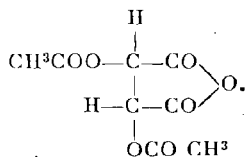
obstacles plus importants, en ce qui concerne d'une part le dédoublement des racémiques, et d'autre part la question des inactifs indédoubleables. Il a fallu avant tout démolir l'ancienne théorie de Pasteur d'après laquelle l'activité optique était absolument dépendante de l'influence d'organismes animaux ou végétaux. Il a suffi pour cela de dédoubler les acides glycérique, lactique, malique, etc., préparés synthétiquement.

Il fallait montrer ensuite que lorsque par une réaction chimique on passe d'un corps renfermant un carbone $C R^2 R' R''$ à un corps renfermant un carbone $C R R' R'' R'''$, le corps obtenu est inactif, mais susceptible d'être dédoublé en deux inverses (Démonstration par le calcul des probabilités).

Il fallait vérifier également la réciproque, à savoir que lorsqu'on rend, par une réaction chimique, symétrique un carbone primitivement asymétrique, l'activité ne peut plus exister.

C'est ce qu'ont fait MM. Le Bel et van't Hoff, en même temps qu'ils ont élucidé la configuration des racémiques et des indédoubleables.

Restait à résoudre la question de la dissymétrie dans les composés éthyléniques et dans les chaînes fermées. Ici, il ne peut plus être question de carbone asymétrique, car on peut considérer une chaîne fermée comme analogue au radical $=C=O$ et il est évident que deux des valences du carbone sont saturées par des groupements identiques. Or, on connaît des composés cycliques tels que l'anhydride diacétyltartrique, qui sont fortement actifs :



Il a fallu compléter la condition primitive en admettant que la dissymétrie n'existe que lorsque la molécule est dépourvue de plan de symétrie. Cette nouvelle hypothèse a suscité bien des discussions. On verra plus tard ce qu'elle vaut.

Tous ces développements ainsi que ceux qui précèdent ont été réunis et exposés avec quelques modifications dans une brochure publiée par M. van't Hoff en 1887, sous le nom de : *Dix années dans l'histoire d'une théorie* ; la première édition qui est

malheureusement épuisée aujourd'hui a été suivie d'une deuxième (1894), dans laquelle on a remis à jour les progrès effectués depuis lors par la stéréochimie.

A partir de ce moment, partout on s'est lancé dans cette voie si féconde, dans le but d'appuyer par de nouvelles applications les principes fondamentaux, ou de perfectionner la théorie de base et de l'étendre à d'autres éléments.

Les mémoires de stéréochimie deviennent si nombreux qu'il serait impossible de les citer tous ; nous ne mentionnerons que les principaux, ceux qui correspondent réellement à des pas en avant, nous réservant d'ailleurs d'y revenir dans les chapitres suivants de ce fascicule.

L'essai tenté par Willgerodt en 1888 (1), d'étendre les isoméries éthyléniques au cas des dérivés azotés, n'a pas eu grand résultat.

Par contre, l'application du tétraèdre au noyau benzénique (Bacyer, 1888, *Ann. Chem.*, t. 245, p. 103) et à l'étude des isoméries des acides hydrophthaliques, constitue l'une des preuves les plus éclatantes de la valeur de la conception du tétraèdre.

Non moins remarquables sont les travaux plus récents de M. E. Fischer sur les sucres, travaux dans lesquels ce savant s'est appuyé sur les notions stéréochimiques pour déterminer le nombre et la configuration des aldoses et de leurs dérivés.

Tous les raisonnements émis par cet auteur sont basés sur le principe du carbone asymétrique, en somme sur une loi purement qualitative.

M. Guye a cherché, en se basant sur des considérations mécaniques, à arriver à une formule quantitative, c'est-à-dire à déterminer les lois qui régissent le sens et la grandeur du pouvoir rotatoire. La loi du Produit d'asymétrie, basée sur la considération du centre de gravité, a subi depuis de nombreuses objections ; elle a d'ailleurs été modifiée par son auteur et a rendu de grands services.

Pour en finir avec l'histoire de la stéréochimie du carbone, nous mentionnerons trois séries de mémoires qui ne rentrent pas tout à fait dans le même cadre : ceux de Werner au sujet de l'isomérisation, ceux de Bischoff sur la théorie des collisions, et ceux de V. Meyer sur l'éthérification.

(1) *J. pr. chem.* (2), t. 37, p. 450.

Pour terminer ce court historique, il nous reste à dire quelques mots de l'azote.

Les premières isoméries des dérivés azotés ont été découvertes assez anciennement par M. Goldschmidt, mais elles ont été attribuées pendant longtemps à des phénomènes de tautomérisie. Ce n'est que grâce aux efforts de MM. Hantzsch et Werner qu'on est arrivé à homologuer les isoméries des oximes à celles des dérivés éthyléniques ; ces auteurs ont cherché également à adapter la même théorie aux diazoïques mais avec un succès moins certain.

D'autre part, M. Le Bel a montré que certaines bases ammoniacales étaient douées de pouvoir rotatoire et d'isomérisie physique, et qu'on pouvait concevoir un azote asymétrique aussi bien qu'un carbone asymétrique.

Enfin, plus récemment encore, M. Werner a étendu les notions stéréochimiques aux composés du platine et du cobalt.

Telle est, esquissée à grands traits, la marche qu'a suivie la stéréochimie depuis son origine jusqu'à l'heure actuelle. Il nous a paru utile de nous étendre quelque peu sur ce côté historique de la question, car nous pourrions nous dispenser d'y revenir pour suivre maintenant un ordre plus rationnel, rattachant à chaque notion les développements et les restrictions qui sont de date beaucoup plus récente que le principe fondamental.

CHAPITRE II

LE CARBONE TÉTRAÉDRIQUE

I. — NOTION DU CARBONE TÉTRAÉDRIQUE. PRINCIPE FONDAMENTAL.

Le schéma le plus simple qui permette de représenter un atome de carbone est un tétraèdre dont le centre est occupé par cet atome, tandis que les valences de celui-ci sont dirigées vers les quatre sommets.

Les seules hypothèses sur lesquelles il soit nécessaire de s'appuyer pour démontrer ce théorème sont les suivantes :

1° *Le carbone est généralement quadrivalent, c'est-à-dire qu'il est susceptible de s'unir à quatre atomes d'hydrogène, de chlore, etc., au plus, les composés ainsi constitués présentant la stabilité maximum.*

2° *Les quatre valences du carbone sont équivalentes ; c'est-à-dire que les liens qui unissent les quatre atomes de chlore, d'hydrogène etc., à l'atome de carbone sont identiquement les mêmes ; en effet, on n'obtient qu'un seul et même composé lorsqu'on remplace l'un quelconque de ces quatre atomes de chlore ou d'hydrogène par un autre élément ou par un groupement plus complexe.*

3° *La molécule qui constitue le groupement CR^4 est dans un état d'équilibre stable, et non pas dans un état chaotique, c'est-à-dire que deux groupements ou deux atomes rattachés à l'atome de carbone ne peuvent échanger librement leurs positions respectives, sans l'intervention d'une force extérieure. Si cette stabilité n'était pas, il est évident qu'un corps répondant à la formule $CR^1R^2R^3R^4$ n'existerait que sous une seule*

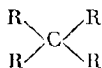
modification qui serait constituée par un mélange d'isomères en nombre infini. Or un pareil composé est toujours susceptible d'exister sous deux formes douées de propriétés différentes.

Ces trois principes sont rigoureusement vérifiés par l'expérience ; on peut donc les adopter sans restriction à l'heure actuelle.

On remarquera qu'ils n'impliquent aucune idée étrangère à la théorie atomique, et qu'ils ne renferment aucune hypothèse sur la nature de la valence.

Ceci posé, voyons quels sont les schémas susceptibles de répondre aux *desiderata* exprimés implicitement par les principes énoncés plus haut : quadrivalence de carbone, équivalence des quatre affinités, stabilité interne.

Parmi les formules planes représentant le groupement CR^4 , seule, la suivante répond aux conditions voulues :



Les atomes ou groupements R sont situés dans un même plan, sur un cercle dont l'atome de carbone occupe le centre, et aux extrémités de deux diamètres formant un angle quelconque.

Or, quel que soit cet angle, la formule ci-dessus n'est pas satisfaisante.

Supposons qu'on remplace un, puis deux groupements R par des radicaux différents R', nous allons obtenir deux formules absolument distinctes suivant que nous opérerons la deuxième substitution à une place ou à l'autre :



Il devrait donc y avoir, si l'on admet le troisième principe, deux isomères répondant à la formule $CR^2(R')^2$; or, tous les essais qui ont été effectués dans le but de découvrir une pareille isomérisie ont échoué.

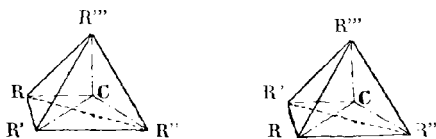
Il est donc impossible de représenter le groupement CR^4 par une formule plane.

On voit de suite que le seul schéma satisfaisant aux conditions énoncées ci-dessus est un *tétraèdre régulier* dont le centre serait occupé par l'atome de carbone, et les sommets par les groupements R.

Un examen même superficiel permettra à chacun de se convaincre que ce schéma ne donne lieu à aucune isomérisie des corps répondant aux formules $C R^2 (R')^2$ ou $C R^2 R' R''$.

Remarquons de suite que la forme régulière du tétraèdre ne se conservera pas nécessairement dès qu'on aura remplacé un ou plusieurs groupements R par un ou plusieurs groupements différents, sans que pour cela le principe de l'équivalence soit en défaut; en effet, l'expérience montre qu'il n'est plus également facile de remplacer R, R' ou R'' par un quatrième groupement R''' ; dès lors, la position de ces groupements R, R' et R'' n'est plus nécessairement équivalente. Ce n'est pas l'équivalence des affinités du carbone qui a disparu, c'est la résultante des affinités du carbone et des autres groupements qui s'est modifiée.

Le schéma figuré ci-dessus doit remplir une seconde condi-



tion, et il la remplit effectivement : celle de prévoir l'existence de deux isomères répondant à la formule $C R R' R'' R'''$.

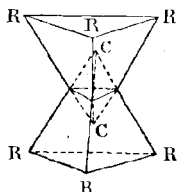
On voit de suite qu'il est impossible de superposer les deux schémas précédents sans être obligé de faire permuter deux des groupements, c'est-à-dire sans contrevvenir au principe de la stabilité. On se rendra compte de même qu'aucune autre configuration différente n'est possible.

Le schéma tétraédrique remplit donc toutes les conditions requises par l'expérience, et il doit être admis actuellement comme le mode de représentation le plus approché de la configuration de la molécule CR^4 ou plus généralement de la molécule $C R R' R'' R'''$.

II. — CHAINES OUVERTES. PRINCIPE DE LA LIAISON MOBILE POSITION AVANTAGÉE

Si l'on applique la notion du tétraèdre aux chaînes constituées par plusieurs atomes de carbone, on se trouve de suite en présence d'une difficulté qui ne peut être résolue que par l'introduction d'une nouvelle hypothèse.

Prenons le cas le plus simple, celui d'un composé $\text{CR}^3.\text{CR}^3$. L'application des principes énoncés précédemment nous conduira au schéma suivant : c'est-à-dire à un assemblage de deux tétraèdres ou plutôt de deux pyramides à base de triangle équilatéral qui se pénètrent suivant la direction de leur hauteur. A priori, rien n'indique que ce schéma doive être préféré à un schéma différent, dans lequel, par exemple, le tétraèdre inférieur a effectué une rotation de 180° autour de sa hauteur. On pourrait aussi bien admettre une position intermédiaire entre les deux précédentes.



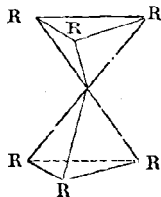
Or l'expérience a montré qu'il n'existe qu'un seul composé répondant à la formule $\text{CR}^3.\text{CR}^3$, de même qu'il n'existe, tout au moins dans les conditions ordinaires de température et de pression, qu'un seul corps qui possède la formule $\text{CR}^2\text{R}.\text{CR}^2\text{R}$. De là deux conclusions seulement peuvent être tirées : l'une, la moins vraisemblable, est que chaque corps $\text{CR}^2\text{R}.\text{CR}^2\text{R}$ une fois formé, possède une configuration bien déterminée, correspondant à une position fixe des deux tétraèdres l'un par rapport à l'autre ; l'autre, la plus logique consiste à admettre que les deux tétraèdres peuvent tourner librement autour de l'axe commun, et qu'en chaque instant, en raison de la symétrie parfaite, un même nombre de molécules occupera chacune des positions qu'on pourra obtenir en faisant tourner plus ou moins l'un des tétraèdres par rapport à l'autre.

Nous verrons plus loin que ces hypothèses impliquent toutes deux la rotation possible des deux tétraèdres, soit que cette rotation s'effectue d'une façon continue, soit qu'elle ait lieu seulement lorsque les conditions de pression, de température, etc., se modifient. Aussi admettons-nous de préférence que deux atomes de carbone simplement liés peuvent être représentés par un système de deux tétraèdres se pénétrant par un sommet,

et susceptibles de tourner librement autour de l'axe commun.

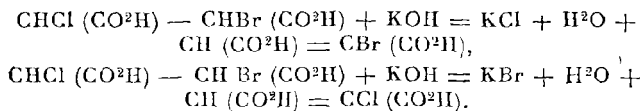
C'est là le *Principe de la Liaison mobile* qui a été posé pour la première fois par M. Le Bel.

Remarque. — Le schéma ci-dessus est, on le voit, un peu compliqué pour pouvoir être employé couramment. On le remplace habituellement par celui ci-contre qui a l'avantage d'être beaucoup plus simple, mais qui, par malheur, présente le grave défaut d'être inexact. Le point de jonction des deux tétraèdres ne coïncide pas avec l'extrémité des valences des atomes de carbone, comme on pourrait le croire à première vue.



Envisageons maintenant le cas d'un composé répondant à la formule $CR^2R'.CR^2R'$. L'expérience nous dit, ici encore, que le principe de la liaison mobile doit être vrai, car il n'a jamais été trouvé d'isomères répondant à une même formule $CR^2R'.CR^2R'$; tout au moins, s'il existe différentes positions d'équilibre correspondant par exemple à des positions déterminées des tétraèdres l'un par rapport à l'autre, ces positions d'équilibre sont trop peu stables pour donner naissance à des isomères définis.

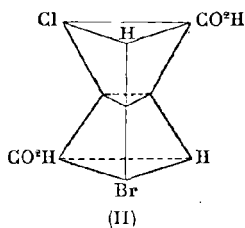
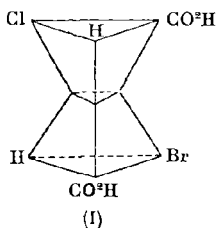
Prenons maintenant le composé $CRR'R''.CRR'R''$ dont on ne connaît aucun isomère possédant des propriétés chimiques différentes, et, pour fixer les idées, représentons les radicaux R, R', R'' par des groupements Cl, Br, CO^2H , soit le composé $CHCl(CO^2H) - CHBr(CO^2H)$; traitons-le par la potasse (1 molécule). Celle-ci va enlever une molécule d'hydracide en donnant naissance à un composé non saturé. Or cette réaction peut s'effectuer et s'effectue en réalité des deux façons suivantes :



Quelles sont les conditions qui vont influencer sur la proportion relative dans laquelle ces deux réactions auront lieu ? L'expé-

rience apprend que dans pareil cas (formation des acides fumarique ou maléique à partir des acides bromo-succiniques, etc.), la température joue un rôle prépondérant, toutes choses égales d'ailleurs.

Il est évident que lors de la formation de la double liaison, les sommets des tétraèdres qui portent respectivement les atomes de chlore ou de brome et d'hydrogène devant s'éliminer, il est évident, disons-nous, que ces sommets doivent se trouver aussi près que possible l'un de l'autre ; si donc à une température déterminée c'est la première réaction qui s'effectue de préférence, on aura le droit d'en conclure que dans la majorité des molécules, à cet instant précis, les deux tétraèdres se trouvent dans la position figurée en I, ou du moins dans une position très voisine. Si c'est la réaction inverse qui se produit, on admettra avec autant de raison que la majorité des molécules possèdent la configuration II :



Il en résulte donc que, bien que deux tétraèdres simplement liés puissent tourner librement autour de leur axe commun, il peut exister des positions relatives présentant, dans des conditions déterminées, une stabilité maximum par rapport aux positions voisines. C'est ce qu'on a appelé les *positions favorisées* ou *avantagées*.

On remarquera que cette nouvelle notion n'est nullement une restriction du principe de la liaison mobile, comme l'ont dit certains auteurs qui ont considéré la position favorisée comme une position fixe de la molécule et non pas comme une sorte d'équilibre dynamique. Or ces positions favorisées varient suivant les conditions de température et de pression ; il faut donc admettre de toute façon que la rotation des deux tétraèdres l'un sur l'autre est possible. Ce qui fait que nous garderons de préférence la seconde des deux hypothèses

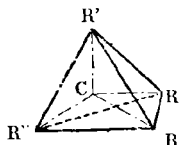
que nous avons émises précédemment pour expliquer la non-existence d'isomères de la formule CR^3R' . CR^2R'' .

Nous dirons donc que la position favorisée est *la position relative des deux tétraèdres dans laquelle se trouvent la majeure partie des molécules en un instant déterminé, et dans des conditions déterminées.*

Nous verrons plus tard quelles sont les applications que M. Wislicenus a faites de cette notion au cas de la formation des acides maléique et fumarique à partir des acides bromosucciniques.

On n'éprouvera aucune difficulté à étendre ce qui précède au cas d'une chaîne composée de plusieurs atomes de carbone simplement liés. Les tétraèdres seront joints respectivement par leurs sommets, et jouiront d'une mobilité relative autour de leurs axes communs, de telle sorte que la configuration des chaînes pourra être extrêmement variée, même si les groupements rattachés aux atomes de carbone sont identiques. Il pourra y avoir, bien entendu, un nombre variable de positions avantageées qui dépendront pour une même température de la nature de ces groupements.

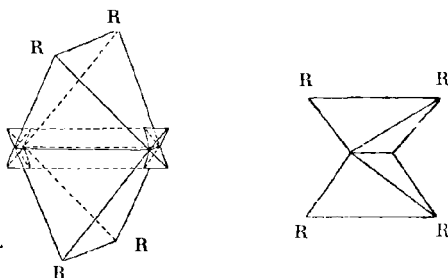
Pas un des raisonnements qui précèdent n'implique la régularité du schéma tétraédrique. La seule limite qu'on doive fixer aux déformations du tétraèdre est celle qui résulte du principe de la stabilité moléculaire. Pratiquement, il suffit que ces déformations n'aient pas pour résultat de déplacer un groupement R de façon à le faire passer de l'autre côté d'un plan comprenant l'atome de carbone et l'arête $R'R''$ par exemple, ce qui reviendrait en somme à une permutation des groupements R et R' ou R et R'' .



S'il est fort probable que la molécule du méthane CH^4 ou du tétra-chlorure de carbone possède la forme d'un tétraèdre absolument régulier, il est tout aussi probable qu'une molécule du type CR^3R' , ou $CR^3(R')^3$ ne possède plus cette forme. Mais comme il est impossible, soit de déterminer cette nouvelle forme, soit de montrer qu'elle n'est plus régulière, il faudra, jusqu'à nouvel ordre, faire abstraction de la forme géométrique du tétraèdre dans tous les raisonnements que nous aurons à tenir.

III. — DOUBLE LIAISON ET TRIPLE LIAISON ISOMÉRIE ÉTHYLÉNIQUE

La molécule des composés éthyléniques renfermant une double liaison entre deux atomes de carbone, il faudra que les tétraèdres qui la représentent soient soudés par l'intermédiaire de deux sommets; c'est ce que l'on représente habituellement par les schémas suivants :



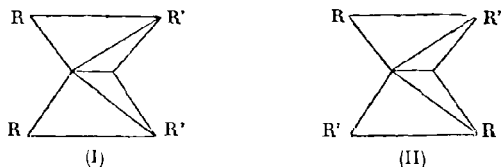
A priori, il est impossible de savoir si les valences qui se saturerent mutuellement conservent ou non leur direction primitive. Leur résultante serait évidemment dirigée suivant la droite qui joint les deux atomes de carbone. Si l'on considère la liaison éthylénique comme un cas particulier des chaînes fermées, on est conduit à admettre que les directions primitives des quatre valences sont déviées; néanmoins, cette déviation ne peut être telle que les forces qui relient les deux atomes de carbone se confondent en sens et en direction, car alors leurs intensités s'ajouteraient algébriquement et la double liaison devrait être plus stable que la liaison simple, ce qui n'est pas le cas.

De plus, si les directions se confondaient, on devrait pouvoir appliquer le principe de la liaison mobile aux composés éthyléniques; or l'expérience a montré qu'il existe deux isomères doués de propriétés chimiques bien distinctes, et répondant tous deux à la formule $CRR' = CRR'$.

Il faut donc admettre que l'ensemble de deux tétraèdres soudés par deux sommets constitue un système rigide, dans lequel l'un des tétraèdres ne peut tourner par rapport à l'autre

sans l'intervention d'une force étrangère, et dans lequel les valences ont été déviées plus ou moins de leur direction primitive.

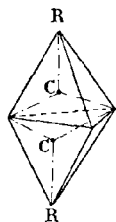
Il résulte de là que tous les composés éthyléniques répondant à la formule $CRR' = CRR'$, ou plus généralement $CRR' = CR''R'''$, peuvent exister sous deux formes absolument distinctes, qui diffèrent par leurs propriétés physiques et chimiques :



On a donné le nom d'*isomère anti* au composé dans lequel les groupes identiques ou analogues se trouvent vis-à-vis l'un de l'autre (fig. I), et d'*isomère para* à celui dans lequel ces groupes sont aux deux extrémités opposées (fig. II).

Si, par suite d'une substitution, on rend identiques les deux groupements rattachés à l'un des tétraèdres, toute isomérisation disparaîtra, car les deux schémas deviennent absolument semblables. C'est en effet ce que montre l'expérience.

Dans les *composés acétyléniques*, les deux carbones sont rattachés par une *triple liaison*, c'est-à-dire que les tétraèdres se pénétreront respectivement par trois sommets, soit selon une face :

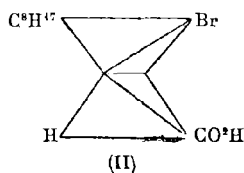
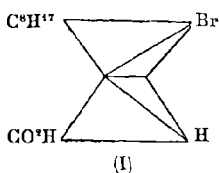


Encore ici, bien que nous ne sachions rien de certain sur la direction des valences, il est plus que probable que celles-ci sont déviées plus ou moins, sans cependant qu'elles se confondent en sens et en direction.

On voit de prime abord qu'il ne peut exister aucune isomérisation dans le cas des dérivés acétyléniques du type $R.C \equiv C.R'$. Un pareil corps ne peut en effet pas être représenté par un schéma différent de celui qui est figuré ci-dessus. L'expérience démontre qu'il en est bien ainsi.

Nous avons dit plus haut que le passage d'un composé saturé à un composé non saturé permet de déterminer dans certaines limites la position avantageuse du premier.

De même, on peut se rendre compte d'une façon précise de la configuration d'un dérivé éthylénique en le transformant en un composé acétylénique. Prenons comme exemple et pour fixer les idées les deux isomères géométriques répondant à la formule $C^8H^{17}CBr. = CH. C^7H^{14}CO^2H$, l'*acide bromoléique* et l'*acide bromélaïdique*; ces deux acides vont être représentés respectivement par les schémas suivants :



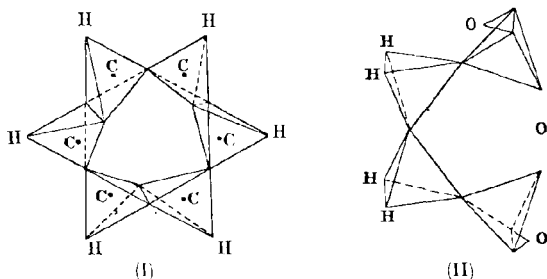
Traisons ces deux composés par la potasse ; il est évident que seul le premier de ces isomères est susceptible de se transformer en un acide acétylénique sans qu'il y ait permutation des groupements et violation du principe de la stabilité interne : le second devra être soumis à une action plus violente si l'on veut lui faire subir la même transformation. Or l'expérience montre en effet que l'acide bromélaïdique se transforme déjà partiellement en acide stéaroléique sous l'influence de la potasse alcoolique froide, tandis que l'acide bromoléique doit être chauffé avec ce réactif à 160° et pendant longtemps si l'on veut arriver au même résultat. L'acide bromélaïdique doit donc être représenté par le schéma I, et son isomère par le schéma II.

Nous verrons plus loin qu'il existe un autre procédé permettant de déterminer la configuration des dérivés éthyléniques.

IV. — CHAINES FERMÉES. THÉORIE DES TENSIONS

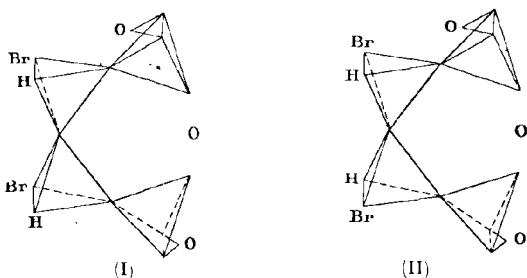
La représentation d'une chaîne fermée, saturée ou non saturée, au moyen des tétraèdres, n'offre aucune difficulté, que cette chaîne soit composée exclusivement d'atomes de carbone ou qu'elle comprenne des atomes différents (oxygène, soufre, azote, etc.).

Voici par exemple les configurations qu'on a proposées pour le benzène et pour l'anhydride succinique :



Les seuls points sur lesquels il soit nécessaire d'insister ici sont d'une part les isoméries, et de l'autre la question des tensions internes, c'est-à-dire de la déviation des directions primitives des valences.

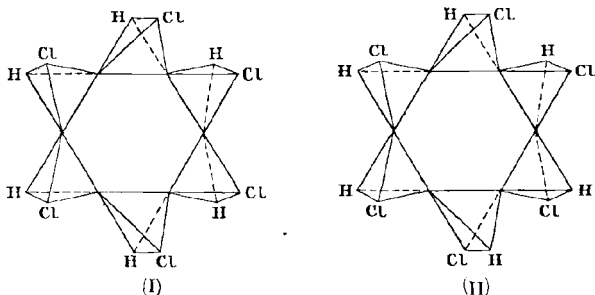
Isoméries. — Le cas des chaînes fermées saturées peut être ramené à celui des dérivés éthyléniques. Prenons par exemple l'anhydride succinique (II) et remplaçons dans chaque carbone médian un atome d'hydrogène par un atome de brome ; il est évident que, suivant la place où se fera la substitution, on obtiendra deux schémas absolument différents, auxquels devront correspondre deux isomères doués de propriétés chimiques distinctes :



Dans le cas particulier des anhydrides et des lactones, les vérifications expérimentales sont rares. On a bien signalé l'existence de deux anhydrides diméthylsucciniques isomériques, mais la configuration de ces corps est assez mal déterminée.

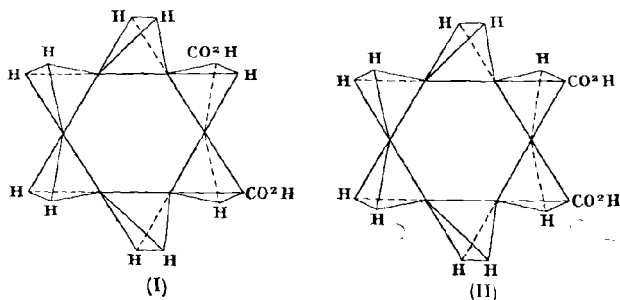
Il n'en est pas de même dans le cas des chaînes fermées constituées uniquement par des atomes de carbone. Nous citerons à ce sujet deux exemples; celui des hexachlorures de benzène et celui des acides hexahydrophthaliques.

On sait que la fixation de six atomes de chlore sur le benzène donne naissance à deux hexachlorures isomériques différant par leur point de fusion, leur solubilité, leur stabilité, etc. Il suffit d'un peu d'attention pour se rendre compte que cette fixation de chlore ne peut se faire que de deux façons seulement : ou bien les doubles liaisons s'ouvriront du même côté du plan renfermant les six atomes d'hydrogène, ou bien l'une d'elles s'ouvrira d'un côté et les deux autres de l'autre, de façon à donner lieu aux deux schémas suivants :



Encore ici l'expérience vient confirmer la conséquence de la notion du carbone tétraédrique.

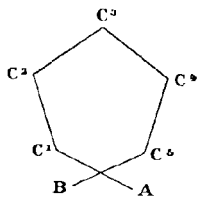
Il en est de même pour les *acides hexahydrophthaliques*. M. Beyer a montré en effet qu'il existe deux acides hexahydroorthophthaliques $C^6H^{10}(CO^2H)^2$ représentés par les schémas suivants :



Il n'est d'autre part pas plus possible de trouver un schéma susceptible de représenter un troisième isomère, qu'il ne l'a été de préparer ce troisième isomère par un procédé quelconque.

Lorsque les chaînes fermées renferment des liaisons éthyléniques, il n'est guère possible *a priori* de prévoir le nombre des isoméries possibles. Cela dépendra évidemment du nombre de liaisons simples qui s'y trouvent simultanément. Dans le cas du benzène ou de ses dérivés substitués, il n'y a à première vue pas d'isométrie géométrique possible, si l'on admet qu'en raison de la symétrie parfaite tous les atomes d'hydrogène se trouvent dans un même plan. C'est d'ailleurs ce qu'indique l'expérience. Il n'est pas nécessaire pour cela de supposer l'anneau benzénique doué d'une rigidité parfaite, pas plus que les chaînes saturées; en général les tétraèdres peuvent jouir d'une mobilité relative et prendre des positions variables d'un côté ou de l'autre du plan de symétrie primitif, pourvu que ces positions ne soient pas assez stables pour donner naissance à des isomères géométriques.

Tensions. — Reste à envisager la question des *déviations internes*. Choisissons encore un exemple pour fixer les idées et envisageons plus particulièrement la série des homologues supérieurs du triméthylène. Admettons pour un instant que les



carbones qui constituent la chaîne puissent être considérés comme des tétraèdres absolument réguliers, et représentons par la ligne polygonale A.C¹.C².C³.C⁴.C⁵.B la position des axes reliant les atomes de carbone supposés maintenus dans un même plan.

On voit de suite que la chaîne ne se fermera pas exactement; que c'est dans le cas du pentaméthylène que la fermeture parfaite est la plus approchée, et que, à partir du terme en C⁵, il faudra, dans un sens comme dans l'autre, que les axes (c'est-à-dire les directions des valences) subissent une déviation vers l'intérieur ou vers l'extérieur, si l'on veut obtenir une chaîne fermée en C⁴, C⁵ ou C⁶. Cette déviation aura pour conséquence, d'après M. Baeyer, une tension plus ou moins grande de la chaîne, et par suite une stabilité plus ou moins grande des composés correspondants.

Le raisonnement qui précède pêche, on le voit de suite,

par son point de départ, car rien ne démontre que, dans une chaîne fermée, la direction primitive des valences qui unissent les atomes de carbone soit conservée. On ne trouve plus nécessairement en présence d'un tétraèdre régulier comme dans le cas du méthane et il est possible que l'état d'équilibre de la chaîne corresponde à une certaine déviation. Toutefois, on a le droit d'admettre qu'en raison de la similitude parfaite des chaînes polyméthyléniques, il n'existe qu'une position dans laquelle les déviations correspondent à un état d'équilibre, c'est-à-dire à l'absence de tension. Par conséquent, l'un des carbures polyméthyléniques doit être plus stable que les autres, et ceux-ci doivent forcément être affectés d'une tension plus ou moins forte.

C'est en effet ce qui a lieu. L'anneau en C^5 présente le maximum de stabilité. On peut donc admettre que dans le tétraméthylène, le triméthylène et l'hexaméthylène, les directions des valences sont déviées, et que la tension interne augmente proportionnellement à une certaine fonction de cette déviation.

Passons maintenant à la liaison éthylénique. Ici, la déviation est évidemment plus forte que dans le triméthylène et ses homologues. La stabilité doit être encore moindre que dans ces derniers, ce qui est tout à fait conforme aux données de l'expérience. On sait en effet que l'éthylène fixe directement les hydracides, l'iode, le brome, etc. ; le triméthylène s'unit encore au brome à froid, mais non pas à l'iode ni à l'acide bromhydrique. Les chaînes tétraméthyléniques et hexaméthyléniques sont extrêmement difficiles à ouvrir ; enfin, le pentaméthylène résiste encore mieux.

Quant à la liaison acétylénique dans laquelle trois valences sont déviées de leur direction primitive, il suffit de rappeler l'instabilité et les propriétés explosives des dérivés acétyléniques et polyacétyléniques pour montrer qu'ici encore les conséquences de la notion du tétraèdre sont bien justifiées par les faits.

On remarquera que, dans le cas des anneaux polyméthyléniques, le maximum de stabilité prévu par l'expérience coïncide sensiblement avec le maximum réel. Ceci montre que les tétraèdres conservent à peu près leur forme régulière dans le cas du pentaméthylène et, plus généralement, dans celui des carbures saturés en $C^n H^{2n}$.

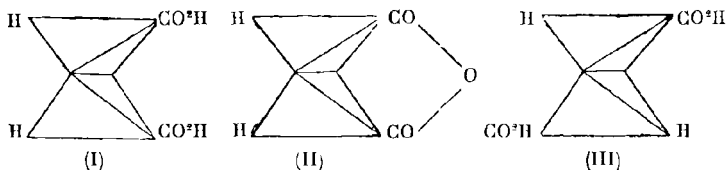
Il est bien entendu, que si l'on altère cette forme primitive

par des substitutions, les conditions changeant, la stabilité pourra varier simultanément. C'est ce qui a lieu en particulier dans le cas des anhydrides des acides bibasiques.

Prenons en effet la série des anhydrides d'acides bibasiques depuis le terme en C^2 jusqu'au terme en C^8 ; nous trouvons que la stabilité est nulle jusqu'au terme en C^3 , qu'elle est notable pour le terme en C^4 et qu'elle diminue ensuite; si nous nous reportons au schéma de la page 28, nous voyons que le maximum correspond encore à l'anneau à cinq chaînons.

Substituons maintenant des radicaux phényle à la place de deux atomes d'hydrogène dans la molécule de l'acide succinique. Nous obtenons ainsi un acide diphenylsuccinique symétrique qu'il suffit de chauffer à 183° , c'est-à-dire à sa température de fusion, pour le transformer en son anhydride. L'acide succinique lui-même doit être distillé pour donner naissance à l'anhydride correspondant. On voit par là combien la présence des groupements hétérogènes peut modifier la tension d'une chaîne et par conséquent la forme primitive du tétraèdre.

Les données qui précèdent peuvent, nous l'avons déjà dit, être appliquées à la détermination de la configuration de certains isomères éthyléniques. Prenons, par exemple, l'acide fumarique et l'acide maléique, tous deux répondant à la formule $CO^2H. CH=CH. CO^2H$. Deux schémas différents correspondent à cette formule :



On voit de suite que l'acide représenté par le schéma I pourra donner un anhydride (II) avec plus de facilité que celui qui est représenté par le schéma III, dans lequel l'écartement des carboxyles est beaucoup plus considérable. De fait, l'acide maléique se transforme très facilement en un anhydride, tandis que l'acide fumarique n'en donne pas. Il faut donc assigner au premier la configuration I, et à son isomère la configuration III.

Nous n'avons envisagé jusqu'ici que le cas des anneaux

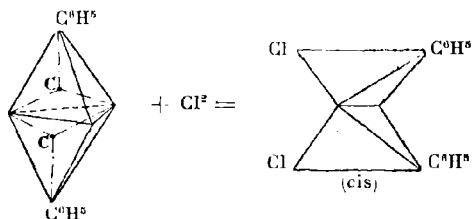
constitués par des carbones simplement liés. Les chaînes benzéniques ne présentent pas plus de difficultés, et un raisonnement analogue à celui que nous avons fait plus haut montrerait qu'il existe un maximum de stabilité correspondant sensiblement au cas du benzène. Toutefois, la question est ici un peu plus complexe, en ce sens que la stabilité de l'anneau ne dépendra pas exclusivement de la déviation des valences qui relie les atomes de carbone. Il faut tenir compte également de la tension qui est due aux liaisons éthyléniques, et ceci permettrait d'expliquer le fait que les dérivés thiophéniques sont plus stables que les dérivés benzéniques correspondants, et que, par suite, le maximum de stabilité réel ne correspond pas tout à fait au maximum prévu par la théorie.

V. — APPLICATIONS DIVERSES DE LA NOTION DU CARBONE TÉTRAÉDRIQUE

Pour terminer ce chapitre, nous allons passer rapidement en revue un certain nombre d'applications que l'on a faites du schéma tétraédrique et des principes qui s'y rattachent.

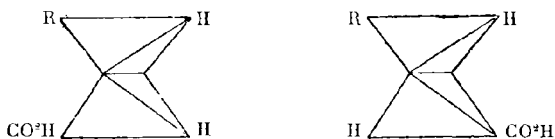
Nous sommes en mesure maintenant d'expliquer l'isomérisie d'une multitude de dérivés éthyléniques ou de composés cycliques.

Ainsi, il existe deux *dichlorures de tolane* $C^6H^5CCl=CCl.C^6H^5$ qu'on obtient simultanément en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur le benzile ou sur le stilbène. L'un fond à 170° , et l'autre à 63° . Le premier prend naissance exclusivement par fixation directe du chlore sur le tolane. C'est donc l'isomère *cis*, ainsi qu'on peut s'en rendre compte en examinant les schémas suivants :

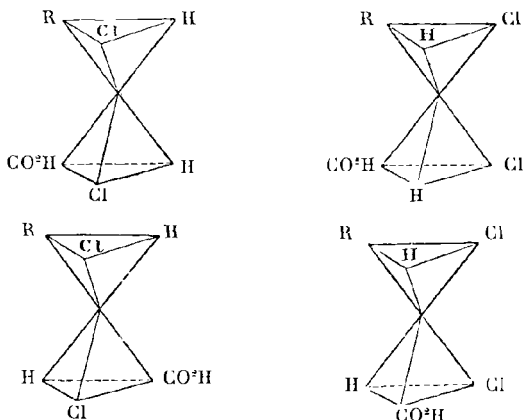


L'isomère fusible à 63° sera par conséquent représenté par la configuration *cis*. *trans*.

Beaucoup plus intéressant est le cas des homologues de l'acide acrylique, $R.CH=CH.CO^2H$ qui offrent d'après M. Wislicenus un exemple frappant de la position avantagée. Tous les acides de cette série, à partir de l'acide crotonique, existent sous deux formes isomériques qu'on peut représenter par les schémas suivants :



Fixons une molécule de chlore sur chacun de ces acides ; nous obtiendrons deux paires de dérivés saturés selon que le chlore se sera fixé d'un côté ou de l'autre du plan qui contient les groupements R, H et CO^2H :

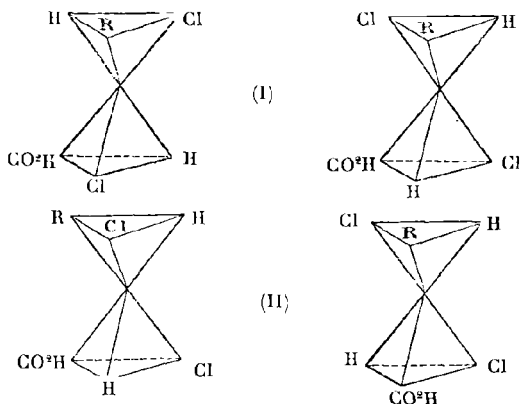


Remarquons en passant que la symétrie absolue des schémas primitifs aura comme conséquence qu'il se formera également de l'un et de l'autre dérivé saturé à partir de l'acide non saturé primitif. Ceci n'a d'ailleurs qu'une importance secondaire dans le cas présent.

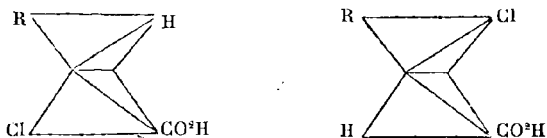
Traitons maintenant isolément ces deux mélanges par un alcali pour enlever une molécule d'hydracide.

D'après M. Wislicenus, les positions avantagées de ces

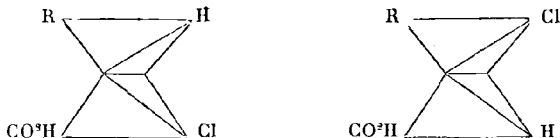
acides chlorés sont celles dans lesquelles le chlore et l'hydrogène se trouvent le plus rapproché, c'est-à-dire :



Enlevons maintenant à chaque composé une molécule d'acide chlorhydrique; nous voyons de suite que dans les dérivés chlorés non saturés qui se formeront à partir des dichlorures I, les groupements R et CO²H se trouveront toujours en position cis. trans., c'est-à-dire que ces dérivés seront représentés par l'un des schémas suivants :



tandis que les dichlorures figurés en II, donneront naissance aux composés :



selon que l'on enlèvera le chlore au carbone inférieur ou au carbone supérieur.

Si l'on fait agir de nouveau respectivement la potasse sur

les corps ainsi obtenus, la deuxième paire de dérivés chlorés donnera naissance très facilement à un acide acétylénique $R.C\equiv C.CO^2H$, tandis que la même réaction s'effectuera beaucoup plus difficilement lorsqu'on soumettra la première paire à un traitement analogue.

C'est ce qui a lieu. L'acide crotonique $CH^3.CH=CH.CO^2H$ fixe le chlore en donnant naissance à un dichlorure (ou à un mélange de dichlorures) $CH^3.CHCl.CHCl.CO^2H$; celui-ci, traité par la potasse, se transformera en un acide chlorocrotonique auquel il sera presque impossible d'enlever une nouvelle molécule d'acide chlorhydrique; cet acide chlorocrotonique doit donc être représenté par l'un des premiers schémas.

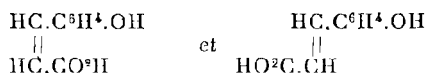
L'acide isocrotonique au contraire, peut, lorsqu'on lui applique le même processus, donner naissance avec la plus grande facilité à l'acide tétrolique, $CH^3.C\equiv C.CO^2H$. Il possède donc la configuration isomérique.

Une vérification se présente ici. On voit que les dérivés chlorés non saturés, résultant de l'enlèvement d'acide chlorhydrique aux dichlorures primitifs, se rattachent par leur configuration à l'isomère de l'acide dont on est parti. En réalité, la réduction ménagée de ces dérivés chlorés donne naissance aux isomères respectifs; l'acide chloré obtenu à partir de l'acide crotonique fournit par réduction de l'acide isocrotonique et *vice versa*.

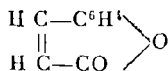
Tout ce qui précède peut être appliqué aux homologues supérieurs, aux acides angélique et tiglique, aux acides oléique et élaïdique, et même aux acides cinnamique et isocinnamique.

Nous citerons encore le cas des acides maléique et fumarique dont la configuration se déduit immédiatement du fait que l'acide maléique est susceptible de donner naissance à un anhydride, et qu'il possède par conséquent la configuration *cis*.

Il en est de même des acides coumarique et isocoumarique,



dont le premier seul se transforme spontanément dans son anhydride, la coumarine :



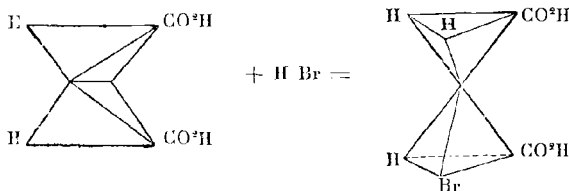
M. Wislicenus a cherché, dans un autre ordre d'idées, à exploiter le principe de la liaison mobile et de la position avantageée pour expliquer certains phénomènes d'isomérisation qui semblent à première vue être en contradiction complète avec le principe de la stabilité interne.

Bien que M. Wislicenus ait peut-être poussé un peu loin l'art d'accommoder les faits aux théories, il est intéressant d'indiquer en quelques mots quelle est l'interprétation donnée par ce savant à des phénomènes qui peuvent d'ailleurs avoir une autre origine.

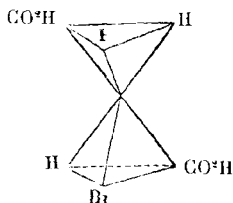
Il s'agit par exemple d'expliquer la transformation de l'acide maléique en acide fumarique et *vice versa*, sous l'influence de certains agents.

Voici d'abord les faits : lorsqu'on chauffe l'acide maléique à 150° avec un acide fort, principalement un hydracide, on le transforme quantitativement en acide fumarique, tandis que les mêmes agents employés dans les mêmes conditions n'ont sensiblement aucune action sur l'acide fumarique. Il est à remarquer qu'une très petite quantité d'hydracide suffit pour transformer une notable proportion d'acide maléique.

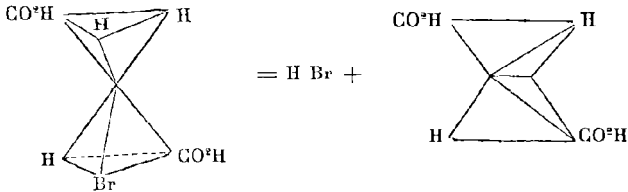
Pour expliquer ce phénomène, M. Wislicenus admet que l'acide maléique commence par fixer une molécule d'hydracide pour donner naissance à un acide monobromosuccinique :



Il suppose ensuite qu'il y a répulsion entre les deux carboxyles, de telle façon que la position favorisée se trouve être la suivante :



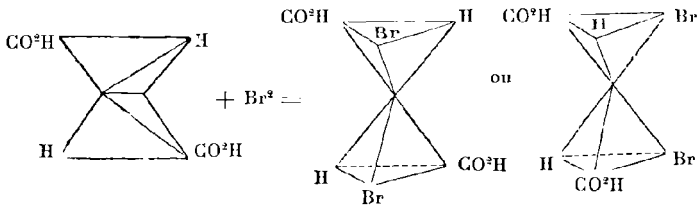
Ce composé perd immédiatement une molécule d'acide bromhydrique, en donnant naissance à de l'acide fumarique :



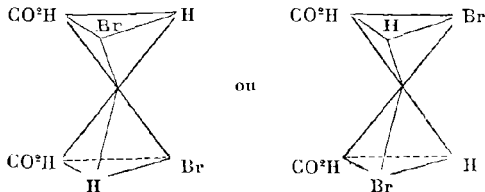
L'acide fumarique ainsi formé peut, il est vrai, fixer lui-même de l'acide bromhydrique, mais le produit d'addition se trouve déjà posséder la configuration avantageuse, et il ne peut perdre de l'acide bromhydrique que de façon à régénérer l'acide fumarique.

Une raison analogue peut être donnée pour interpréter la transformation des éthers maléiques en éthers fumariques sous l'influence d'une trace d'iode.

Par contre, l'acide fumarique fixe le brome en donnant naissance à un acide dibromosuccinique symétrique :

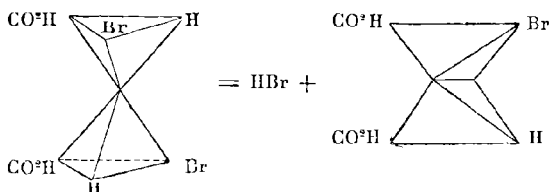


La position avantageuse, dans le cas particulier, serait en raison de l'affinité du brome pour l'hydrogène :



Si l'on enlève maintenant une molécule d'acide brom-

hydrique à cet acide dibromé, on obtient un acide monobromofumarique :

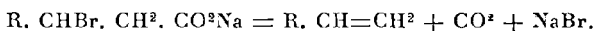


Nous n'avons pas à examiner ici ces interprétations de faits qui d'ailleurs ont été discutés eux-mêmes par divers auteurs. Nous ferons simplement remarquer que nous sommes déjà loin de la définition de la position avantagee que nous avons donnée plus haut, et ces attractions et ces répulsions sont peut-être un peu trop hypothétiques pour qu'on puisse s'appuyer sur elles pour établir un système d'équilibre statique de deux tétraédres dont on ne connaît même pas les formes.

Une dernière objection peut être faite à cette théorie ; c'est cette fixation et cette élimination successives d'hydracide qui s'effectuent dans des conditions absolument identiques. Mais la notion étroite de la valence est si profondément enracinée dans certains esprits, qu'encore aujourd'hui beaucoup préfèrent inventer des phénomènes d'addition compliqués, plutôt que d'admettre qu'un groupement puisse sans transition, passer d'un point d'attache à un autre.

Il reste enfin à mentionner une dernière application de cette notion fondamentale du tétraèdre, application qui est destinée à élucider certaines réactions bizarres en apparence.

On sait que les sels alcalins des acides β chlorés ou β bromés se décomposent avec une facilité assez grande en donnant naissance à de l'anhydride carbonique, à un chlorure ou un bromure alcalin et à un composé non saturé :



Cette réaction avait paru si singulière à M. Fittig, que ce savant avait admis de prime abord que la position de l'atome halogène avait été mal déterminée et que l'on avait affaire à un acide α substitué. La « répulsion » du brome pour le carbo-

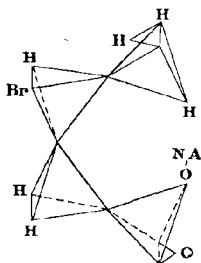
xyle ou son affinité pour le métal alcalin placé dans le voisinage, aurait suffi pour provoquer le départ d'anhydride carbonique et de bromure métallique.

Il a fallu néanmoins se rendre à l'évidence, et chercher une autre explication de cette réaction bizarre.

D'après M. Wislicenus, le phénomène devient absolument naturel si l'on se sert du schéma tétraédrique pour représenter la chaîne carbonée.

Preçons, par exemple, le sel d'un acide bromé, de l'acide bromobutyrique, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}^2 \text{Na}$ et représentons ce sel par les schémas habituels, en admettant que les tétraèdres conservent sensiblement leur forme primitive.

D'après M. Wislicenus, la position favorisée sera celle-ci :



en raison de l'affinité du sodium pour le brome ; un calcul très simple montre que dans ce schéma, l'atome de brome substitué en position β est plus rapproché de l'atome de sodium que s'il se trouvait en position α . L'élimination de bromure de sodium peut donc avoir lieu facilement entre le premier et le troisième tétraèdre.

Il est nécessaire de dire que cette décomposition ne s'effectue bien qu'en solution neutre ou très faiblement alcaline ; la présence d'un acide favorise par contre la formation d'acide crotonique et d'acide méthyllactique, vraisemblablement parce que la position favorisée n'est plus la même.

C'est pour la même raison que l'acide dibromohydrocinnamique chauffé avec une trace de carbonate alcalin, se dédouble en bromostyrolène, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \text{Br}$, en anhydride carbonique et en bromure alcalin.

Nous n'insisterons pas davantage sur ces applications qui sont évidemment très ingénieuses, mais à la base desquelles

on rencontre un nombre trop grand d'hypothèses sur l'attraction et la répulsion des radicaux les uns pour les autres. Quoi qu'il en soit, même en laissant de côté ces dernières applications, il reste suffisamment de preuves de l'utilité du schéma tétraédrique pour qu'on ait le droit d'adopter ce dernier et de le considérer actuellement comme le meilleur moyen de représentation de l'atome de carbone et de ses propriétés.

CHAPITRE III

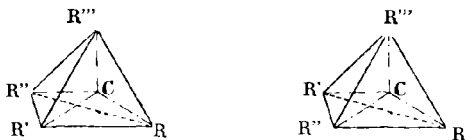
LE CARBONE ASYMÉTRIQUE

I. — NOTION DU CARBONE ASYMÉTRIQUE. PRINCIPES FONDAMENTAUX

Nous avons jusqu'ici fait complètement abstraction de l'ordre dans lequel sont placés les groupements qui saturent les valences de l'atome de carbone. Nous nous sommes bornés à démontrer que chaque fois que la représentation de composés à chaîne carbonée au moyen du tétraèdre conduit à deux schémas différents, il existe en réalité un nombre d'isomères exactement correspondant et vice versa.

Examinons maintenant d'un peu plus près en quoi doit résider cette différence, et surtout quelle en est ce qu'on pourrait appeler la limite inférieure.

Prenons par exemple le cas le plus simple d'un corps répondant à la formule $CR'R''R'''$ et appliquons-lui le schéma tétraédrique. Un instant de réflexion suffira pour montrer que ce corps peut être représenté par les deux figures suivantes :



On ne peut imaginer aucune autre forme différente de celles-ci. Ces deux schémas sont d'autre part bien distincts, car il est impossible de les faire coïncider l'un avec l'autre : ils ne sont *pas superposables*, même si l'on suppose conservée la forme pri-

mitive régulière du tétraèdre. En effet, transportons l'un des schémas vers l'autre, de façon à faire coïncider toutes les arêtes et à amener respectivement les groupements R et R''' sur leurs correspondants. Le radical R'' se trouvera coïncider avec R', et vice versa. Tout autre essai du même genre est infructueux.

Il doit donc y avoir deux composés distincts répondant à la formule brute $\text{CRR}'\text{R}''\text{R}'''$.

Voyons maintenant en quoi consiste cette différence des deux schémas.

Supposons pour un instant les radicaux concentrés en des points mathématiques et les tétraèdres absolument réguliers. Dans l'un comme dans l'autre, le groupement R se trouve placé à la même distance des mêmes groupements et atomes C, R', R'' et R'''. Il subit donc les mêmes influences attractives, répulsives ou spécifiques dans les deux cas, et les déformations du tétraèdre qui sont la résultante de ces influences doivent encore être les mêmes. Il résulte de là, que géométriquement les schémas sont identiques, que de plus ils contiennent les mêmes éléments. Les composés correspondants possèdent par conséquent les mêmes propriétés en tant que celles-ci dépendront uniquement de la position et de la nature de leurs éléments, c'est-à-dire les propriétés chimiques et les propriétés physiques qui sont subordonnées à la masse et à la matière (chaleur latente de fusion, etc.).

Où réside donc la différence qui caractérise deux corps représentés par les schémas précédents ? Supposons que dans ce schéma on remplace les groupements R'' par des groupements R' :



Nous voyons de suite que les deux figures ainsi obtenues peuvent être superposées par une simple rotation ou une translation. Il n'y a donc plus d'isomérisie possible. Il en est de même si trois groupes deviennent identiques.

Considérons dans l'un de ces schémas le plan qui passe par l'arête RR''' et l'atome de carbone. Ce plan est un plan de symé-

trie : il vient couper l'arête R/R' perpendiculairement par son milieu ; en effet, les résultantes de l'action des groupements RR'''' et du carbone central sur ces deux radicaux sont identiques de part et d'autre du plan ; elles doivent amener à un état d'équilibre tel que les groupements RR' se trouvent sur une même perpendiculaire au plan CRR'''' et à une même distance de ce plan.

Le schéma qui représente le corps $CR^2R''R''''$ possède donc encore un élément de symétrie, à plus forte raison les schémas correspondant aux formules CR^3R' et CR^4 (1).

Par contre, ce plan, cet élément de symétrie disparaît lorsqu'on rattache au carbone quatre groupements différents. C'est pour cette raison qu'on a donné le nom de *carbone asymétrique* au carbone dont les valences sont saturées par des groupements différents.

Remarquons que les deux schémas figurés à la page 42 sont l'image l'un de l'autre :



Ils peuvent être comparés exactement à deux hélices de sens inverse ; les groupements $RR'R''R''''$ sont disposés sur deux courbes hélicoïdales régulières ou irrégulières, mais absolument semblables et symétriques l'une de l'autre, l'une droite, l'autre gauche. En partant d'un même point R et en suivant la courbe, on rencontre les autres groupements à la même distance et identiquement disposés.

Les deux schémas diffèrent donc uniquement par leur symétrie, ou plutôt par le sens de leur dissymétrie, et par consé-

(1) Il convient ici de s'étendre sur la signification que les stéréochimistes donnent au nom de symétrie. Il ne s'agit pas ici de symétrie géométrique ou cristalline proprement dite, car au point de vue strict, un tétraèdre régulier ne possède pas de plan de symétrie, puisqu'il ne possède pas d'axe binaire.

A défaut d'un terme mieux approprié nous conserverons les noms en usage, en stipulant qu'en stéréochimie, un plan de symétrie est simplement un plan qui divise le tétraèdre ou tout autre solide en deux moitiés énantiomorphes.

quent les isomères qu'ils représentent doivent se distinguer par des propriétés qui dépendent de l'arrangement, de la symétrie interne des groupements, c'est-à-dire par certaines propriétés physiques, telles que l'action sur la lumière. De là le nom d'*isomérisie physique* qu'on a donné à ce genre d'isomérisie, par contraste avec l'*isomérisie géométrique* des composés éthyléniques.

Tout carbone asymétrique constitue donc un milieu dissymétrique. Or, on a démontré mathématiquement qu'un milieu dissymétrique est toujours actif sur la lumière polarisée. Il en résulte que tout composé renfermant un carbone asymétrique doit agir sur la lumière polarisée. De là le principe posé par M. Le Bel :

La condition nécessaire et suffisante pour qu'un composé organique soit actif, c'est qu'il renferme un atome de carbone saturé par quatre groupements différents. Réciproquement, tout corps actif doit renfermer un atome de carbone asymétrique.

Il est bien entendu qu'il s'agit ici de l'activité optique qui persiste à l'état dissous ou à l'état de vapeur, et non pas de celle que présentent certains cristaux (chlorate de soude), et qui est la conséquence d'une dissymétrie cristalline seulement. Nous reviendrons plus loin sur ce point.

La conséquence immédiate que l'on peut tirer du principe précédent est celle-ci : *les composés éthyléniques et acétyléniques sont privés du pouvoir rotatoire lorsqu'ils ne renferment pas de carbone asymétrique dans leur molécule.* Ce lemme n'a pas besoin de démonstration particulière.

Une deuxième conséquence beaucoup plus importante est celle-ci :

Tout composé organique renfermant un carbone asymétrique est susceptible d'exister sous deux formes isomériques possédant les mêmes propriétés chimiques et les mêmes propriétés physiques qui ne dépendent que de la masse et de la nature spécifique des groupements ; mais ces formes diffèrent par le sens de leur dissymétrie, et par conséquent par certaines propriétés physiques telles que le sens du pouvoir rotatoire.

Ces deux formes portent le nom d'*inverses optiques*.

Cette conséquence découle directement de l'application du schéma tétraédrique au cas particulier du carbone asymétrique.

Tels sont les deux principes fondamentaux de la notion du carbone asymétrique. Nous en verrons plus loin un certain nombre de vérifications expérimentales.

II. — CHAINES RENFERMANT PLUSIEURS CARBONES ASYMÉTRIQUES

L'application des principes précédents au cas où un même composé renferme deux ou plusieurs carbones asymétriques, ne présente aucune difficulté. Il s'agit seulement de se rendre compte de ce que devient l'isomérisie en pareil cas, et, de plus, de quelle façon varie le pouvoir rotatoire.

Partons par exemple du composé $CR^1R^2R^3R^4$, et remplaçons dans chaque modification le groupement R par un radical tel que $CR^vR^vR^v$. Nous obtenons ainsi une série d'isomères qui répondent tous à la formule brute $CR^uR^uR^u$, $CR^vR^vR^v$; chaque atome de carbone pris individuellement constitue un carbone asymétrique.

Sans qu'il soit besoin de se reporter à aucun schéma, il est évident que nous obtiendrons de la sorte quatre isomères, deux à partir de chacun des carbones primitifs. Chaque isomère différera d'un des trois autres par la dissymétrie d'au moins un des carbones. Le nombre N des isomères est donc égal à quatre :

$$N = 4 = 2^2$$

Désignons par $+a$ et $-a$ les deux groupements isomériques $-CR^uR^uR^u$ et par $+b$ et $-b$ les deux inverses $-CR^vR^vR^v$, nous pourrions représenter schématiquement les quatre isomères par les symboles suivants :

$$(+a + b) \quad (+a - b) \quad (-a + b) \quad (-a - b).$$

Un raisonnement tout à fait analogue montrerait que dans le cas d'un composé renfermant trois carbones asymétriques, le nombre d'isomères est égal à 8, soit

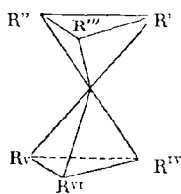
$$N = 8 = 2^3$$

D'une façon générale, le nombre d'isomères est égal à 2 élevé à une puissance dont l'exposant est donné par le nombre de carbones asymétriques, soit :

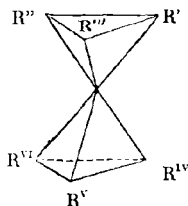
$$N = 2^n.$$

à condition, bien entendu, que les carbones diffèrent par la nature d'au moins un des groupements qui y sont rattachés.

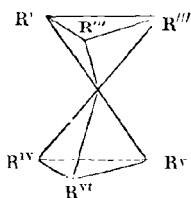
Que sont maintenant ces isomères ? Sont-ce des isomères physiques ou géométriques ? Pour trancher cette question, il est nécessaire de se reporter aux schémas tétraédriques. Représentons ici les quatre isomères qui dérivent des deux carbones asymétriques primitifs.



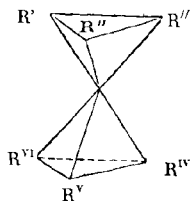
(I)



(II)



(III)



(IV)

Il est évident qu'aucun de ces schémas ne peut être superposé à un autre. Ce sont donc au moins des isomères optiques qui doivent différer par le signe du pouvoir rotatoire.

En second lieu, les schémas I et III sont rigoureusement l'image l'un de l'autre. On peut en dire autant des schémas II et IV. Ces deux paires d'isomères constituent donc des isomères physiques, qui, si ce qui a été dit plus haut est exact, ne doivent différer que par certaines propriétés physiques dépendant de la dissymétrie, et non par leurs propriétés chimiques. Mais il n'est pas possible, à priori, de dire si les pouvoirs rotatoires de ces isomères seront égaux en valeur absolue, car nous ne savons pas encore si la dissymétrie moléculaire est une propriété additive. L'expérience seule pourra trancher en pareil cas.

Par contre, les schémas I et II, de même que les sché-

mas III et IV, ne sont respectivement pas l'image l'un de l'autre. Ce ne sont donc pas des isomères physiques, dans le sens strict du mot, et il est possible, bien que cela ne soit pas démontré a priori, que sinon leurs propriétés chimiques, du moins les propriétés physiques qui dépendent de l'action spécifique des groupements les uns sur les autres, soient différentes.

Des considérations analogues montreraient que, parmi les huit formes isomériques d'un composé renfermant trois carbones asymétriques, il y a quatre paires d'isomères purement physiques, que pour un composé à quatre carbones asymétriques il y en a huit, etc., soit en général

$$N = \frac{2^n}{2}$$

si l'on représente par n le nombre des carbones asymétriques qui se trouvent dans la molécule.

Qu'advient-il maintenant si deux ou plusieurs carbones asymétriques renfermés dans cette molécule sont identiques ?

Reprenons le cas du composé $CR^1R^2R^3CR^4R^5R^6$, et transformons-le, par des substitutions successives, dans le corps $CR^1R^2R^3.CR^1R^2R^3$; il suffit, pour se rendre compte de ce qui se passe, de se reporter à la notation symbolique employée plus haut, et de poser $a = b$. Les quatre isomères seront dès lors représentés de la façon suivante :

$$(+ a + a) \quad (+ a - a) \quad (- a + a) \quad (- a - a).$$

On voit de suite que deux des modifications se confondent en une seule, et que les deux autres constituent ce que nous avons appelé des isomères physiques. Ainsi un corps qui renferme deux carbones asymétriques identiques ne peut se présenter que sous trois modifications isomériques.

On remarquera qu'il n'est en général pas possible qu'un corps acyclique renferme plus de deux carbones asymétriques identiques, de sorte que le nombre d'isomères ne peut, sauf des cas particuliers, être calculé à l'aide d'une formule. Ces cas particuliers qui sont les seuls intéressants seront examinés plus tard en même temps que d'autres applications de la notion du carbone asymétrique.

Il s'agit maintenant de voir ce que devient le pouvoir rotatoire dans les divers cas que nous venons d'examiner. Ici l'expérience seule peut nous renseigner.

Le pouvoir rotatoire et par conséquent la dissymétrie du carbone asymétrique est une propriété additive.

La démonstration expérimentale de ce principe est difficile à faire dans le cas général d'un composé renfermant deux ou plusieurs carbones asymétriques différents. Nous la renverrons à plus tard, et nous nous contenterons, pour l'instant, d'envisager le cas d'un corps renfermant deux carbones asymétriques identiques.

Il est d'abord un fait connu depuis longtemps, c'est que lorsqu'on superpose deux lames de quartz d'égale épaisseur, mais dont l'une est gauche et l'autre droite, la déviation du plan de polarisation d'un rayon lumineux qui a traversé les deux quartz parallèlement à leur axe, est nulle, quelle que soit la distance qui sépare les quartz.

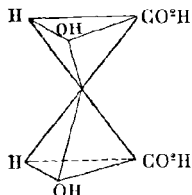
Il en est de même si l'on place bout à bout deux tubes d'égale longueur, renfermant des solutions aqueuses d'acide tartrique gauche et d'acide tartrique droit également concentrées ; la déviation sera encore nulle si l'on mélange des volumes égaux de ces deux solutions quelle qu'en soit la température. Or, dans cette solution, il existe à la fois des molécules dextrogyres et des molécules lévogyres. Il résulte de là que quelle que soit la distance qui sépare deux milieux dissymétriques, les actions de ces deux milieux sur la lumière polarisée s'ajoutent algébriquement tout au moins dans le cas où elles sont égales en valeur absolue.

Or l'expérience a prouvé qu'une solution pareille à celle que nous venons de préparer renferme, lorsqu'elle est chauffée au-dessus d'une certaine température, non plus des molécules isolées mais des combinaisons de deux molécules douées d'une symétrie inverse et égale, c'est-à-dire des *racémiques*. Par conséquent, même lorsque les carbones asymétriques qui constituent les milieux dissymétriques sont reliés les uns aux autres de façon à former une combinaison nouvelle, leurs actions sur la lumière polarisée, et par conséquent leurs dissymétries dont cette action est la conséquence, s'ajoutent algébriquement.

Que la combinaison définitive soit le résultat d'une addition (combinaisons moléculaires) ou d'une substitution (molécules renfermant deux carbones asymétriques), le résultat est le même. Le raisonnement qui précède est encore applicable.

D'ailleurs, les vérifications expérimentales sont faciles : il

suffit de mentionner l'acide tartrique indédoubleable, dans la molécule duquel se trouvent, ainsi que cela sera démontré plus loin, deux carbones asymétriques inverses.



Cet acide est, on le sait, absolument inactif.

Nous renvoyons à plus tard la description des expériences qui ont permis de généraliser ce théorème, et de l'étendre au cas où les carbones asymétriques sont différents.

On remarquera toutefois que la démonstration qui précède est incomplète, ou plutôt qu'elle n'implique nullement l'indépendance des actions sur la lumière polarisée; il n'est, en effet, pas démontré que lorsqu'on introduit dans une molécule renfermant déjà un carbone asymétrique un carbone énantiomorphe, les dissymétries primitives et par suite les actions sur la lumière polarisée de ces deux carbones s'ajoutent algébriquement. Nous possédons simplement une condition de la forme

$$x - x = 0 :$$

x peut prendre toutes les valeurs possibles sans cesser de satisfaire à cette égalité.

Il est bien nécessaire d'insister sur ce point; nous avons démontré que lorsqu'une molécule toute formée renferme deux carbones asymétriques identiques mais inverses, leurs dissymétries s'ajoutent algébriquement. Cela ne veut pas dire du tout que si les deux carbones étaient de même sens, la dissymétrie totale serait pour ainsi dire le double de celle d'un de ces carbones asymétriques pris individuellement.

III. — RACÉMIQUES ET INDÉDOUBLABLES

La démonstration qui vient d'être faite nous a amenés à concevoir qu'il existe des corps susceptibles de renfermer deux ou plusieurs carbones asymétriques, sans que ces corps soient pour cela doués du pouvoir rotatoire. Ce fait a été considéré pendant quelque temps comme une grave objection au principe du carbone asymétrique, et ce n'est que grâce à des

recherches ingénieuses que MM. Le Bel et van't Hoff sont parvenus à lui donner sa vraie signification.

Racémiques. — Tous les composés qui jouissent de cette propriété peuvent être ramenés à deux catégories. Les uns, qui ont reçu le nom de *racémiques*, sont constitués par des combinaisons moléculaires d'inverses optiques à proportions égales. Ils possèdent en général le poids moléculaire double de celui du corps actif et il résulte de cette définition que tout corps actif est susceptible de former un racémique, bien que tous n'en forment pas.

Les racémiques ne sont pas des mélanges. Ils sont caractérisés par des constantes particulières qui ne sont pas celles des inverses ou leur moyenne (point de fusion, chaleur spécifique, densité, etc.). Ils se forment avec dégagement de chaleur.

Quelquefois les racémiques se dédoublent spontanément, par exemple lorsqu'ils ne sont stables qu'à certaines températures. Le plus souvent, il est nécessaire pour les dédoubler, de recourir aux méthodes que nous allons décrire. Disons en passant, et ceci sera démontré plus loin, que chaque fois qu'une réaction chimique donne naissance à un corps actif, les deux inverses prennent naissance simultanément, et l'on obtient le racémique.

Dédoublement des racémiques. — Pasteur a indiqué le premier les trois méthodes de dédoublement des racémiques que l'on connaît aujourd'hui.

Le premier procédé est basé sur le fait qu'un racémique n'est souvent stable que dans certaines limites de température. Ainsi, lorsqu'on dissout des poids égaux de tartrate de soude et d'ammoniaque droit et de tartrate gauche dans un certain volume d'eau, et qu'on abandonne cette dissolution à la cristallisation par évaporation, on obtiendra suivant la température à laquelle on opère, des cristaux de racémate inactif ou des cristaux droits et des cristaux gauches doués de pouvoir rotatoire et possédant des facettes hémihédriques gauches et droites. Ce procédé est d'ailleurs rarement applicable, car il nécessite la formation de gros cristaux.

Le deuxième procédé consiste à détruire l'un des inverses par un organisme animal ou végétal, bactérie, moisissure, etc. C'est un fait actuellement reconnu que de pareils agents s'at-

taquent toujours de préférence à l'un des inverses, peut-être en raison de leur dissymétrie propre, peut-être pour toute autre raison. Ce procédé offre l'inconvénient très grand de ne fournir jamais qu'un produit impur. La différence d'action sur les deux inverses n'est en effet pas telle que l'on puisse limiter cette action à la destruction complète de l'un des isomères.

Enfin, le troisième procédé, le plus généralement appliqué, consiste à combiner les deux inverses à un corps actif ; par exemple, on dédoublera l'acide phénylglycolique $C^6H^5.CHOH.CO^2H$ en l'unissant à la strychnine ou à la brucine. Les deux combinaisons ainsi obtenues peuvent être généralement séparées avec facilité. Nous avons vu en effet (p. 46), que lorsqu'on introduit dans deux molécules renfermant respectivement un carbone asymétrique inverse ($+ a$ et $- a$), un second carbone asymétrique ($+ b$), les combinaisons ainsi obtenues n'étaient plus des inverses, qu'elles ne possédaient plus le même pouvoir rotatoire, et qu'elles pouvaient aussi différer par les propriétés chimiques et les autres propriétés physiques. L'expérience a prouvé qu'il en était toujours ainsi, bien que les différences fussent quelquefois insuffisantes pour permettre une séparation des deux isomères.

En pratique, on combinera le racémique avec un acide actif ou une base active, et on fera cristalliser le produit. L'un des isomères est en général moins soluble que l'autre. On séparera les premiers cristaux et on les soumettra à un nouveau fractionnement jusqu'à ce qu'une des constantes (pouvoir rotatoire, etc.) ne varie plus, ce qui indique que l'on est en présence d'un corps homogène.

L'autre isomère sera naturellement plus difficile à purifier, et il est bien rare qu'on puisse l'obtenir absolument exempt de son inverse.

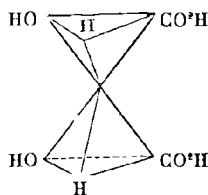
Telles sont les trois méthodes qui ont aidé MM. Le Bel et van't Hoff à réfuter un grand nombre des objections apparentes que l'on avait opposées à la théorie du carbone asymétrique.

Inactifs indédoublables. — La seconde catégorie de corps inactifs dont la molécule renferme cependant des carbones asymétriques comprend tous les composés renfermant un nombre pair de carbones asymétriques identiques et inverses

deux à deux. L'exemple le plus simple à citer est celui de l'acide paratartrique ou acide tartrique indéterminable.

Dans la même catégorie rentrent également la dulcité, l'acide mucique, etc.

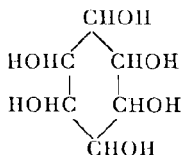
Ainsi que leur nom l'indique, ces isomères sont caractérisés par le fait qu'ils ne peuvent être dédoublés par aucun des procédés que nous avons décrits en parlant des racémiques. Ils possèdent naturellement des propriétés différentes de celles des inverses actifs.



IV. — CHAINES FERMÉES

L'application de la notion du carbone asymétrique aux chaînes fermées ne présente à première vue aucune difficulté nouvelle. Nous allons voir cependant qu'elle peut donner lieu dans quelques cas à une certaine ambiguïté, et qu'il est nécessaire de lui faire subir une modification.

Prenons par exemple le cas de l'inosite que nous représenterons par le schéma suivant :



Nous avons dit qu'il faut et qu'il suffit, pour qu'un corps soit actif, qu'il renferme un ou plusieurs carbones dont les valences soient saturées par quatre groupements différents. Dans le cas particulier, l'un quelconque des atomes de carbone possède deux valences saturées par les deux extrémités d'une chaîne constituée par des groupements identiques. Il est donc impossible de conserver la définition primitive, car on ne peut pas limiter sans raison à une portion de la chaîne le groupement rattaché à chacune des deux valences.

On a essayé de poser de nouvelles règles permettant de prévoir la présence ou l'absence du pouvoir rotatoire dans de

parcils composés. Ces règles sont toutes imparfaites et basées sur l'existence de plans de symétrie fictifs. Aussi les passerons-nous sous silence. Il suffira de dire que l'expérience a prouvé en général que le carbone en litige peut être considéré comme asymétrique toutes les fois que la chaîne qui unit ses deux valences ne peut pas être scindée en deux moitiés absolument symétriques aussi bien en ce qui concerne la nature des groupements qu'en ce qui a trait à la configuration de ceux-ci.

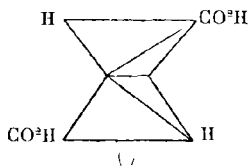
V. — VÉRIFICATIONS EXPÉRIMENTALES ET APPLICATIONS DE LA NOTION DU CARBONE ASYMÉTRIQUE.

Le premier point sur lequel ont porté les vérifications expérimentales a été, bien entendu, le principe fondamental : il fallait démontrer d'une part que tous les composés renfermant un carbone asymétrique étaient susceptibles d'activité optique (sauf, bien entendu, les inactifs indédoublables), et que, inversement, tous les composés ne renfermant pas de carbone asymétrique étaient inactifs.

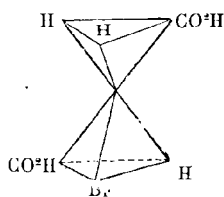
En d'autres termes, il fallait prouver que chaque fois que par une réaction chimique quelconque (addition, substitution, etc.), on rend asymétrique un carbone qui ne l'était pas primitivement, le composé résultant doit posséder le pouvoir rotatoire.

Inversement, si par une réaction chimique on rend symétrique un carbone primitivement asymétrique, l'activité optique doit disparaître. Le premier point présentait quelque difficulté. En effet, lorsqu'une réaction chimique donne naissance à un carbone asymétrique, il se forme toujours autant de droit que de gauche, on obtient, par conséquent, un racémique dont le dédoublement n'est pas toujours facile.

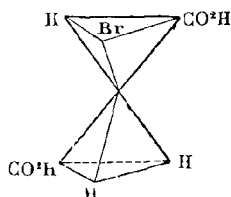
Prenons, par exemple, l'acide fumarique (I) et fixons sur cet acide une molécule d'acide bromhydrique. Cette fixation peut se faire de quatre façons différentes, suivant qu'elle s'effectue en deçà ou au delà du plan qui contient les arêtes H — CO²H. De plus, le brome peut se fixer sur le tétraèdre inférieur ou



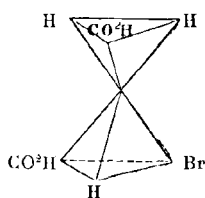
sur le tétraèdre supérieur. Nous allons donc obtenir les quatre schémas suivants :



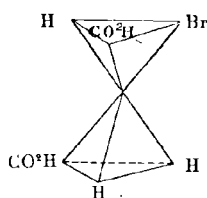
(I)



(II)



(III)



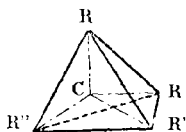
(IV)

On voit de suite qu'il suffit de renverser les schémas (II) et (IV) pour obtenir ensuite, par une simple rotation autour de l'axe commun, deux figures absolument superposables aux schémas (I) et (III). Il se forme donc en somme deux acides bromo-succiniques différents, I et III. Or, ces deux schémas constituent des inverses, il est facile de s'en rendre compte. Pour prouver maintenant que le produit de la réaction est un racémique, il ne reste plus qu'à montrer qu'il se forme autant de I que de III, de II que de IV.

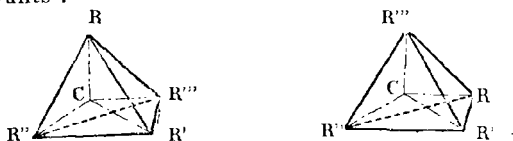
Remarquons que, dans le schéma de l'acide fumarique, l'arête commune aux deux tétraèdres est un axe de symétrie binaire. Le plan qui lui est perpendiculaire et qui passe par son milieu est un plan de symétrie et doit renfermer les groupements H et CO²H. Par conséquent, les deux sommets communs se trouvent dans des conditions identiques par rapport à l'ensemble des groupements H, CO²H et des atomes de carbone. La rupture de la double liaison s'effectuera aussi facilement d'un côté, que de l'autre du plan de symétrie. Le calcul des probabilités montre que dans un pareil cas elle doit se faire autant de fois d'une façon que de l'autre, et qu'il se formera une quantité égale des deux inverses. Le produit sera donc

constitué par un racémique, et n'aura pas d'action sur la lumière polarisée, c. q. f. d.

Examinons encore le cas d'une substitution. Soit un corps répondant à la formule $C R^2 R' R''$:



Remplaçons un des groupements R par un groupement différent R''' , de façon à rendre asymétrique le carbone primitivement non asymétrique. Ici encore la substitution peut s'effectuer de deux façons en donnant naissance aux deux schémas suivants :



Ces deux schémas représentent des inverses. De plus, on remarquera que dans le corps $C R^2 R' R''$, il existe un plan de symétrie passant par les sommets $R' R''$ et le milieu de l'arête RR . Les deux groupements RR sont donc dans des conditions identiques par rapport au reste de la molécule. La substitution se fera autant de fois d'un côté que de l'autre du plan de symétrie, et le produit de la réaction sera un racémique, inactif par conséquent.

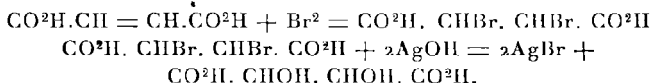
Il serait complètement inutile de citer ici la longue liste des composés sur lesquels ont porté les vérifications des principes du carbone asymétrique. Grâce surtout aux recherches de M. Le Bel, une foule de produits synthétiques ont été dédoublés par l'une ou par l'autre des méthodes décrites plus haut. Ce sont entre autres l'acide racémique, l'alcool amylique, $C^2H^5CH(CH^3)CH^2OH$, le propylglycol, $CH^3CH(OH)CH^2OH$, l'acide glycérique, $CH^2OHCH(OH)CO^2H$, la leucine, $C^6H^9CH(AzH^2)CO^2H$, la mannose $CH^2OH(CHOH)^4COH$, la conicine $C^8H^{16}AzH$, l' α éthylpipéridine ($C^7H^{14}AzH$), etc.

On a montré d'autre part que la triéthylstibine active renfermait des traces de dérivés amyliques.

On a montré enfin que lorsqu'on réduisait l'iodure d'amylic

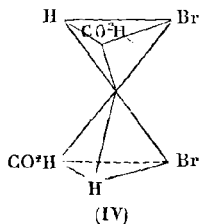
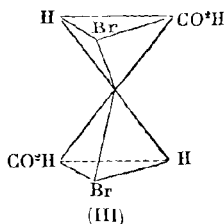
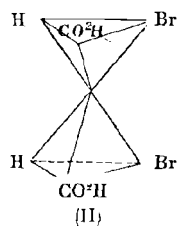
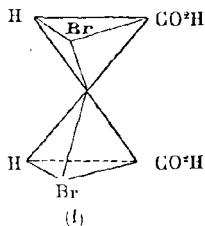
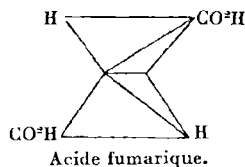
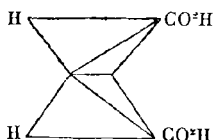
actif on obtenait un pentane inactif, et que la déshydratation de l'acide malique donnait naissance à de l'acide fumarique inactif.

Nous terminerons cette rapide énumération par l'examen des rapports qui existent entre les acides fumarique et maléique et les acides tartriques. M. Anschütz a réussi à effectuer la transformation des premiers dans les seconds en traitant ceux-là successivement par le brome puis par l'oxyde d'argent,

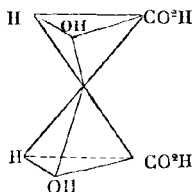


Voyons si l'application des principes du carbone asymétrique peut permettre de prévoir quel est l'acide tartrique qui prendra naissance dans chacun des cas.

La fixation du brome sur les acides fumarique et maléique peut s'effectuer de deux façons ; elle donnera naissance dans chaque cas à deux acides dibromosucciniques. C'est ce que montrent les schémas suivants :



On remarque immédiatement qu'il suffit de renverser le schéma (II) pour obtenir une configuration identique au schéma (I), que de plus les deux tétraèdres inférieur et supérieur sont deux inverses. L'acide dibromosuccinique obtenu en partant de l'acide maléique est donc un *inactif indédoublable*, de même que l'acide tartrique qui en dérive par substitution de deux groupes OH aux atomes de brome :

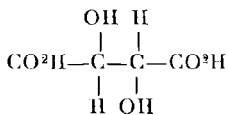
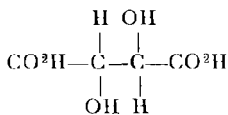


Les schémas (III) et (IV) constituent au contraire des inverses. Les acides dibromosucciniques qu'ils représentent prennent naissance en quantités égales. On obtiendra en somme un racémique dédoublable, et l'acide tartrique correspondant sera l'*acide racémique*.

M. Anschütz a montré que tel était le cas : l'acide fumarique fournit toujours de l'acide racémique, et l'acide maléique de l'acide tartrique inactif indédoublable.

Sucres. — Parmi les nombreuses applications qui ont été faites des notions du carbone asymétrique, nous n'en citerons plus qu'une seule, la plus remarquable, la détermination de la configuration des sucres, des acides et des alcools polyatomiques qui s'y rattachent.

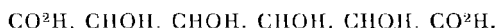
Pour plus de simplicité, nous adopterons dans ce qui va suivre la notation proposée par M. E. Fischer, notation qui consiste à déformer les directions des valences de telle façon que les axes qui joignent les atomes de carbone soient placés sur une même droite, et à projeter ensuite l'ensemble sur un plan parallèle à cet axe. On représentera par exemple les acides tartriques droits et gauches par les schémas suivants :



Il suffira, pour distinguer ces deux configurations, d'admettre une fois pour toutes que les groupements terminaux (CO^2H dans le cas présent) sont situés en arrière du plan de projection, tandis que tous les autres groupements (H et OH) sont situés en avant. Il est dès lors impossible de faire coïncider les deux schémas par une simple rotation autour de l'axe qui joint les atomes de carbone. Cette notation à laquelle on s'habitue très vite permet d'éviter l'emploi un peu fastidieux des tétraèdres.

Voyons maintenant quel est le nombre des modifications isomériques sous lesquelles peut exister un sucre en C^6 . La formule $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ renferme quatre atomes de carbone asymétrique, tous différents. Il existe donc $2^4 = 16$ sucres en C^6 , sans compter les racémiques; ces seize sucres constituent huit paires d'inverses doués respectivement de pouvoir rotatoire égal, mais de signe contraire. Il ne peut y avoir de racémique indédoublable puisque tous les carbones asymétriques sont différents. Les seize sucres en C^6 sont actuellement connus, grâce aux travaux de M. E. Fischer.

Passons aux acides correspondants qui répondent à la formule générale :



Cette formule renferme encore quatre carbones asymétriques, mais ceux-ci sont identiques deux à deux. Il résulte de là que le nombre des isomères possibles diminuera. Une formule très simple sur l'établissement de laquelle nous ne nous arrêterons pas, permet de calculer le nombre d'isomères restant après cette réduction. Cette formule est la suivante :

$$N = 2^{2n-1} + 2^{n-1} .$$

N est le nombre d'isomères; n est égal à la moitié du nombre des carbones asymétriques.

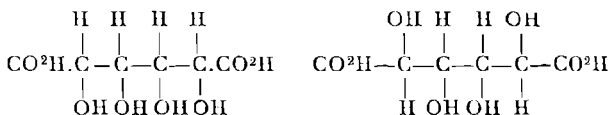
Dans la formule d'un acide renfermant un nombre impair d'atomes de carbone, il y a un atome de carbone asymétrique de moins que dans la formule du sucre correspondant, puisque le carbone médian de cette dernière devient symétrique par suite de l'oxydation. On peut en dire autant des alcools correspondants.

L'application de l'équation

$$N = 2^{2n-1} + 2^{n-1}$$

conduit donc, dans le cas des acides bibasiques et tétratomiques en C⁶, au nombre 10. Il existe bien en effet dix acides C⁶H¹⁰O⁸, et dix alcools C⁶H¹⁴O⁶.

Sur ces dix acides, deux seulement constituent des inactifs indédoublables. Ce sont ceux qui sont représentés par les formules schématiques suivantes :



On chercherait en effet vainement une autre configuration dont les deux moitiés soient exactement l'inverse l'une de l'autre.

Ces deux acides inactifs indédoublables sont l'acide mucique et l'acide allomucique.

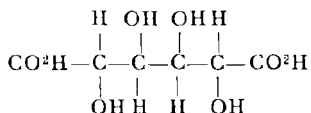
La théorie et l'expérience sont donc absolument d'accord en ce qui concerne le nombre et la nature des isomères.

Il existe entre les configurations des sucres et celles des acides bibasiques résultant de l'oxydation des premiers, une série de relations assez simples, qui nous aideront tout à l'heure dans la détermination des configurations.

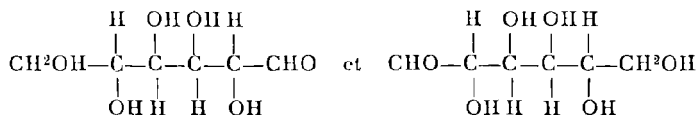
Voici quelles sont ces relations :

I. *Lorsque deux sucres, deux aldoses (pour employer le terme consacré), fournissent par oxydation un même acide indédoublable, ces aldoses sont des inverses.*

Ainsi l'acide



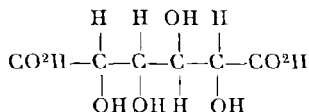
ne peut provenir que de l'oxydation des deux aldoses suivantes :



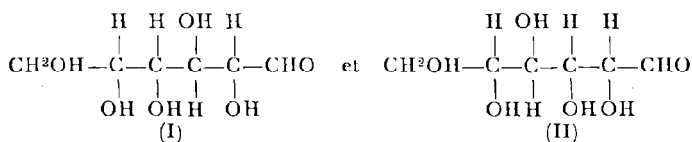
II. *Lorsque deux aldoses fournissent par oxydation un seul acide actif, elles ne constituent pas des inverses, mais leurs configurations sont telles que la permutation des groupements ter-*

minaux donne naissance respectivement aux inverses des aldoses primitives.

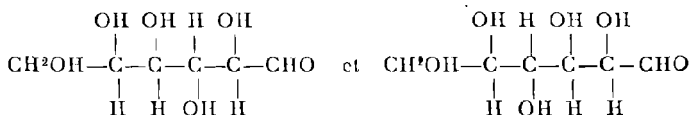
Ainsi l'acide



ne peut prendre naissance que dans l'oxydation des aldoses suivantes :



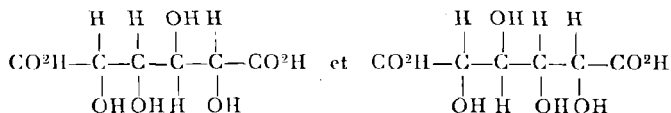
dont les inverses sont respectivement :



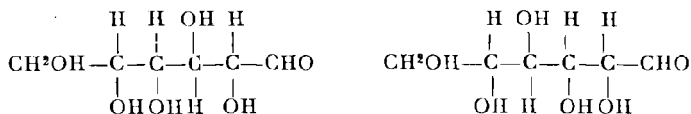
Il suffit donc de permuter les groupements CH^2OH et CHO dans la formule (I) pour tomber sur l'inverse de (II).

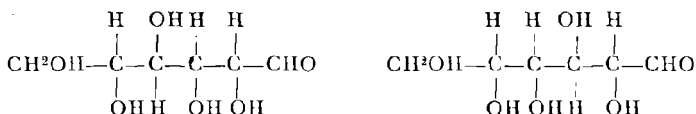
III. Deux acides actifs inverses peuvent être obtenus à partir de quatre aldoses inverses deux à deux.

Ainsi les acides



résultent, d'après ce qui précède, de l'oxydation des quatre aldoses suivantes :



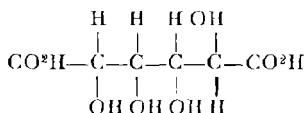


Un simple coup d'œil suffit pour se rendre compte que ces aldoses sont inverses deux à deux.

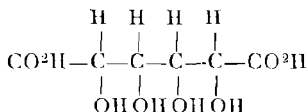
IV. Une dernière réaction reste encore à mentionner, qui permet d'établir certaines relations entre les différents acides.

Lorsqu'on chauffe un acide bibasique polyatomique, sous pression, avec une base telle que la pyridine ou la quinoléine, on le transforme en un acide isomérique qui diffère du premier par une simple permutation des groupements H et OH rattachés au carbone asymétrique voisin du carboxyle.

Ainsi l'acide



étant soumis à ce traitement se transforme (partiellement au moins) dans l'isomère

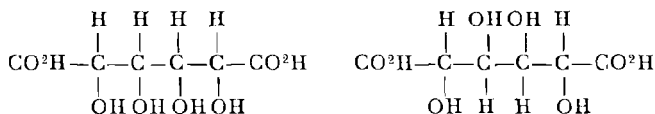


Il suffit dans certains cas de chauffer l'acide avec de l'eau sous pression, pour l'isomériser.

Ce sont ces quatre principes qui ont servi de base à M. E. Fischer pour établir ce superbe édifice qui a nom : *La constitution des sucres*. Le cadre de ce fascicule est trop restreint pour qu'il soit possible de développer l'ensemble des raisonnements qui ont conduit ce savant à représenter chaque sucre par une configuration déterminée. Il nous suffira de prendre un exemple parmi les plus simples, et de démontrer comment l'on a établi la formule de l'acide saccharique.

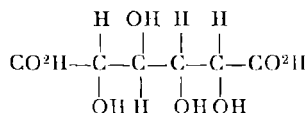
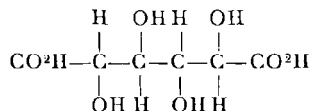
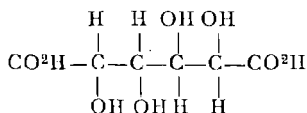
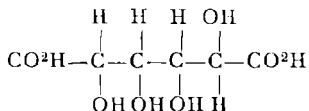
Parmi les dix acides bibasiques qui résultent de l'oxydation

des sucres en C⁶, il y en a deux qui sont inactifs (l'acide mucique et l'acide allomucique) auxquels appartiennent les deux configurations suivantes :



L'acide saccharique étant actif, il ne peut être question pour lui de ces schémas.

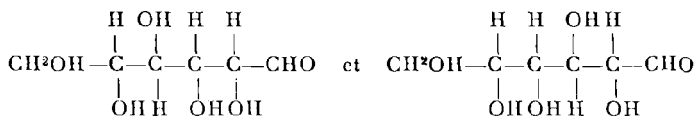
Les huit configurations qui restent constituent quatre paires d'inverses. Il suffira donc d'en envisager quatre. Ce sont les suivantes :



La première configuration est inadmissible. En effet, lorsqu'on chauffe l'acide saccharique avec de la quinoléine, on n'obtient ni acide mucique ni acide allomucique, ce qui devrait avoir lieu si l'acide saccharique possédait la première formule.

En second lieu, l'acide saccharique résulte de l'oxydation de deux aldoses actives qui ne constituent pas des inverses. Appliquons le deuxième principe à chacune des trois formules ci-

dessus, nous verrons de suite que seule la quatrième dérive de deux aldoses



dont la configuration soit telle qu'en permutant les groupements CH^2OH et CHO , on retombe sur leurs inverses réciproques.

Une fois la configuration de l'acide saccharique établie, celle des autres acides et des aldoses correspondantes a pu être déduite d'une façon analogue. Nous conseillons vivement à ceux que cette importante question de la configuration des sucres peut intéresser, de lire l'excellent article de M. Simon, qui a été publié dans le *Moniteur de Quesneville* en février et en mars 1893, en attendant que l'article *Glucose* ait paru dans le nouveau supplément au Dictionnaire de Würtz.

VI. — RELATION ENTRE LA DISSYMMÉTRIE MOLÉCULAIRE ET LA GRANDEUR DU POUVOIR ROTATOIRE. PRODUIT D'ASYMMÉTRIE

L'application du principe du carbone asymétrique permet de prévoir la présence ou l'absence du pouvoir rotatoire dans un composé organique, et de calculer le nombre des isomères qui sont dus à l'existence de ce carbone asymétrique. Elle ne fait aucune présomption sur la grandeur et même sur le sens du pouvoir rotatoire des composés en question.

Nous avons montré que l'activité optique était corrélative d'une dissymétrie moléculaire résultant de la différence de nature des quatre groupements qui sont rattachés au même atome de carbone ; on peut concevoir de suite un degré dans cette dissymétrie, en ce sens que deux des groupements seront plus ou moins dissemblables ; il y a donc une relation entre la nature des groupements et la dissymétrie, et par conséquent la grandeur du pouvoir rotatoire.

De quelle nature est cette relation ?

La discussion de ce problème soulève de suite une difficulté assez grave. On sait, en effet, que le pouvoir rotatoire de beaucoup de composés organiques est une chose essentiellement

variable. Il dépend de la température, de la concentration et du dissolvant lorsqu'il s'agit d'un corps dissous. Et non seulement la grandeur absolue, mais même le sens de la rotation peut être influencé par ces divers facteurs.

Qu'on explique ces variations par des actions spécifiques, par des phénomènes de dissociation, de combinaisons moléculaires ou de polymérisation, par des déformations du tétraèdre, etc., peu importe; l'essentiel est de pouvoir comparer l'activité optique des différents corps dans des conditions identiques; par exemple on choisira de préférence les corps liquides et on opérera à la même température. Et encore il est possible, il est certain même que tous les corps ne sont pas dans les mêmes conditions à la même température; cela ressort du fait que la chaleur fait varier le pouvoir de certains corps, tandis qu'elle n'a pas d'action sur d'autres.

En second lieu, il faut choisir un mode d'évaluation du pouvoir rotatoire: on peut en effet arriver à des résultats assez différents, selon que l'on s'adresse au pouvoir rotatoire spécifique, au pouvoir rotatoire moléculaire, ou à la déviation moléculaire. A priori, il n'est guère possible de savoir laquelle de ces trois constantes constituera la fonction la plus simple de la dissymétrie moléculaire; on ne peut que choisir celle dont les variations sont le mieux en rapport avec les variations apportées à la nature des groupements rattachés au carbone asymétrique. Il faudra, d'autre part, ne considérer comme valables, au point de vue de la vérification expérimentale, que les mesures de pouvoir rotatoire effectuées sur les corps liquides non polymérisés. Les solutions sont le siège de phénomènes si complexes qu'elles ne peuvent servir qu'à embrouiller et à masquer le phénomène fondamental.

M. Crum-Brown, d'une part, et M. Ph. Guye, d'autre part, ont essayé presque simultanément d'établir une relation entre la nature des groupements rattachés au carbone asymétrique et la grandeur du pouvoir rotatoire.

L'hypothèse de M. Crum-Brown, qui n'a d'ailleurs pas été poursuivie par son auteur, est de beaucoup la plus compliquée. Elle est basée sur l'attribution à chaque groupement d'une fonction dépendant de la température, du dissolvant, etc. Le pouvoir rotatoire serait lui-même une fonction algébrique du produit des différences de ces fonctions individuelles.

M. Guye est parti d'un autre principe auquel il a été conduit d'une façon tout à fait rationnelle, ainsi que nous allons le démontrer.

Si l'on admet que la grandeur du pouvoir rotatoire est une fonction simple de la dissymétrie, il faut rechercher tout d'abord quels sont les facteurs qui provoquent l'accroissement ou la diminution de cette dissymétrie; en d'autres termes, quels sont les facteurs qui déforment le tétraèdre et qui l'écartent de sa forme primitive régulière. Ces facteurs dépendent évidemment de la nature spécifique des groupements, en second lieu de leur masse, en troisième lieu de leur situation dans l'espace.

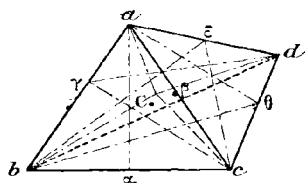
Envisageons le cas d'un corps de la formule $CR'R''R'''$ dans lequel on remplacera l'un des radicaux R''' par des radicaux analogues au point de vue chimique, par exemple un méthyle par un éthyle, un propyle normal, etc. Il est évident que, dans ce cas, l'influence de la nature chimique des groupements sera faible vis-à-vis de celle des deux autres facteurs (masse et situation des groupements). Or, remarquons qu'il s'agit ici de forces concourantes, dont il est possible de composer les moments de façon à réduire les actions totales au produit d'une masse M , égale à la masse totale du radical R''' , par un certain bras de levier qu'il restera à déterminer.

Nous arrivons ainsi, grâce à des hypothèses qui a priori n'ont rien d'inadmissible, à considérer le pouvoir rotatoire comme une fonction assez simple des masses des groupements rattachés au carbone asymétrique.

La molécule étant en équilibre, la résultante totale de toutes les forces est nulle. Nous n'avons donc à nous occuper que des masses et de leur position, ou plus simplement de la position de leur centre de gravité. Le pouvoir rotatoire pourra être considéré comme une fonction de la position du centre de gravité. Il reste à choisir la forme de cette fonction, de telle façon qu'elle rende compte des variations du pouvoir rotatoire en grandeur et en signe.

Considérons le tétraèdre régulier primitif $abcd$. Il possède six plans de symétrie qui sont les plans adx , $cd\gamma$, $bd\beta$, etc. Tant que deux des groupements rattachés à l'atome de carbone sont identiques, le centre de gravité reste compris dans un des plans primitifs de symétrie, le pouvoir rotatoire est nul. Rendons les quatre groupements différents, le centre de gravité

n'est plus compris dans aucun plan de symétrie, le corps est actif.



Appelons d_1, d_2 , etc., les distances du centre de gravité aux plans primitifs de symétrie. La première condition à remplir par la fonction cherchée, est d'être nulle lorsque l'un quelconque des facteurs d_1, d_2 , etc., est nul. La fonction la plus simple qui réponde à ce desiderata est évidemment celle-ci :

$$K (d_1 \times d_2 \times d_3 \times d_4 \times d_5 \times d_6).$$

On remarquera que ce produit de six distances donne en quelque sorte une mesure du déplacement du centre de gravité, c'est-à-dire de la dissymétrie de la molécule. D'où le nom de *produit d'asymétrie*, qui lui a été donné par M. Ph. Guye.

L'évaluation des distances d_1, d_2 , etc., même dans les cas les plus simples, est un problème impossible à résoudre actuellement, si l'on tient compte des bras de leviers des divers groupements, de leur influence spécifique, etc.

Toutefois, si l'on se contente de vérifications qualitatives, et qu'il suffise que l'accroissement ou la diminution du pouvoir rotatoire soient indiqués par la variation du produit d'asymétrie P, on peut remplacer la formule ci-dessus par celle-ci :

$$P = \frac{(a-b)(a-c)(a-d)(b-c)(b-d)(c-d)}{(a+b+c+d)^6}$$

dans laquelle a, b, c et d représentent les masses des groupements unis au carbone asymétrique.

Cette formule n'est justifiée que si les groupements sont concentrés en des points matériels placés aux sommets du tétraèdre considéré comme régulier. Elle remplit bien la condition énoncée ci-dessus, à savoir de donner à P une valeur nulle toutes les fois que deux des groupements deviennent identiques.

Attribuons maintenant un signe positif ou négatif aux distances d_1, d_2 , suivant que le centre de gravité se trouve d'un côté ou de l'autre de chaque plan de symétrie primitif, et posons l'identité.

$$\frac{(a-b)(a-c)(a-d)(b-c)(b-d)(c-d)}{(a+b+c+d)^6} = d_1 \times d_2 \times d_3 \times d_4 \times d_5 \times d_6.$$

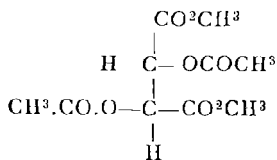
Le signe du produit $d_1 d_2 d_3$, etc., sera positif ou négatif suivant qu'il y aura un nombre pair ou impair de facteurs affectés du signe —. Le signe du premier membre ne dépend que du numérateur et suivra la même règle.

Supposons $a > b > c > d$, et passons d'un isomère optique à son inverse, c'est-à-dire permutons b avec a , nous voyons qu'un seul des facteurs change de signe ($a-b$); le produit P conservera donc sa valeur absolue, mais il sera affecté du signe contraire.

De même, permutons a avec c ; cette fois, trois des facteurs changent de signe ($a-b$), ($a-c$), ($b-c$). De quelle façon qu'on fasse la permutation, il y a toujours inversion du signe de P . La formule ci-dessus rend donc compte du fait que deux isomères optiques ont un pouvoir rotatoire égal, mais de signe contraire.

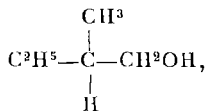
Jusqu'ici les vérifications sont absolument rigoureuses. Il n'en est pas tout à fait de même des autres conséquences de la formule simplifiée du produit d'asymétrie, et on n'a pas lieu de s'en étonner si l'on se souvient que pour établir cette formule, nous avons été forcés de négliger l'influence des bras de levier et des actions spécifiques des groupements les uns sur les autres; en d'autres termes, nous avons considéré le tétraèdre comme régulier.

Remarquons d'abord que le produit P s'annule non seulement lorsque deux groupements deviennent identiques, mais même simplement lorsque leurs masses sont égales. Il devrait résulter de là qu'un corps tel que le diacétyltartrate de méthyle qui renferme deux carbones asymétriques identiques :



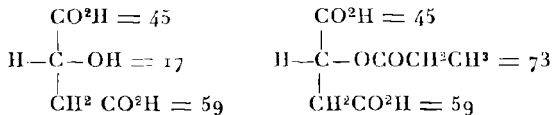
devrait être inactif, puisque les masses des groupements CO^2CH^3 et OCOCH^3 sont égales. Or ce composé est fortement lévogyre. Il est vrai que si l'on passe au diacétyltartrate d'éthyle, dans lequel l'un des deux groupements devient plus lourd, on constate un changement de signe. La vérification est donc approximative, et l'on peut dire que si l'on remplace une masse $b < a$ par des masses graduellement croissantes, le changement de signe coïncidera à peu près avec le moment où l'on aura $b = a$, tout au moins dans le cas de composés semblables et de chaînes courtes.

Posons maintenant $a > b > c > d$, et remplaçons la masse a par une masse $a' > b$, le numérateur ne changera pas de signe et il devra en être de même du pouvoir rotatoire. Cette conséquence se vérifie encore assez bien dans certains cas. En particulier, tous les dérivés de l'alcool amylique



dans lesquels on remplace le groupement CH^2OH par des radicaux plus lourds que $\text{C}^2\text{H}^5 = 29$, sont dextrogyres comme le chlorure.

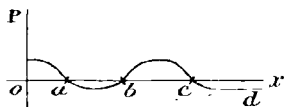
Nous avons vu qu'il devait y avoir changement de signe du pouvoir rotatoire lorsqu'on remplace la masse b par une masse $b' > a$. Au contraire, il n'y aura pas inversion si l'on remplace c par $c' > a > b$; deux facteurs devenant négatifs, le produit est encore positif. C'est ce qui se présente lorsqu'on passe de l'acide malique à l'acide propionyl-malique :



Les deux composés sont en effet lévogyres.

Remplaçons maintenant la masse d par des masses de plus en plus grandes, et représentons par une courbe la variation

de P, en portant en abscisses les valeurs de d et en ordonnées les valeurs correspondantes de P :



Admettons que P soit positif lorsque $d < a$; quand $d = a$, la courbe doit couper l'axe des x , de même lorsque $d = b$ et $d = c$. Il y a donc trois changements de signe. De plus, comme la fonction P est continue, la courbe doit présenter une série de maxima et de minima entre les points $d = c$, $d = b$, $d = a$. Enfin, si nous faisons $d = \infty$, la formule simplifiée prendra la forme

$$P = \frac{d^3}{d^6} = \frac{1}{d^3} = \frac{1}{\infty},$$

ce qui signifie que lorsqu'une des masses croît énormément par rapport aux autres, la courbe de variation du produit d'asymétrie devient asymptotique à l'axe des x , et que le pouvoir rotatoire devient égal à 0.

Nous ne pouvons mentionner ici les nombreuses vérifications expérimentales auxquelles ont été soumises ces diverses conséquences du produit d'asymétrie. Nous dirons seulement que tant qu'il s'agit de séries homologues (dérivés amyliques, maliques, tartriques, etc.), la formule simplifiée conduit à une courbe de variation de P qui concorde en général assez bien avec la courbe du pouvoir rotatoire, sinon quantitativement, du moins qualitativement; c'est-à-dire qu'on constate parfaitement la présence de maxima et de minima, mais ceux-ci sont déplacés de plus en plus, à mesure que l'on remplace les groupements primitifs par des chaînes longues. Il faut dès lors tenir compte des bras de leviers dont l'importance devient considérable, et c'est ce que ne fait pas la formule simplifiée du produit d'asymétrie.

Si maintenant on passe d'une série à une autre, les divergences deviennent beaucoup plus notables, et on peut dire que dans chaque série, il est nécessaire de prendre un point de départ spécial, et de remplacer par exemple la formule précédente par celle-ci :

$$P = Q + \frac{(a-b)(a-c)(a-d)(b-c)(b-d)(c-d)}{(a+b+c+d)^6}.$$

Les groupements hydrocarbonés eux-mêmes ont une influence extrêmement variable suivant leur constitution, et cette action n'est plus une fonction simple de la masse. Ainsi un radical phényle n'a pas une action équivalente à celle d'un groupe hexyle.

Les composés qui présentent jusqu'à présent les plus graves exceptions à la loi du produit d'asymétrie sont les dérivés halogénés dans lesquels les atomes de chlore, de brome et d'iode sont liés directement au carbone asymétrique. Il semble qu'il n'y ait plus aucune règle, aucune loi, et que la molécule se trouve dans une sorte d'état chaotique ou tout au moins de déformation extrême qui ne permette plus de fixer aucune règle sur la variation du pouvoir rotatoire.

Composés renfermant plusieurs carbones asymétriques. — Nous avons démontré précédemment que la dissymétrie moléculaire et le pouvoir rotatoire qui en est la conséquence, sont des propriétés additives, tout au moins dans le cas d'une molécule renfermant deux carbones asymétriques identiques mais inverses.

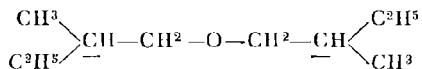
Il est vraisemblable à priori que dans le cas de carbones asymétriques quelconques, cette règle sera encore applicable. Mais la démonstration n'en peut plus être faite que par l'expérience. Dans les cas simples, les seuls qui aient été examinés actuellement, il s'est trouvé en effet que le pouvoir rotatoire constituait en gros une propriété additive, de sorte que M. Guye a pu établir les deux principes suivants :

- I. — *Dans une molécule renfermant plusieurs carbones asymétriques, chacun de ceux-ci agit comme si tout le reste de la molécule était inactif. C'est le principe de l'indépendance des effets optiques des carbones asymétriques.*
- II. — *Principe de la superposition algébrique. Les effets optiques des carbones asymétriques renfermés dans une même molécule s'ajoutent algébriquement.*

En d'autres termes : le pouvoir rotatoire d'un composé à plusieurs carbones asymétriques est égal à la somme algébrique des effets optiques de chaque carbone asymétrique, évalués successivement en considérant le reste de la molécule comme inactif.

Voici un exemple de la façon dont on peut vérifier ces deux

principes. Prenons l'*oxyde d'amyle* dérivant de deux molécules d'alcool amylique actif.



Le pouvoir rotatoire de ce corps devra, d'après ce qui précède, être égal au double du pouvoir rotatoire de l'oxyde d'amyle dérivant d'une molécule d'alcool amylique actif et d'une molécule d'alcool amylique inactif ou racémisé. On trouve, en effet, les valeurs suivantes pour les pouvoirs rotatoires spécifiques de ces corps :

$$\begin{array}{r} \text{Oxyde à deux radicaux actifs} \quad + \quad 0,98 \\ \text{— d'amyle à un radical actif} \quad + \quad 0,50. \end{array}$$

Des vérifications analogues ont porté sur les valéates d'amyle, les dérivés monobenzoylés et dibenzoylés des éthers tartriques, etc., et, en général, les vérifications sont suffisamment approchées pour qu'on puisse admettre le principe de la superposition algébrique.

Dans ces derniers temps cependant, MM. Frankland et Mac Gregor ont signalé un certain nombre d'anomalies, et ce sont encore des corps chlorés ou bromés qui présentent ces anomalies. On est forcé d'admettre, en présence de ces faits, que le principe de l'indépendance des effets optiques n'est pas absolument rigoureux. Dans le cas de groupements chimiquement actifs, la dissymétrie d'un des carbones pourrait modifier celle de l'autre. Mais la discussion de cet amendement nous entraînerait au delà des limites de notre cadre, et d'ailleurs il est nécessaire d'accumuler encore beaucoup de faits d'expérience avant de tirer une conclusion qui serait actuellement trop prématurée.

Dans les développements qui précèdent, nous n'avons pas choisi de constante pour définir le pouvoir rotatoire. En pratique, on s'est servi le plus souvent du pouvoir rotatoire spécifique ou moléculaire ; les courbes de variation de ces deux grandeurs sont du reste assez semblables ; tout au plus rencontre-t-on quelques divergences dans la position des maxima et des minima, de sorte qu'il est à peu près indifférent d'employer l'une ou l'autre.

Quelle conclusion peut-on tirer maintenant au sujet de la valeur de la notion du produit d'asymétrie ?

Bien qu'imparfaite encore, cette notion permet souvent de prévoir le signe et quelquefois la grandeur relative du pouvoir rotatoire dans une série de corps semblablement constitués. Cela suffirait déjà pour justifier son existence. Mais il y a plus : cette notion constitue en effet un pas en avant dans la connaissance de la configuration de la molécule et des phénomènes d'affinité chimique. Elle demande évidemment à être perfectionnée ; mais on peut espérer que le polarimètre constituera un jour un moyen d'investigation précieux dans un domaine où le microscope ne peut plus être d'aucune utilité.

VII. — RELATIONS ENTRE LA DISSYMMÉTRIE MOLÉCULAIRE ET LA DISSYMMÉTRIE CRISTALLINE

Nous avons insisté suffisamment dans la partie historique sur la différence fondamentale qui sépare la dissymétrie moléculaire de la dissymétrie cristalline. Rappelons simplement que cette différence réside dans le fait suivant :

La dissymétrie moléculaire a pour conséquence l'activité optique à l'état liquide aussi bien qu'à l'état dissous ou à l'état de vapeur. La dissymétrie cristalline au contraire comporte l'activité optique des cristaux, cette activité disparaissant aussitôt que l'assemblage cristallin est détruit par la fusion, la dissolution, etc.

Ce pouvoir rotatoire des corps cristallisés est accompagné presque toujours de l'apparition de facettes hémihédriques. Ainsi les quartz droit et gauche sont énantiomorphes, c'est-à-dire qu'ils possèdent des facettes hémihédriques intéressant les sommets α , et qu'ils sont exactement symétriques l'un de l'autre par rapport à un plan parallèle à l'axe A^6 .

Comme bien des corps doués du pouvoir rotatoire moléculaire présentent en même temps l'hémihédrie cristalline, on est en droit de se demander s'il existe une relation intime entre la dissymétrie moléculaire et la dissymétrie cristalline.

Pasteur a été amené tout naturellement à conclure à l'affirmative, en présence de l'analogie frappante de la dissymétrie de la molécule des acides tartriques et de l'assemblage cristallin du quartz. Il a même été jusqu'à poser le principe suivant :

Toutes les fois qu'un corps solide possède le pouvoir rotatoire en solution, il est susceptible de cristalliser avec des facettes hémihédriques.

Ce principe a été fortement discuté, ces dernières années surtout, par M. Fock d'une part et M. Traube de l'autre. Actuellement il est à peu près rejeté.

On ne conçoit pas en effet qu'il y ait une relation générale entre la constitution chimique et la forme cristalline. Si cette relation existait, il paraîtrait singulier qu'un corps dont la formule présente une symétrie parfaite, comme le tétraiodure de carbone CI_4 , pût cristalliser dans un système autre que celui du cube. Or ce composé appartient par sa forme au système quadratique.

Bien plus, les recherches de M. Le Bel ont montré que, dans certaines séries, plus la molécule est dissymétrique, plus la forme cristalline devient régulière.

Enfin, tout le monde sait que l'apparition de certaines facettes sur un cristal dépend absolument des conditions dans lesquelles s'opère la cristallisation. De fait, on connaît actuellement des composés doués du pouvoir rotatoire moléculaire, et dont la forme cristalline est rigoureusement holoédrique.

La question de savoir si la dissymétrie moléculaire entraîne avec elle le pouvoir rotatoire cristallin, ne peut être résolue actuellement. On ne connaît en effet aucun corps actif en solution qui cristallise dans l'un des trois premiers systèmes. Le jour où l'on aura découvert un pareil composé, la question sera résolue. Jusque-là, on peut la laisser en suspens ; mais tout ce que nous savons du pouvoir rotatoire moléculaire et du pouvoir rotatoire cristallin tend à faire admettre que les deux phénomènes peuvent se superposer, mais qu'il n'existe nécessairement entre eux aucune relation générale.

CHAPITRE IV

LA STÉRÉOCHIMIE DE L'AZOTE

De même que nous avons subdivisé la stéréochimie du carbone en deux grands chapitres, étudiant d'une part les isoméries géométriques et de l'autre les isoméries optiques, de même peut-on envisager la stéréochimie des composés azotés sous deux aspects, mettant d'un côté les isoméries géométriques de l'azote, et, de l'autre, ce que M. Le Bel a appelé par raison d'analogie l'azote asymétrique. Nous nous contenterons de faire de ces deux sujets deux paragraphes, pour la raison bien simple qu'ils ne constituent encore qu'un édifice incomplet, soit au point de vue théorique, soit au point de vue expérimental. L'azote est d'ailleurs un élément si bizarre, on pourrait dire si dissymétrique en ce qui concerne son atomicité, que les schémas que l'on a proposés jusqu'ici pour le représenter ne sont pas complètement satisfaisants.

I. — REPRÉSENTATION SCHEMATIQUE DE L'ATOME D'AZOTE

Autant il nous a été facile de trouver un schéma susceptible de représenter l'atome de carbone et les directions de ses valences, autant le problème est-il difficile à résoudre dans le cas de l'azote. Pour s'en rendre compte, il suffit de voir ce que deviennent ici les principes fondamentaux sur lesquels nous nous sommes appuyés pour établir le schéma tétraédrique.

Ces principes sont, on se le rappelle, la quadrivalence du carbone, l'équivalence des atomicités et la stabilité interne.

Or l'atome d'azote peut être trivalent ou pentavalent :

première ambiguïté. En second lieu, deux des affinités de l'azote pentavalent ne sont pas équivalentes aux trois autres. Enfin, la stabilité interne semble, au moins pour l'azote trivalent, n'être plus qu'un état exceptionnel et non pas l'état normal. Qu'on se rappelle en effet les nombreux phénomènes de tautomérisation que présentent un grand nombre de composés azotés. Les groupements semblent voyager librement d'un atome d'azote à un autre, sans l'intervention d'aucune énergie chimique extérieure; bien plus, l'azote communique fréquemment cette propriété singulière aux atomes de carbone qui se trouvent dans la même molécule.

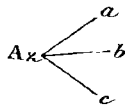
Il semble donc, à première vue, que la représentation de l'azote par un schéma de l'ordre du tétraèdre soit un problème impossible à résoudre. Il existe cependant un certain nombre de faits qui ne peuvent être interprétés à l'aide des simples formules de constitution, et pour lesquels on est obligé d'admettre une isomérisation d'ordre stéréochimique comme on l'a fait dans le cas des dérivés éthyléniques.

Nous chercherons à éclaircir la question en nous basant sur les notions d'isomérisation et de dissymétrie, et nous développerons ensuite les théories les plus rationnelles qui ont été émises pour représenter schématiquement l'atome d'azote.

Prenons d'abord le cas de l'azote trivalent, et voyons si ce dernier doit ou non posséder une configuration plane comme l'ont admis certains auteurs.

Il n'existe actuellement aucun corps répondant à la formule $Az R R'R''$ qui soit doué de pouvoir rotatoire. Tous les essais qui ont été faits pour dédoubler un composé bâti sur ce type ont échoué. Il a été démontré que tout milieu dissymétrique devait être actif à la lumière polarisée. On en a conclu de suite que les composés $Az R R'R''$ n'étaient pas dissymétriques, qu'ils possédaient encore un élément de symétrie, le plan comprenant l'atome d'azote et les trois groupements R, R' et R'' . L'azote trivalent devait donc posséder une configuration plane.

Ce raisonnement ne tient pas debout : il faudrait supposer, en effet, que les groupements R, R', R'' sont concentrés en des points matériels pour pouvoir être situés dans un même plan. Cette supposition est évidemment absurde. Un groupement $Az abc$ est donc dissymétrique et peut être représenté par la configuration ci-contre :



Pourquoi ne possède-t-il donc jamais de pouvoir rotatoire? A cette question deux réponses sont possibles, toutes deux également plausibles. D'abord on peut avoir affaire à un racémique que les moyens actuels ne permettent pas de dédoubler. Le cas se présente déjà pour certains dérivés du carbone : à plus forte raison est-ce admissible pour l'azote. La deuxième réponse, la plus vraisemblable, est qu'une pareille molécule ne présente pas de configuration stable et que les groupements $RR'R''$ se trouvent au même instant dans toutes les positions possibles autour de l'atome d'azote ; l'ensemble formerait dans ce cas un milieu sinon symétrique, du moins absolument homogène et régulier, dans lequel toutes les dissymétries partielles s'annuleraient mutuellement. Cette solution est d'accord avec la disparition de la stabilité interne et les phénomènes de tautomérie ; elle s'accorde également avec le fait qu'on n'a jamais constaté d'isomérisation dans le cas d'un composé de la forme $Az R R' R''$ (1).

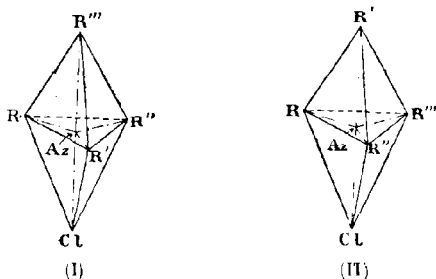
La conclusion est donc qu'il est impossible actuellement d'attribuer une configuration quelconque à un atome d'azote trivalent dont les trois affinités sont saturées par des groupements monoatomiques.

Envisageons maintenant le cas de l'azote pentavalent. L'expérience nous apprend ici que lorsque les cinq affinités de l'atome d'azote sont saturées par des groupements différents (dont l'un notamment est un atome Cl, Br, etc., les autres étant des radicaux alcooliques), le composé résultant est susceptible de se présenter sous deux formes inverses douées de pouvoir rotatoire de signe contraire. Par contre, dès que deux des groupements deviennent identiques, l'isomérisation et l'activité optique disparaissent.

Il résulte de là que le schéma qui représentera le composé $Az R R' R'' R''' Cl$ devra admettre une forme énantiomorphe, tandis que celui qui correspond à la formule $Az R^2 R' R'' Cl$ possèdera encore au moins un élément de symétrie.

On a proposé de représenter le premier de ces corps par la configuration suivante (I) :

(1) M. Schiff a signalé il est vrai le cas de deux isomères répondant à la même formule $Az H. R. R'$, mais ces isomères ont été mal étudiés, et d'ailleurs M. Schiff n'est jamais revenu sur ce sujet.



C'est en somme une double pyramide à base triangulaire au centre de laquelle se trouve l'atome d'azote. Ce schéma admet, il est vrai, un inverse non superposable, mais il présente de graves inconvénients.

On a admis en effet que les valences supplémentaires de l'azote étaient dirigées vers les sommets supérieur et inférieur. S'il en est ainsi, le composé précédent doit prendre naissance lorsqu'on fixe le chlorure $R'''Cl$ sur le composé $Az R R' R''$. On devrait donc obtenir un nouvel isomère, mais non un inverse du précédent en fixant le chlorure $R'Cl$, par exemple, sur le composé $Az R R' R''$ (II); bref, il existerait un certain nombre d'isomères stéréochimiques répondant à la formule $Az R R' R'' R''' Cl$, tandis qu'on n'a jamais obtenu que les deux inverses mentionnés plus haut.

Ces schémas sont donc imparfaits, si on leur attribue une forme rigide. On peut toutefois les conserver à condition de supprimer l'état de stabilité interne, ou du moins d'admettre qu'il n'existe qu'une position d'équilibre stable (avec la position inverse par conséquent), et que toutes les autres configurations se transforment immédiatement dans la configuration stable par suite de la permutation des groupements les uns avec les autres.

Si deux groupements R et R'' deviennent identiques, les deux schémas deviennent superposables et l'isomérisme disparaît.

La condition de l'isomérisme et de l'activité optique des composés azotés est donc la saturation des cinq valences de l'azote par des groupements différents.

En somme, la notion de la dissymétrie ne nous a fourni aucun schéma général satisfaisant pour représenter l'atome d'azote trivalent : dans le cas de l'azote pentavalent, elle conduit

à adopter, avec toutes les restrictions énoncées plus haut, un schéma ayant la forme d'une double pyramide.

II. — ISOMÈRES GÉOMÉTRIQUES DE L'AZOTE

La détermination de la configuration de l'atome d'azote uni à trois radicaux différents n'offre actuellement qu'un intérêt secondaire puisqu'elle n'est nécessitée par l'apparition d'aucun phénomène d'isomérisation; mais il n'en est pas de même lorsque deux des valences de cet atome d'azote sont saturées par un même atome, carbone ou azote. Nous avons mentionné en effet, dans la partie historique, que depuis assez longtemps, on avait signalé l'existence d'oximes isomériques dérivant d'une même cétone. Le nombre de ces isomérisations s'est notablement accru depuis cette époque : on en a trouvé également parmi les phénylhydrazones, et l'étude des dérivés diazoïques a amené M. Hantzsch à considérer l'isomérisation de ces derniers comme étant du même ordre que celle des oximes.

Bien que dans le cas des oximes et des hydrazones au moins il ne paraisse plus y avoir de doute possible, le peu de stabilité des composés azotés et la fréquence des phénomènes de tautomérie ne permettent pas de tirer des conclusions dont la certitude approche, même de très loin, celle des spéculations auxquelles donnent lieu les isomérisations du carbone. D'ailleurs, les faits eux-mêmes manquent souvent des garanties nécessaires, et leur interprétation peut dès lors être excessivement large dans un sens et dans l'autre. Aussi nous contenterons-nous de signaler en passant les principales théories qui ont été édifiées au sujet de la stéréochimie de l'azote pour nous arrêter un peu plus longtemps sur la théorie de MM. Hantzsch et Werner qui semble actuellement être la plus conforme aux faits d'expérience.

Les isomères géométriques de l'azote peuvent être de deux sortes : les uns renfermant le groupement,



les autres le groupement



ISOMÈRES GÉOMÉTRIQUES DU CARBONE ET DE L'AZOTE. — Dans ce groupe rentrent les oximes isomériques, telles que celles de l'acétophénone C^6H^5 . $C(AzOH)$. CH^3 ; les acides oximides RC . $(AzOH)$. CO^2H ; les acides hydroxamiques substitués R . $C(AzOH)$. OC^2H^3 , etc.; puis les hydrazones isomériques, comme celles de l'acétophénone, etc.

On a cherché d'abord à expliquer l'existence de ces isomères par une différence de constitution; par exemple, de deux oximes, l'une aurait la constitution normale $\begin{matrix} R' \\ R \end{matrix} > C = AzOH$, et l'autre aurait une structure d'anhydride interne $\begin{matrix} R' \\ R \end{matrix} > C - AzH$. Cette

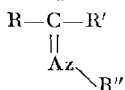
hypothèse paraissait de prime abord d'autant mieux justifiée que dans bien des réactions les oximes se comportent tantôt comme l'oxime normale, tantôt comme le tautomère. Elle n'explique cependant pas le fait qu'on n'obtient jamais d'isomères lorsque les radicaux R et R' sont identiques; de plus, les oximes fonctionnent dans toutes les réactions nettes comme si elles possédaient la forme normale, de telle sorte qu'on peut actuellement laisser de côté ce mode d'interprétation qui n'est pas conforme à la majorité des faits.

On a essayé d'autre part d'expliquer les isoméries géométriques de l'azote en admettant que ce dernier devient pentavalent; on ramènerait ainsi le cas dont nous nous occupons ici à celui des bases quaternaires actives. Cette hypothèse doit encore être repoussée; premièrement parce que le nombre d'isomères auquel elle conduit n'est pas du tout conforme à celui que l'on a trouvé expérimentalement; ensuite parce que M. Brühl a démontré par ses recherches spectroscopiques que l'azote de l'hydroxylamine et de ses dérivés était trivalent.

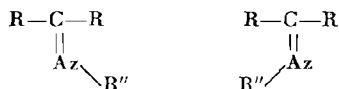
Citons encore la théorie soutenue primitivement par MM. V. Meyer et Auwers, théorie qui consistait à considérer les isoméries des di-oximes comme des sortes de positions avantageuses devenues fixes par suite d'un arrêt dans la rotation des atomes de carbone l'un par rapport à l'autre.

La théorie de MM. Hantzsch et Werner est basée sur un principe tout différent: ces savants admettent que, lorsque l'azote est lié doublement à un atome de carbone (ou à un atome d'azote), le groupement rattaché à la troisième valence n'est pas situé dans le plan des deux autres, et qu'il ne peut pas non plus osciller librement d'un côté ou de l'autre de ce plan.

Si par exemple nous admettons que le plan qui contient les valences communes du carbone et de l'azote soit perpendiculaire à cette page, le radical R'' se trouvera immobilisé autour d'une position moyenne telle que celle-ci



en raison des attractions ou des répulsions exercées sur lui par les autres groupements ou atomes renfermés dans la molécule. D'après MM. Hantzsch et Werner, il existera, par raison de symétrie, deux positions d'équilibre du groupement R'' d'un côté et de l'autre du plan CAz , tout au moins dans le cas où les groupements rattachés au carbone sont les mêmes.



Or ces deux configurations sont identiques : on peut les faire coïncider exactement par un simple rabattement. Il en résulte que la théorie ne prévoit pas l'existence de deux isomères répondant à la formule $\begin{array}{c} R \\ R > C = AzR'' \end{array}$, et en réalité on n'a trouvé jusqu'à présent aucune isomérisie de ce genre.

Remplaçons maintenant le groupement R par un radical différent R' . Les deux positions d'équilibre pourront encore exister, mais elles ne seront pas forcément symétriques, et elles correspondront par conséquent à deux isomères qui différeront par les propriétés physiques et chimiques, et en particulier par la stabilité. Ces deux configurations seront par exemple les suivantes :



Tel est le principe fondamental de la théorie de M. Hantzsch. Remarquons qu'on ne peut pas lui faire l'objection qui a été soulevée lorsqu'il s'est agi de dérivés de l'azote du type $Az \begin{array}{l} / R \\ - R' \\ \backslash R'' \end{array}$, à savoir l'absence de l'activité optique. Nous nous trouvons

en effet ici dans un cas analogue à celui des dérivés éthyléniques, et il n'est pas plus difficile d'expliquer l'inactivité d'une oxime que celle de l'acide cinnamique par exemple.

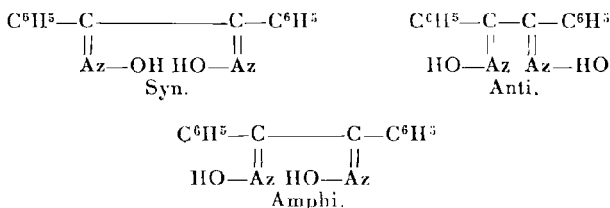
Appliquons maintenant cette théorie au cas des oximes et des hydrazones.

Oximes. — Une aldoxime $R.CH = Az.OH$ peut, d'après ce qui précède, exister sous deux formes qu'on représentera par des configurations analogues à celles-ci :



La première a été désignée sous le nom de *syn-aldoxime*, la seconde sous le nom d'*anti-aldoxime*. C'est le cas par exemple de la benzylidène-oxime $C^6H^5.CH = AzOH$ qui se présente en effet sous deux formes bien distinctes.

Une dioxime dérivant d'une dicétone, la benzile-dioxime par exemple, pourra exister sous trois modifications :



La première est désignée par le préfixe *syn*, la deuxième par le préfixe *anti*, et la troisième par le préfixe *amphi*. Ces trois modifications sont actuellement connues.

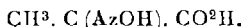
Nous pourrions citer encore de nombreuses applications de la théorie aux *acides cétooxime-carbonique* et *aldoxime-carbonique* et aux *acides éthylbenzhydroxamiques* de M. Lossen :



Il résulte de ce qui précède, qu'en général le nombre des isomères prévu par la théorie de MM. Hantzsch et Werner coïncide tout à fait avec celui que fournit l'expérience.

Il se présente toutefois des cas dans lesquels on n'a pu isoler

qu'une seule des modifications susceptibles d'existence. On ne connaît par exemple qu'une seule oxime de l'acide pyruvique :



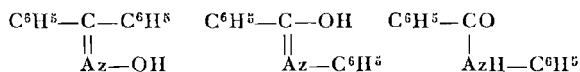
Mais ces faits isolés ne constituent pas des anomalies, car nous avons dit plus haut que les deux isomères pouvaient différer par leurs propriétés chimiques, et en particulier par leur stabilité. Or nous verrons tout à l'heure qu'un caractère essentiel des isomères géométriques de l'azote est de pouvoir se transformer très facilement l'un dans l'autre ; ou plutôt, l'une des modifications étant toujours moins stable que l'autre dans des conditions bien déterminées, elle tendra à se transformer dans la modification stable. Il se peut dès lors que l'instabilité du premier isomère soit telle que celui-ci ne soit pas susceptible d'existence, et qu'il devienne impossible de l'isoler dans les conditions actuelles.

Il s'agit maintenant de déterminer la configuration des stéréoisomères ; en d'autres termes, de chercher laquelle des deux oximes constitue la modification *syn*, et laquelle constitue la modification *anti*.

La principale méthode que l'on possède pour résoudre le problème est basée sur une réaction singulière découverte par M. Beckmann et à laquelle on a donné le nom de *migration moléculaire*. Cette réaction est la suivante :

Lorsqu'on fait agir sur une oxime certains réactifs tels que le perchlorure de phosphore, l'acide sulfurique concentré, l'acide chlorhydrique, etc., on la transforme en un composé isomérique qui prend naissance par suite de la permutation du groupement OH et du groupement rattaché à l'atome de carbone voisin de l'azote.

Traitions par exemple la benzophénone-oxime par le perchlorure de phosphore en solution éthérée, nous obtiendrons de la benzanilide, ou plutôt le tautomère de cette dernière qui se transforme ensuite spontanément en benzanilide :



La réaction est à peu près quantitative.

Il semble naturel d'admettre que les groupements qui émi-

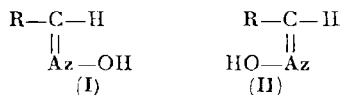
grent se trouvent dans une position aussi voisine que possible.

Prenons maintenant une cétoxime susceptible d'isomérisie, soit la tolylphénylcétone-oxime



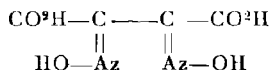
et soumettons chaque modification à l'action du perchlorure de phosphore. La première modification fournira évidemment de la benzoyltoluidine, tandis que la seconde donnera naissance à de la toluylaniline.

D'autres procédés sont applicables au cas des aldoximes. On a remarqué que, de deux aldoximes, l'une perd facilement de l'eau pour donner naissance à un nitrile, tandis que l'autre ne subit pas cette décomposition à moins qu'elle ne s'isomérisie auparavant. Si l'on admet que cette déshydratation est directement liée au voisinage des groupements H et OH, on en conclura que la première oxime possède la configuration I et la seconde la configuration II :

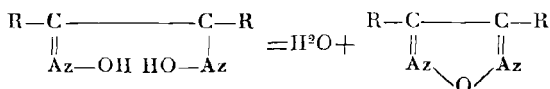


C'est à la modification I qu'on donne le nom de *syn*, l'isomère étant désigné par le préfixe *anti*.

De même, l'acide *anti-glyoxime dicarbonique* qui se décompose sous l'action de l'anhydride acétique en cyanogène, en acide carbonique et en eau, devra posséder la configuration suivante :



Enfin, les *syn*-dioximes des dicétones donneront naissance facilement à des anhydrides internes, les *pentadiazoxadiènes* ou *azoxazols*,



Telles sont les principales méthodes sur lesquelles MM. Werner et Hantzsch se sont basés pour déterminer la configuration des oximes stéréo-isomériques.

Nous avons dit plus haut que, dans des conditions données, la stabilité des oximes stéréo-isomériques était souvent très différente; aussi a-t-on remplacé quelquefois les préfixes *syn* et *anti* par les suffixes *stables* et *instables*. Cette qualification devrait être rejetée, car elle introduit une certaine ambiguïté; en effet, on peut l'employer et on l'emploie souvent dans deux sens différents: l'oxime instable est tantôt celle qui se transforme spontanément ou sous l'influence d'un réactif, dans son isomère; tantôt c'est celle qui se décompose le plus facilement en perdant de l'eau, de l'acide carbonique, etc. Il est donc préférable de conserver les désignations de *syn* et *anti*.

La transformation d'une oxime dans son stéréo-isomère peut s'effectuer soit spontanément, soit sous l'action de la chaleur, soit encore sous l'influence d'un agent chimique. Elle est quelquefois totale, quelquefois incomplète et donne naissance alors à un état d'équilibre qui dépend des conditions extérieures et de la nature de l'oxime.

Dans les deux premiers cas (transformation spontanée ou par la chaleur), l'isomérisation s'effectue toujours dans le même sens pour chaque oxime. Dans le troisième cas elle peut se faire dans les deux sens suivant le milieu ou l'agent employé.

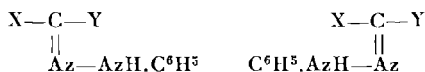
Ainsi les *syn*-aldoximes de la série aromatique se transforment généralement en *anti*-aldoximes sous l'action de la chaleur, tandis que le gaz chlorhydrique donne toujours naissance au chlorhydrate de l'isomère *syn*. Les *syn*-glyoximes sont stables en solution alcaline et les *anti*-glyoximes en solution acide; ces divergences ont été expliquées par la formation de produits d'addition intermédiaires, dont l'existence n'est, il faut le dire, pas toujours absolument démontrée.

Quoi qu'il en soit, il est hors de doute que la constitution des oximes influe beaucoup sur les stabilités respectives des stéréo-isomères. Suivant la nature des groupements R, R', etc., rattachés au carbone, le radical OH se trouvera attiré ou repoussé avec une force variable, et la répulsion pourrait être telle que la modification dans laquelle les deux groupements sont voisins fût absolument instable. On a été jusqu'à dresser une sorte de table des attractions et des répulsions du groupe OH pour les différents radicaux, cette table permettrait de pré-

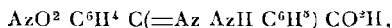
voir la stabilité relative des aldoximes et des cétoximes stéréoisomériques. Nous n'insisterons pas davantage sur ce point qui implique des hypothèses un peu hasardées sur les actions spécifiques des groupements les uns sur les autres.

Il va sans dire que, dans le cas des acides oximidés, les constantes de dissociation vont de pair avec les stabilités respectives des stéréoisomères.

Hydrazones. — Les hydrazones présentent des phénomènes d'isomérisie analogues, avec la seule différence que c'est la position du groupement Az R R' qui en sera l'origine. Ainsi une cétone X CO Y pourra donner naissance à deux phénylhydrazones stéréoisomériques qui seront représentées par les configurations suivantes :



On connaît par exemple deux phénylhydrazones de l'acide o-nitrophénylgyoxylique,



on a signalé également deux phénylhydrazones de la tolylphénylcétone, etc.

De même que les oximes, ces hydrazones isomériques jouissent d'une stabilité différente. Elles se transforment dans des conditions variables les unes dans les autres, de sorte que leur isomérisie est évidemment du même ordre. Leur étude est cependant bien moins avancée que celle des oximes, car les rares méthodes que l'on possède pour déterminer leur constitution ne s'appliquent qu'à des cas tout à fait particuliers.

ISOMÈRES GÉOMÉTRIQUES DE L'AZOTE. — Dans cette catégorie rentrent les corps qui renferment le groupement — Az = Az —, c'est-à-dire la grande classe des diazoïques et des azoïques.

On sait depuis longtemps que les diazoïques se présentent sous deux formes isomériques, qui se différencient par des caractères généralement très nets. On peut dire qu'il n'y a pour ainsi dire pas de cas limites.

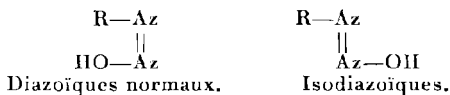
Les uns, ceux que l'on a appelé les *diazoïques normaux*, sont extrêmement instables ; ils perdent de l'azote lorsqu'ils sont dissous en se décomposant suivant la réaction de Griess ; ils se laissent copuler très facilement avec des phénols et les oximes. Ils détonent violemment lorsqu'on les chauffe à l'état sec.

Les autres (*isodiazoïques*) sont stables : ils ne se laissent pas copuler et ne sont pas explosifs en général.

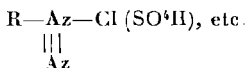
La nature de l'isomérisie des diazoïques et des isodiazoïques est une question qui n'est pas résolue actuellement. Une discussion extrêmement vive s'est élevée durant de longues années, entre MM. Bamberger, v. Meyer et von Pechmann d'une part, et M. Hantzsch de l'autre.

Les trois premiers savants ont admis, en se basant sur des expériences purement chimiques, que l'isomérisie dont il s'agit est une isomérisie de constitution, les diazoïques normaux possédant la formule adoptée ordinairement $R-Az = Az-OH$, tandis que les isodiazoïques seraient des nitrosamines $R-AzH-AzO$ ou des dérivés analogues.

M. Hantzsch a été amené par ses recherches sur les oximes à considérer l'isomérisie des diazoïques comme tout à fait semblable à celle des oximes ou des hydrazones. Les diazoïques normaux auraient la configuration syn et les isodiazoïques la configuration anti :



De plus, les sels de diazoïques dérivant des acides forts constitueraient une troisième catégorie comparable aux sels d'ammonium, l'un des atomes d'azote devenant pentavalent :



Les preuves données par M. Hantzsch, à l'appui de sa manière de voir, sont en grande partie d'ordre physique. Elles sont basées par exemple sur les constantes de dissociation. Ces preuves ne sont en soi ni meilleures ni moins bonnes que celles qui ont été fournies par MM. von Pechmann, Bam-

berger et V. Meyer. Nous le répétons encore, malgré tout l'attrait que présente la théorie de M. Hantzsch, la question n'est pas résolue, et elle paraît extrêmement difficile et délicate à résoudre. Il faudrait un livre entier pour résumer les innombrables travaux qui ont été entrepris pour défendre l'une et l'autre théorie, aussi bornerons-nous à ce léger aperçu l'étude de ce dernier point du domaine si mystérieux des isoméries de l'azote.

III. — L'AZOTE ASYMÉTRIQUE

Nous avons dit plus haut que le seul cas où l'atome d'azote était susceptible de rendre dissymétrique, et par conséquent active, la molécule qui le renferme, était le cas où l'azote pentavalent était relié à cinq groupements différents, notamment à quatre radicaux alcooliques et à un atome de chlore, de brome, etc.

On rencontre donc ici une certaine analogie avec les composés du carbone, de là le nom d'*azote asymétrique* attribué à l'atome d'azote remplissant les conditions énoncées ci-dessus.

Les dérivés de l'azote asymétrique sont actuellement fort peu nombreux. On les prépare par introduction successive des divers radicaux méthyle, propyle, benzyle, etc., dans la molécule de l'ammoniaque. Le produit ainsi obtenu est naturellement inactif et ne peut être dédoublé que par l'action des ferments (*pénicillium*). L'activité des sels des bases quaternaires est extrêmement instable, et les conditions favorables au dédoublement sont encore mal connues. D'autre part, il suffit de remettre en liberté la base hydroxylée correspondante pour racémiser presque immédiatement le produit.

M. Le Bel a donc dû se borner à une démonstration qualitative de l'activité optique des composés renfermant un azote asymétrique ; il est difficile d'espérer arriver à mieux, étant donné l'état d'instabilité interne qui caractérise les molécules azotées.

STÉRÉOCHIMIE DES COMPOSÉS DU PLATINE ET DU COBALT

On sait que certains métaux, le cobalt et le platine en particulier, jouissent de la propriété remarquable de former des combinaisons avec l'ammoniaque et certains éléments électro-

négatifs (Cl, AzO³, etc.) qui diffèrent nettement des sels doubles ordinaires, en ce sens qu'une partie de ces derniers éléments possèdent des propriétés spéciales.

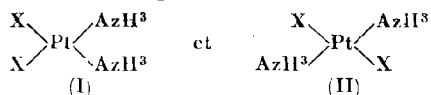
Ainsi, parmi les composés du cobalt, on rencontre une série de sels que l'on a désignés sous le nom de sels roséocobaltiques, et qui répondent à la formule CO (Az H³)³ X³, X représentant un atome de chlore, un groupement AzO³, etc. Le chlorure roséocobaltique CO (Az H³)³ Cl³ est caractérisé par ce fait que le nitrate d'argent n'en précipite que deux atomes de chlore en donnant naissance au nitrate correspondant, CO (Az H³)³ Cl (AzO³)². D'autre part, la détermination des conductibilités électriques a montré que, des trois atomes de chlore, deux seulement sont dissociables à l'état d'ions.

Les composés du platine présentent des phénomènes analogues, qu'on ne peut expliquer que par une liaison différente de l'atome métallique d'une part et des éléments électro-négatifs de l'autre.

A ces faits déjà fort intéressants vient s'ajouter, dans certains cas, l'existence d'isomères qu'il est impossible de représenter par des formules ordinaires de constitution.

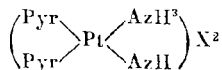
On connaît par exemple deux séries de dérivés de platine, les sels de *platosamine* et ceux de *platosémidiamine* qui répondent tous à la formule générale Pt (Az H³)² X².

M. Werner a proposé de représenter ces deux isomères par des formules stéréochimiques planes

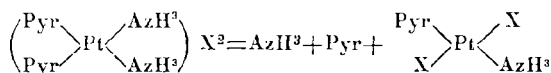


et il a montré qu'en effet ces formules expliquaient assez bien certaines réactions, notamment l'action de la pyridine sur ces sels.

Dans le sel (I), les groupements X ne fonctionnent pas comme ions. On admet en conséquence qu'ils sont reliés directement au métal. Traitons ce sel par deux molécules de pyridine (Pyr); nous obtenons un nouveau composé répondant à la formule Pt (Az H³)² (Pyr)² X², dans lequel les groupements X sont cette fois dissociables. Il faut donc admettre que la pyridine s'est substituée aux atomes de chlore.



Si maintenant on chauffe ce sel double, il perd une molécule de pyridine et une molécule d'ammoniaque en donnant naissance à un sel appartenant à la série II :



Quelle que soit la façon dont s'effectue cette transformation, elle ne peut donner naissance qu'à un seul corps. On montrerait au contraire que si l'on soumet le sel II à la même série de réactions, on obtient en définitive deux composés de la même série, par suite du départ de deux molécules de pyridine ou de deux molécules d'ammoniaque. Or ces déductions théoriques ont été complètement confirmées par l'expérience, ce qui a permis d'attribuer la formule I aux sels de platosemidiamine, et la formule II aux sels de platosamine.

Pour terminer, nous mentionnerons l'application que M. Werner a faite des schémas stéréochimiques aux composés du cobalt hexavalent. Les sels praséocobaltiques et violéocobaltiques notamment sont isomériques. On pourrait les représenter par des octaèdres dont les sommets seraient occupés par les six groupements rattachés au métal. On peut en effet se rendre compte facilement qu'un tel schéma n'admet que deux isomères possibles répondant à la formule $\text{CO}(\text{AzH}^3)_4\text{X}^2$.

Cette application des notions stéréochimiques aux composés inorganiques mérite donc d'être développée et poursuivie, et il est à espérer qu'elle ne sera pas limitée longtemps aux sels du cobalt et du platine.

CHAPITRE V

STÉRÉOCHIMIE ET TAUTOMÉRIE

L'édifice est maintenant reconstruit ; les pièces qui le composent ont été choisies avec soin, de façon à éliminer celles dont la solidité offrirait le moindre doute. Elles ont ensuite été assemblées pour former un tout homogène et surtout inattaquable.

Et pourtant cet édifice en apparence si solide est l'un de ceux dont on peut dire qu'il n'est pas destiné à durer. Chaque théorie, si fructueuse soit-elle en résultats divers, n'est qu'une destruction ou tout au moins un remaniement de la théorie qui l'a précédée ; elle doit à son tour être trouvée un jour en défaut, et céder alors sa place à une hypothèse nouvelle, plus complexe et par conséquent plus voisine de la réalité.

La stéréochimie est actuellement arrivée à un point où d'une part elle a donné tout ce qu'elle pouvait donner, et où d'autre part ses imperfections de jour en jour plus apparentes nécessitent sa transformation complète. Essayons de juger son œuvre et de prévoir son avenir.

La stéréochimie du carbone est en somme une théorie statique. Elle se base sur des conceptions d'équilibre pour établir la constitution des molécules ; les vérifications expérimentales qu'elle admet se rapportent à des états d'équilibre différents, résultant d'actions exercées par les atomes ou les groupements les uns sur les autres.

La stéréochimie enseigne que, pour une molécule constituée par les mêmes éléments, il peut exister plusieurs états d'équilibre qui se traduisent par des isomères doués de propriétés chimiques ou de propriétés physiques distinctes. De

plus, elle permet de prévoir le nombre et la nature de ces isomères, et par conséquent des états d'équilibre correspondants.

Pour résoudre ces problèmes, la stéréochimie s'appuie sur les trois principes fondamentaux que nous avons développés dans les premières pages de ce fascicule. De ces principes, deux seulement sont actuellement inattaquables ; ceux de la quadrivalence et de l'équivalence des atomicités du carbone. Le troisième n'est plus admissible aujourd'hui sous sa forme absolue.

Nous avons déjà vu à propos de l'azote que la stabilité de l'édifice moléculaire est une chose très relative, et que la transformation d'une modification en son isomère est souvent un phénomène absolument spontané. C'est dire qu'un groupement peut, sans l'intervention d'une énergie extérieure, changer sa position relative dans la molécule à laquelle il appartient.

Si encore l'anomalie que nous venons de mentionner était propre à l'azote seulement, on pourrait expliquer les phénomènes d'isomérisation par des considérations de stabilité et de déformation analogues à celles d'une tige que l'on a pliée brusquement et qui revient peu à peu à une position voisine de celle qu'elle occupait primitivement.

Mais le carbone lui-même présente de ces singularités, et il sera nécessaire, si nous voulons conserver le plus possible des notions stéréochimiques, de donner à ces dernières une signification plus large et surtout plus dynamique. Avant d'arriver à ce dernier développement, recherchons les côtés sous lesquels le principe de la stabilité interne se trouve en défaut.

Les phénomènes incompatibles avec cette stabilité sont au nombre de deux : c'est d'une part la *racémisation spontanée*, et de l'autre la *tautomérie*. Nous avons déjà dit quelques mots de la première qui, relativement rare dans le cas du carbone, est beaucoup plus fréquente dans celui de l'azote. Certains dérivés maliques, par exemple, perdent leur activité optique lorsqu'ils ont été préparés depuis un certain temps. Ce phénomène est, il est vrai, accompagné d'une polymérisation lente ; mais toujours est-il qu'on constate le passage d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre sans l'intervention d'une force extérieure.

Bien plus nombreux sont les phénomènes d'isomérisation et par conséquent de racémisation qui s'effectuent sous l'influence

d'agents absolument neutres en apparence, et qui sont tout aussi difficiles à expliquer que les précédents si l'on conserve à la lettre le principe de la stabilité.

Pourquoi l'amylate de sodium actif se transforme-t-il, lorsqu'on le chauffe, en amylate inactif ? La permutation de deux des groupements ne peut être facilitée par aucune réaction d'addition, comme on pourrait l'admettre à la rigueur dans quelques cas. Pourquoi observe-t-on également une isomérisation de l'acide tartrique et des acides polyatomiques sous l'influence de la chaleur et de l'eau, de la pyridine, etc. ?

Et les phénomènes de tautomérie présentés par l'éther acétylacétique ne sont-ils pas aussi incompatibles avec la stabilité interne ? Nous voici en présence d'un corps qui passe spontanément d'une modification à une autre, soit en solution, soit à l'état pur, et cela sans qu'une quantité de chaleur appréciable soit mise en liberté par ce travail interne.

Mais les critiques ne doivent pas se borner seulement au principe fondamental. La notion de la liaison mobile, celle de la position avantagée, celle de la stabilité des liaisons multiples, et même les notions qui sont à la base du carbone asymétrique sont en défaut dans bien des cas. Comment faire cadrer ces principes avec les phénomènes d'isomérisation des dérivés éthyléniques, en particulier la transformation de l'acide oléique et de ses homologues en acides de la série élaïdique sous la seule influence des vapeurs nitreuses ? Il peut en effet y avoir inversion des valences du carbone, non seulement lorsqu'il s'agit de carbones simplement liés, mais même dans le cas des dérivés éthyléniques.

Un dernier phénomène est venu s'ajouter aux précédents pour restreindre encore la rigueur des notions stéréochimiques et pour bouleverser toutes les idées acquises sur la dissymétrie moléculaire. En partant d'un même composé actif, l'asparagine gauche, M. Walden obtient deux inverses, les acides bromosucciniques droits et gauches, en employant respectivement deux agents absolument inactifs, l'acide bromhydrique et les vapeurs nitreuses d'une part, le bromure de phosphore et l'acide azoteux dissous de l'autre. On comprendrait encore une racémisation ; une inversion sans racémisation demeure inexplicable.

Il faut reconnaître qu'on a fait bien des tentatives pour transformer la notion primitive de stabilité et la rendre compatible

avec tous les faits que nous venons de mentionner. On a abandonné l'idée de fixité absolue, d'équilibre au repos, pour attribuer aux atomes un mouvement de vibration ou d'oscillation autour d'un centre moyen. Sous l'action de la chaleur, ces oscillations augmenteraient d'amplitude, à tel point que l'atome ou le groupement pourrait, à un moment donné, dépasser une certaine zone d'attraction au delà de laquelle il serait soumis à d'autres actions plus fortes qui le retiendraient dans une nouvelle position sans que la transformation puisse être réversible. Cette hypothèse de M. Werner peut expliquer l'isomérisation de l'amylate de sodium, mais elle est déjà insuffisante dans le cas des dérivés éthyléniques. De plus, elle est basée sur des actions d'attraction et de répulsion que nous ne connaissons pas.

Les travaux de M. Meyer et de M. Bischoff ont montré en effet qu'il ne s'agit pas seulement d'actions spécifiques, mais aussi d'actions mécaniques (frottement, choc, etc.); ces actions sont souvent assez fortes pour amener l'instabilité absolue d'un isomère; à plus forte raison peuvent-elles provoquer son instabilité relative, c'est-à-dire le passage graduel d'une configuration à une autre.

De plus, l'hypothèse de M. Werner, comme toutes celles qui font de la valence une force unique douée d'orientation et de sens, se trouve complètement en défaut en présence des phénomènes de tautomérisation présentés par les dérivés azotés.

Comment par exemple faire cadrer cette idée de la valence avec le fait que les phénylméthylpyrazols 1,3 et 1,5 sont identiques?



Comment expliquer de même la tautomérisation des diazo-amidés et celle des dérivés formazyliques?

Dans ces derniers l'atome d'hydrogène n'est pas rattaché d'une façon fixe à un atome de carbone ou d'azote. Il erre librement de l'un à l'autre pour ne se fixer que lorsqu'on introduit dans la molécule un autre groupement qui sert pour ainsi dire à le caler.

Dès lors la notion de valence devient une chose vague et

indéterminée, sur laquelle on ne peut plus établir aucune constitution, encore moins une configuration.

Que conclure de tout cela ? Que l'affinité est une force homogène, issue d'un point central, l'atome, autour duquel on pourra décrire une série de surfaces équipotentielles ? Ce n'est pas possible, car on ne peut concevoir pourquoi dans certains cas cette force se résoudrait en deux composantes, d'autres fois en trois, d'autres fois en quatre. Chaque atome a évidemment en dehors des actions spécifiques qu'il peut exercer sur des groupements voisins une propriété particulière, la valence qui est douée de la qualité de nombre et de celle d'orientation.

D'où vient cette propriété mystérieuse de la matière ? Nous ne le savons pas, nous ne la connaissons pas dans sa nature. Pourquoi nous étonner dès lors des anomalies que nous pouvons rencontrer lorsque nous l'utilisons sous une forme qui n'est qu'une interprétation adaptée à nos sens et à nos moyens.

Il faut attribuer avant tout à la notion de constitution de la molécule une signification plus large et surtout plus dynamique. Il ne faut pas vouloir à toute force rattacher un atome à un autre par une chaîne plus ou moins élastique, mais unique ; il faut au contraire considérer que la position de cet atome dépend des actions, des forces qui s'exercent entre lui et tous les autres atomes renfermés dans la même molécule. Qu'y a-t-il dès lors de surprenant à ce qu'il se rencontre pour un même atome et une même molécule deux états d'équilibre plus ou moins voisins, et tels qu'il ne faille qu'une force très minime pour passer de l'un à l'autre.

On pourrait comparer ce système à celui composé d'une bille roulant sur une surface sinusoïdale extrêmement voisine d'une surface plane. Un léger effort suffirait pour faire passer la bille d'une concavité dans une autre.

On conçoit qu'en pareil cas il ne peut plus être question du principe de la stabilité interne et des notions d'isomérisie stéréochimique qui en découlent.

Mais nous le répétons, ces cas d'équilibres multiples sont rares, et nous avons le droit de conserver, en faisant la part de l'inconnu, les principes du carbone tétraédrique et du carbone asymétrique qui nous ont été si utiles pour expliquer et même pour prévoir des phénomènes devant lesquels la théorie atomique s'est montrée impuissante.

La stéréochimie actuelle est évidemment trop simple. Elle doit être transformée; mais dût-elle disparaître et se fondre complètement dans une théorie nouvelle, elle aura toujours eu le mérite d'avoir préparé les voies de cette idée nouvelle, ne fût-ce qu'en montrant plus nettement l'insuffisance et l'imperfection de nos idées sur l'affinité et les propriétés de la matière.

Cette théorie plus parfaite viendra-t-elle à son tour? Nul n'a le droit de répondre négativement. Cependant tout développement a une limite, et il ne faut pas oublier que cette limite, nous la portons avec nous, elle est liée à nos sens; le jour où nous la dépasserons, l'expérience nous fera défaut, et les hypothèses que nous pourrons émettre n'auront d'autre valeur que celles d'un simple rêve.

BIBLIOGRAPHIE (1)

OUVRAGES CLASSIQUES

Die Lagerung der Atome im Raume, J.-H. Van't Hoff (2^e édition. Brunswick, Vieweg, 1894).

Handbuch der Stereochemie, C.-A. Bischoff (Francfort, Bechhold, 1894).

Précis de stéréochimie, A. Hantzsch. Traduit de l'allemand par MM. Ph. Guye et Gauthier (Paris, G. Carré, 1894).

Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen, Landolt (Brunswick, Vieweg, 1898).

PRINCIPAUX MÉMOIRES

Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels, Pasteur, Paris, 1861.

La Chimie dans l'espace, Van't Hoff, Rotterdam, 1875.

Die Lagerung der Atome im Raume, traduit par F. Herrmann, (Brunswick, Vieweg, 1877).

Sur les relations qui existent entre les formules atomiques et le pouvoir rotatoire des corps dissous, J.-A. Le Bel, *Bull. Soc. Chim.* (2), t. XXXII, p. 337.

Développements divers, A. von Baeyer. *Ann. Chem.*, t. CCXLV, p. 131.

Ueber die Verteilung der Atome in der Molekül, Lossen, *Ann. Chem.*, t. CCIV, p. 265.

Ansichten ueber die organische Chemie, Van't Hoff (Brunswick, Vieweg, 1881).

(1) Il est impossible de donner en quelques lignes la bibliographie complète des mémoires de stéréochimie; nous nous contenterons d'abord de signaler les ouvrages classiques, puis de citer les mémoires qui correspondent aux progrès les plus saillants de cette science.

La constitution des acides fumarique et maléique, Le Bel, *Bull. Soc. Chim.* (2), t. XXXVII, p. 300.

Etudes de dynamique chimique, Van't Hoff (Amsterdam, Müller et C^{ie}, 1884).

Théorie des tensions, A. von Baeyer, *D. chem. G.*, t. XVIII, p. 2277.

Ueber die raumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen, etc., J. Wislicenus (Leipzig, Hirzel, 1887).

Dix années dans l'histoire d'une théorie, J.-H. Van't Hoff (Rotterdam, Bazendijk, 1887).

Sur la constitution du benzène, A. von Baeyer, *Ann. Chem.*, t. CXXXVII, p. 158.

Sur la dissymétrie moléculaire, Ph. A. Guye, *A. ch. ph.* (6), t. XXV p. 145.

Sur les conditions d'équilibre des combinaisons organiques saturées, J.-A. Le Bel, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. III, p. 788.

Ueber die raumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen, Hantzsch et Werner, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 11.

Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschung, V. Meyer, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 567.

Théorie des collisions, C.-A. Bischoff, *D. chem. G.*, t. XXIII, p. 620.

Die Entwicklung der Stereochemie, K. Auwers (Heidelberg, C. Winter, 1890).

Notice sur les travaux scientifiques de M. J.-A. Le Bel (Gauthier-Villars, Paris, 1891).

Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz, Werner (Zurich, 1891).

N.-B. — Nous renvoyons au traité de M. Bischoff les lecteurs qui désiraient trouver des renseignements spéciaux sur l'un des points qui ont été examinés dans ~~les pages~~ précédentes.

COURS DE PHYSIQUE MATHÉMATIQUE

De M. H. POINCARÉ

MEMBRE DE L'INSTITUT

1° **Théorie mathématique de la lumière.** — I. Leçons professées pendant le premier semestre 1887-1888, 1 volume in-8°, 420 pages. 16 fr. 50

2° **Électricité et Optique.** — I. Les théories de Maxwell et la théorie électromagnétique de la lumière. Leçons professées pendant le second semestre 1888-89, 1890. 1 vol. in-8° de 340 pages avec fig., 2^e édit. (*Sous presse*).

II. Les théories de Helmholtz et les expériences de Hertz. Leçons professées pendant le second semestre 1889-90. 1891. 1 vol. in-8° de xii-264 pages, 2^e édit. (*Sous presse*).

3° **Thermodynamique.** — Leçons professées pendant le premier semestre 1888-89. 1892. 1 vol. in-8° de xx-432 pages. 16 fr. »

4° **Leçons sur la théorie de l'Élasticité,** professées pendant le premier semestre 1890-91. 1 vol. in-8° de 210 pages. 6 fr. 50

5° **Théorie mathématique de la lumière.** — II. Nouvelles études sur la diffraction. Théorie de la dispersion de Helmholtz. Leçons professées pendant le premier semestre 1887-88. 1892. 1 vol. in-8° raisin de vi-312 pages, avec figures. 10 fr. »

6° **Théorie des tourbillons.** — Leçons professées pendant le deuxième semestre 1891-92. 1893. 1 vol. in-8° raisin de vi-212 p., avec fig. 6 fr. »

7° **Les oscillations électriques.** — Leçons professées pendant le premier semestre 1892-93, rédigées par Ch. Maurain, ancien élève de l'École normale supérieure, agrégé de l'Université. 1894. 1 vol. in-8° raisin de 344 pages, avec figures. 12 fr. »

8° **Capillarité.** — Leçons professées pendant le deuxième semestre 1888-89, rédigées par J. Blondin, agrégé de l'Université. 1895. 1 vol. in-8° raisin de 196 pages, avec figures. 5 fr. »

9° **Théorie analytique de la propagation de la chaleur.** — Leçons professées pendant le premier semestre 1893-94, rédigées par MM. Rouyer et Baire, élèves de l'École normale supérieure. 1895. 1 vol. in-8° raisin de 320 pages, avec figures. 10 fr. »

10° **Calcul des probabilités.** — Leçons professées pendant le deuxième semestre 1893-94, rédigées par A. Quiquet, ancien élève de l'École normale supérieure. 1896. 1 vol. in-8° raisin de 280 pages, avec figures. 9 fr. »

11° **Théorie du potentiel newtonien.** — Leçons professées pendant le premier semestre 1894-95, rédigées par Ed. Leroy et Georges Vincent, de l'École normale supérieure. 1899. 1 vol. in-8° raisin de 370 p., avec fig., 14 fr. »

2 *Georges CARRÉ et C. NAUD, Editeurs, 3, rue Racine, Paris*

SCIENCES PHYSIQUES ET MATHÉMATIQUES

Vient de Paraître

**CINÉMATIQUE ET MÉCANISMES
POTENTIEL ET MÉCANIQUE DES FLUIDES**

COURS PROFESSÉ A LA SORBONNE

Par H. POINCARÉ

MEMBRE DE L'INSTITUT

Rédigé par A. Guillet.

1 vol. in-8° raisin de 392 pages, avec 279 figures. 15 fr.

Vient de Paraître

UNITÉS ÉLECTRIQUES

ABSOLUES

LEÇONS PROFESSÉES A LA SORBONNE EN 1884-1885

Par G. LIPPMANN

MEMBRE DE L'INSTITUT

Rédigées par A. Berget, docteur ès sciences.

1 vol. in-8° raisin de 230 pages, avec figures. Prix . 10 fr. »

Vient de Paraître

**ÉLÉMENTS
D'ANALYSE MATHÉMATIQUE**

A L'USAGE DES INGÉNIEURS ET DES PHYSICIENS

COURS PROFESSÉ A L'ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES

Par P. APPELL

MEMBRE DE L'INSTITUT

1 vol. in-8° raisin de 720 pages, avec figures, cartonné à l'anglaise.

Prix : 24 francs.

BEDELL (F.) et **CREHORE (A. C.)**, professeurs à l'Université de Cornell. — **Étude analytique et graphique des courants alternatifs**, ouvrage traduit de la deuxième édition anglaise par J. Berthon, ingénieur des arts et manufactures. 1 vol. in-8° raisin de 272 pages, avec figures. 10 fr. »

BOUASSE (Henri), ancien élève de l'École normale supérieure, maître de conférences à la Faculté des sciences de Toulouse. — **Introduction à l'Étude des Théories de la mécanique**. 1895. 1 vol. in-8° raisin de viii-304 pages, avec figures. 6 fr. »

FOUSSEREAU (G.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Paris. — **Polarisation rotatoire. Réflexion et Réfraction vitreuses. Réflexion métallique. Leçons faites à la Sorbonne en 1891-92, rédigées par J. Lemoine, agrégé de l'Université**. 1893. 1 volume in-8° raisin de viii-344 pages, avec 140 figures. 12 fr. »

GREENHILL (Alfred-George), professeur de mathématiques au Collège de Wolwich. — **Les fonctions elliptiques et leurs applications**. Ouvrage traduit de l'anglais par J. Griess, professeur de mathématiques au lycée d'Alger. 1895. 1 vol. in-8° raisin de 572 pages, avec figures. 18 fr. »

JAMET (V.), docteur ès sciences mathématiques, professeur au lycée de Marseille. — **Traité de mécanique**, à l'usage des candidats à l'École polytechnique. 1893. 1 vol. in-8° raisin de 252 pages, avec figures. 5 fr. »

LAISANT (G.-A.). — **La Mathématique**. Philosophie. Enseignement. 1898. 1 vol. in-8° carré de 292 pages, cartonné à l'anglaise (*Bibliothèque de la Revue générale des Sciences*). 5 fr. »

LION (G.). — **Traité élémentaire de cristallographie géométrique**, à l'usage des candidats à la licence et des chimistes. 1891. 1 vol. in-8° de 152 pages, avec 134 figures. 5 fr. »

OSSIAN-BONNET, membre de l'Institut. — **Astronomie sphérique**. Notes sur le cours professé pendant l'année 1887, rédigées par MM. Blondin et Guillet. Premier fascicule. 1889. 1 vol. in-8° de 116 pages. 5 fr. »

PALAZ (Adrien), professeur à l'Université de Lausanne. — **Traité de Photométrie industrielle**, spécialement appliquée à l'éclairage électrique. 1892. 1 vol. in-8° raisin de 300 pages, avec 92 figures. 9 fr. »

PELLAT (H.), professeur adjoint à la Faculté des Sciences de Paris. — **Leçons sur l'Électricité** (électrostatique, pile, électricité atmosphérique), faites à la Sorbonne 1888-89, rédigées par J. Blondin, agrégé de l'Université. 1890. 1 vol. in-8° raisin de 416 pages, avec 142 figures. 12 fr. »

— **Polarisation et Optique cristalline**. Leçons professées à la Sorbonne, rédigées par MM. Duperray et Gallotti. 1896. 1 vol. in-8° raisin de 284 pages, avec 141 figures. 9 fr. »

— **Thermodynamique**. Leçons professées à la Sorbonne en 1895-96, et rédigées par MM. Duperray, agrégé de l'Université, professeur au lycée de Nantes, et Goisot, ancien élève de l'École normale supérieure, préparateur à la Sorbonne. 1897. 1 vol. in-8° raisin de 314 pages, avec 50 figures. 12 fr. »

PUISEUX (P.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Paris. — **Leçons de Cinématique**. Mécanismes. Hydrostatique. Hydrodynamique: Cours professé à la Sorbonne, rédigé par MM. P. Bourguignon et H. Le Barbier. 1890. 1 vol. in-8° de viii-340 pages, avec figures. 9 fr. »

SOUCHON (Abel), membre adjoint du Bureau des longitudes, attaché à la rédaction de la *Connaissance des Temps*. — **Traité d'astronomie théorique**, contenant l'exposition du calcul des perturbations planétaires et lunaires, et son application à l'explication et à la forme des tables astronomiques, avec une introduction historique et de nombreux exemples numériques. Ouvrage dédié aux astronomes, aux marins et aux élèves de l'Enseignement supérieur. 1891. 1 vol. grand in-8° de viii-504 pages. 16 fr. »

VOYER (J.), capitaine du génie. — **Théorie élémentaire des courants alternatifs**. 1894. in-8° écu de 92 pages, avec 50 figures. 2 fr. »

WOLF (G.), membre de l'Institut, astronome de l'Observatoire de Paris. — **Astronomie et Géodésie**. Cours professé à la Sorbonne, rédigé par MM. H. Le Barbier et P. Bourguignon, licenciés ès sciences. 1891. 1 vol. in-8° vii-416 pages, avec figures dans le texte. 40 fr. »

ZENGER (Ch.-V.), professeur à l'École polytechnique de Prague. — **Le Système du monde électro-dynamique**. 1893. Brochure in-8° raisin de 64 pages, avec 17 figures. 2 fr. »

CHIMIE

BARRAL (E.), professeur agrégé à la Faculté de médecine de Lyon. — **Résumé et tableaux d'analyse qualitative minérale**. 1898. 1 vol. in-8° cart. à l'anglaise. 2 fr. »

BÉHAL (Aug.), professeur agrégé à l'École de Pharmacie. — **Étude théorique sur les composés azoïques et leurs emplois industriels**. 1889. 1 vol. in-8° raisin de 174 pages. 6 fr. »

EFFRONT (J.), directeur de l'Institut des fermentations. — **Les Enzymes et leurs applications**. 1899. 1 vol. in-8° carré, de 370 pages, cart. à l'anglaise. 9 fr. »

FRIEDEL (Ch.), membre de l'Institut. — **Conférences faites au Laboratoire de chimie organique de la Faculté des Sciences**. 1888-94. 4 vol. in-8° raisin. 26 fr. »

GARROS (F.). — **Étude sur les acides gummiques; nouveau sucre en C³ « Prunose »**. 1894. Brochure in-8° raisin de 92 pages. 3 fr. »

GUÉRIN (G.), professeur agrégé à la Faculté de médecine de Nancy. — **Traité pratique d'analyse chimique et de recherches toxicologiques**. 1893. 1 vol. in-8° raisin de 500 pages, avec 75 fig. et 5 planches en chromolithographie. 15 fr. »

HANTZSCH. — **Précis de Stéréochimie**, traduct. française par MM. Guye et Gautier. 1896. 1 vol. in-8° raisin de 224 pages, avec figures. 8 fr. »

MESLANS (M.). — **Sur l'éthérification de l'acide fluorhydrique**. 1893. in-8° raisin de 44 pages. 4 fr. »

MEYER (Lothar). — **Les théories modernes de la chimie et leur application à la mécanique chimique**. Ouvrage traduit de l'allemand par MM. A. Bloch et Meunier. 1887-89. 2 vol. in-8° raisin d'ensemble 786 pages. 25 fr. »

MOUREU (Ch.), pharmacien en chef des Asiles de la Seine. — **Étude théorique sur les composés pyridiques et hydroypyridiques**. 1894. 1 vol. in-8° raisin de 148 pages. 6 fr. »

OSTWALD (W.), professeur à l'Université de Leipzig. — **Abrégé de chimie générale**. Ouvrage trad. de l'allemand par M. G. Charpy. 1893. 1 vol. in-8° raisin de 456 pages. 12 fr. »

REYCHLER (A.). — **Les théories physico-chimiques**. 1897. 1 vol. in-8° raisin de 282 pages, avec 50 figures. 6 fr. »

THOMAS-MAMERT (R.). — **Sur l'application de la Stéréochimie aux réactions internes entre les radicaux éloignés d'une même molécule**. 1895. Brochure in-8° raisin. 2 fr. »

VAN t'HOFF (J.-H.). — **Stéréochimie**. 1892. 1 vol. in-8° raisin de 176 pages. 6 fr. 50

NIETZKI. — **Chimie des matières colorantes** (*Sous presse*).

L'ÉCLAIRAGE ÉLECTRIQUE

REVUE HEBDOMADAIRE DES TRANSFORMATIONS

ÉLECTRIQUES — MÉCANIQUES — THERMIQUES

DE

L'ÉNERGIE

Paraissant le samedi

DIRECTION SCIENTIFIQUE :

A. CORNU Professeur à l'École Polytechnique, Membre de l'Institut.	A. D'ARSONVAL Professeur au Collège de France, Membre de l'Institut.	G. LIPPMANN Professeur à la Sorbonne, Membre de l'Institut.	D. MONNIER Professeur à l'École centrale des Arts et Manufactures.
A. POTIER Pr à l'École des Mines. Membre de l'Institut.	H. POINCARÉ Pr à la Sorbonne, Membre de l'Institut.	A. WITZ Pr à la Faculté libre des sciences de Lille	J. BLONDIN Professeur agrégé de l'Université.

Lorsqu'en septembre 1894 *La Lumière Électrique* cessa brusquement de paraître, l'émoi fut grand parmi tous ceux, savants et industriels, qui s'occupent d'électricité. C'était, en effet, un recueil universellement apprécié, dont la collection constitue aujourd'hui une sorte d'encyclopédie de la Science électrique et de ses applications, où tous les faits nouveaux, toutes les découvertes récentes se trouvent consignés et étudiés avec les développements qu'ils comportent.

Comblant le vide laissé dans la Presse scientifique par la disparition de cet important organe s'imposait. C'est dans ce but que, groupant les principaux collaborateurs de ce recueil et y adjoignant des éléments nouveaux en vue d'accentuer son double caractère industriel et scientifique, **L'Éclairage Électrique** a été fondé. Publié sous le même format, avec la même périodicité, aussi largement illustré que *La Lumière Électrique*, **L'Éclairage Électrique**, qui paraît régulièrement depuis le 15 septembre 1894, a su conserver, et même, suivant d'aucuns, dépasser le rang qu'avait atteint son prédécesseur.

Composition de chaque Numéro

Chaque numéro comprend cinq parties :

1° *Articles de fond.* — 2° *Revue industrielle et des inventions.* — 3° *Revue des Sociétés savantes et des publications scientifiques.* — 4° *Chronique.*

5° **SUPPLÉMENT** où sont publiés les :

a *Nouvelles.* — b *Bibliographie.* — c *Littérature des périodiques.*
d *Brevets d'invention.*

CONDITIONS ET PRIX DE LA PUBLICATION

L'Éclairage Électrique paraît régulièrement tous les samedis, par fascicules in-4° de 36 pages sur deux colonnes, avec de très nombreuses figures.

Chaque année de la publication forme 4 volumes trimestriels de plus de 500 pages chacun, accompagnés d'une table très détaillée, par matières et par noms d'auteurs, à la fin de chaque volume.

Imprimé avec le plus grand soin, et orné de figures très soignées, *L'Éclairage Électrique*, bien que le prix de l'abonnement annuel en puisse paraître élevé (50 fr. pour la France et 60 fr. pour l'étranger), est la publication française d'électricité la moins chère, étant donnée l'abondance des matières qu'on y trouve traitées et la quantité de page qu'elle contient (plus de 2.100 par an).

Tout ce qui peut intéresser le savant ou l'ingénieur électricien y est signalé, traité ou analysé. *L'Éclairage Électrique* peut être considéré comme une encyclopédie de la science de l'électricité et de ses applications, qu'il suffit de consulter pour être au courant de toutes les nouvelles théories et expériences, de toutes les nouvelles entreprises, inventions ou découvertes en électricité, sans être obligé de consulter aucune autre publication.

Spécimens des Sommaires de l'Éclairage électrique.

N° 11. — SAMEDI, 18 MARS 1899

Les stations centrales des hauts fourneaux, par Aimé WITZ.

Instruments de mesures : *Compteur électrolytique Bastian, compteur de temps Bastian à prépaiement; compteurs Evershed et Vignoles*, par H. ARMAGNAT.

Théorie de l'électricité et de la chaleur de M. RIECKE, par M. LAMOTTE.

Machines dynamo-électriques : *Machines à courant continu : Porte-balais, Johnson et Lundell; dynamo unipolaire Finlay; dynamos et moteurs Max Deri; dynamos de la Altmanna Svenska Elektriska Aktiebolaget*, par C. F. GUILBERT.

Revue industrielle des inventions. — *Piles J.-L. Dobell à charbon. — Machine H. H. Perry pour tourner et polir les collecteurs de dynamos. — Combinateur Thomson-Houston pour quatre moteurs de traction. — Dispositif Thomson-Houston pour freinage électrique des voitures de tramways.*

Revue des Sociétés savantes et des publications scientifiques. — *Étude sur le pont de Kelvin et de Varley*, par TOBLER. — *Détermination de l'intensité maxima d'un courant*

de décharge d'après son action magnétisante, par F. PÖCKELS.

Chronique. — *L'utilisation des forces motrices du Rhin de Schaffouse à Bâle. — L'électrolyse par les courants de retour de tramways à Jersey-City. — Filaments de lampes en carbure de silicium. — La fabrication électrolytique du chlorate de calcium. — Obtention de solutions de métaux au moyen de l'arc électrique. — Résistance électrique du contact entre deux sphères d'acier. — Sur les phénomènes de luminescence.*

Supplément. — *Nouvelles. — Les tramways électriques de Madrid. — La locomotion par plates-formes mobiles. — Traction électrique. — Éclairage électrique. — Compagnie de tramways de Rouen. — Compagnie générale parisienne de tramways. — Compagnie de tramways de Nice et du littoral. — Société anonyme de locomotion électrique. — Éclairage électrique de Saint-Petersbourg. — Société filiale belge néerlandaise d'aluminium. — Société française d'électro-metallurgie. — Avis, adjudications.*

Littérature des périodiques.
Bibliographie.

N° 12. — SAMEDI, 25 MARS 1899

Propriétés des aimants rectilignes, par VICTOR GUILLET.

Accumulateurs électriques : *Electrodes avec parois poreuses; Essais comparatifs des accumulateurs*, par F. LOFFÉ. — *Théorie de l'électricité et de la chaleur de M. Riecke*, par M. LAMOTTE.

Instruments de mesures : *Compteurs Hummel, Aron, Ferranti*, par H. ARMAGNAT.

Revue industrielle et des inventions. — *Appareil de commande électrique et de gouvernail*, par G. MARTINEZ. — *Moteurs alternatifs à grande puissance de démarrage*, par MAX DÉRI.

Revue des Sociétés savantes et des publications scientifiques. — *Société française de physique (séance du 17 mars); Sur la télégraphie sans fil*, par TISSOT; *Sur l'interrupteur de Wehnelt*, par VILLARD. — *Spectres de quelques éléments dans la décharge continue à travers les tubes de Geissler; relation entre l'émission lumineuse, l'intensité du courant et la pression*, par A. KALAHNE.

Chronique. — *L'interrupteur électrolytique de Wehnelt. — Propulseur électrique portatif Mac Lachlan pour bateau de plaisance. — Résultats comparatifs d'exploitation de tramways électriques pour les premiers semestres des années 1897 et 1898. — Analyse de l'eau d'alimentation des chaudières en vue de son épuration chimique. — Effets des courants alternatifs sur les animaux.*

Supplément. — *Nouvelles. — Exposition universelle de 1900. — Les instituts électrotechniques en Allemagne et en Suisse. — Les grandes industries électriques en Vénétie. — Transmission d'énergie à haute tension à Provo (Canada). — Les stations génératrices de Niagara-Falls et les glaces. — La traction électrique à New-York pendant une tourmente de neige. — Jurisprudence : Société centrale d'électricité de Bordeaux contre des Compagnies d'assurances. — Traction électrique. — Éclairage électrique. — Société anonyme d'électricité. — Adjudications et avis. — Brevets d'invention.*

L'Enseignement Mathématique

REVUE INTERNATIONALE

PARAISANT TOUS LES DEUX MOIS

Par fascicules in-8^o raisin de 80 pages.

DIRECTEURS :

C.-A. LAISANT

Docteur ès-sciences
Répétiteur

à l'École polytechnique de Paris

H. FEHR

Privat-Dozent à l'Université de Genève
Professeur

au Collège et à l'École professionnelle

COMITÉ DE PATRONAGE :

MM. P. APPELL (Paris); — N. BOUGAIEV (Moscou); — Moritz CANTOR (Heidelberg); — L. CREMONA (Rome); — E. CZUBER (Vienne); — Z.-G. DE GALDEANO (Saragosse); — A.-G. GREENHILL (Woolwich); — F. KLEIN (Göttingen); — V. LIGUINE (Varsovie); — P. MANSION (Gand); — MITTAG-LEFFLER (Stockholm); — G. OLTRAMARE (Genève); — Julius PETERSEN (Copenhague); — E. PICARD (Paris); — H. POINCARÉ (Paris); — P.-H. SCHOUTE (Groningue); — C. STEPHANOS (Athènes); — F. Gomes TEXEIRA (Porto); — A. VASSILIEF (Kasan); — ZIWET (Ann Arbor, Michigan, U. S. A.).

— — — — —
PRIX DE L'ABONNEMENT ANNUEL :

France et Colonies, Suisse, 12 fr.; Union postale, 15 fr.

Le numéro, 3 fr.

Tous ceux qui s'intéressent à la Science mathématique et à ses progrès savent quelle importance il faut attribuer à l'enseignement. Or, les mathématiciens des divers pays vivent à cet égard dans une ignorance presque complète de ce qui se fait au delà des frontières. Il y aurait cependant un intérêt considérable à connaître l'organisation de l'enseignement, les programmes, les méthodes pédagogiques, les tentatives de perfectionnements, les modifications qui surviennent, etc. De là est sortie l'idée de *L'Enseignement mathématique*, qui, dès son apparition, a groupé des adhésions illustres, qui nous sont bien précieuses. Cet organe international s'attache surtout à l'enseignement secondaire ou moyen, mais sans négliger aucune des autres branches. Il a un caractère franchement international, bien que publié en langue française.

L'Enseignement mathématique paraît tous les deux mois par fascicules de 80 pages in-8 raisin.

BIBLIOTHÈQUE

DE LA

REVUE GÉNÉRALE DES SCIENCES

Collection de volumes in-8° carré, avec figures, cartonnés à l'anglaise.

Prix : 5 francs

Torpilles et Torpilleurs, par A. BRILLIÉ, Ing^r des constructions navales. 1 vol. in-8° carré de 204 p., avec 48 fig. et 10 pl.

Les Eaux-de-vie et Liqueurs, par X. ROCQUES, Ing^r ch. 1 vol. in-8° carré de 224 p., avec 56 fig.

L'Apiculture par les méthodes simples, par R. HOMMELL, Ing^r-agronome. 1 vol. in-8° carré de 338 p., avec 102 fig. et 5 pl.

Les Méthodes pratiques en Zootechnie, par C. PAGÈS, D^r en médecine, D^r ès sciences. 1 vol. in-8° carré de 215 p. avec 12 fig.

La Cytologie expérimentale. Essai de cytomécanique, par A. LABBÉ, D^r ès sc. 1 vol. in-8° carré de 192 p., avec 56 fig.

Opinions et curiosités touchant la Mathématique, d'après les ouvrages français des XVI^e-XVII^e et XVIII^e siècles, par G. MAUPIN, Licencié ès sc. phy. et math. 1 vol. in-8° carré de 200 p., avec fig.

La Technique des rayons X. Manuel opératoire de la radiographie et de la fluoroscopie à l'usage des médecins, chirurgiens et amateurs de photographie, par Alexandre HEBERT. 1 vol. in-8° carré de 138 p., avec fig. et 10 pl.

La Plaque photographique (gélantino-bromure d'argent). Propriétés, le visible, l'invisible. par R. COLSON. 1 vol. in-8° carré de 164 p., avec fig. et 1 pl. en chromolithographie hors texte.

L'Éclairage à l'Acétylène, historique, fabrication, appareils, applications, dangers, par G. PELLISSIER. 1 vol. in-8° carré de 237 p., avec 102 fig.

Les Gaz de l'atmosphère, par WILLIAM RAMSAY, traduit de l'anglais par G. CHARPY, D^r ès-sc. 1 vol. in-8° carré de 194 p., avec 6 fig.

La Mathématique, PHILOSOPHIE, ENSEIGNEMENT, par C.-A. LAISANT. 1 vol. in-8° carré de 296 p., avec 5 fig.

L'Artillerie, ORGANISATION, MATÉRIEL, France, Angleterre, Russie, Allemagne, Italie, Espagne, Turquie, par le Commandant VALLIER. 1 vol. in-8° carré de 275 p., avec 45 fig.

Les Terres rares. Minéralogie, propriétés, analyse, par P. TRUCHOT. 1 vol. in-8° carré de 315 p., avec 6 fig.

L'Éclairage à incandescence par le gaz et les liquides gazéifiés, par P. TRUCHOT, 1 vol. in-8° carré de 250 p., avec 70 fig.

Physique et Chimie viticoles, par A. DE SAPORTA, 1 vol. in-8° carré de 300 p., avec 43 fig.

L'Hygiène coloniale, par le D^r TREILLE, 1 vol. in-8° carré de 270 pages avec fig.

Évolution des êtres vivants, par le D^r BUSQUET (*Sous-presse*)