

TRAITÉ
DE
CHIMIE ORGANIQUE

TOME PREMIER

TRAITÉ
DE
CHIMIE ORGANIQUE

D'APRÈS LES THÉORIES MODERNES

PAR

AUGUSTE BÉHAL

Professeur agrégé à l'École supérieure de Pharmacie de Paris
Pharmacien en chef de l'Hôpital Ricord
Lauréat de l'Institut, Secrétaire général de la Société chimique, etc.

PRÉCÉDÉ D'UNE PRÉFACE

DE

M. CH. FRIEDEL

MEMBRE DE L'INSTITUT

TOME PREMIER

AVEC 36 FIGURES DANS LE TEXTE

PARIS

OCTAVE DOIN, ÉDITEUR

8, PLACE DE L'ODÉON, 8

—
1896

PRÉFACE

Lorsqu'une théorie a fini de triompher de l'opposition qui lui était faite au nom des idées antérieurement reçues, et semble s'être établie victorieuse sur les ruines des systèmes qui ont précédé, il est naturel que des esprits inquiets ou novateurs viennent la battre en brèche à son tour. Il est même bon qu'il en soit ainsi. Il arrive souvent que ses partisans, en particulier ceux qui n'ont pas eu de part à son établissement et qui la reçoivent toute faite des mains de leurs prédécesseurs, oublient la part d'imperfection qu'elle renferme, donnent une valeur exagérée aux hypothèses qui lui servent de fondement, ou prennent pour des réalités objectives des symboles destinés à représenter un ensemble de faits.

Mais s'il est utile que les bases de la science soient soumises incessamment à un examen critique qui fait le départ entre les faits acquis et les théories discutables, préparant ainsi les transformations qu'elle devra subir par une connaissance plus complète des phénomènes et des liens qui les rattachent les uns aux autres, il n'en serait pas moins fâcheux que la critique allât jusqu'à vouloir supprimer l'hypothèse, ce ferment le plus actif de la vie scientifique, et repoussât les images plus ou moins grossières

dont notre esprit se sert pour relier les faits physiques et chimiques et mettre en évidence des analogies incomplètes peut-être, néanmoins utiles.

C'est ce qui vient d'être fait par M. Ostwald, professeur de chimie physique à l'Université de Leipzig, qui dans un article précédé d'un titre destiné à faire sensation (dont l'auteur n'est d'ailleurs pas responsable, paraît-il¹, et qu'il désavoue), proclame la fin de la théorie mécanique de l'univers, dans laquelle l'explication de tous les phénomènes chimiques et physiques est donnée par la considération d'atomes en mouvement sur lesquels agissent des forces. Il la remplace par une science nouvelle, la science de l'Énergie ou Énergétique, dans laquelle la matière, c'est-à-dire les atomes et les forces, disparaît pour faire place à la *masse* douée de diverses sortes d'énergie représentées non plus par des ensembles de points matériels agissant les uns sur les autres, mais par des équations différentielles, les seuls symboles acceptables parce qu'ils ne sont pas hypothétiques. Faut-il faire remarquer d'abord que la masse, douée d'autant d'énergies particulières qu'il en faut pour représenter les divers ordres de phénomènes, ressemble singulièrement à la matière des bonnes gens, et même des savants, avec ses propriétés diverses? C'est un changement de mots qui a été effectué, plus qu'un changement dans les choses. Et lorsque M. Ostwald s'inscrit en faux contre le principe de la conservation de la matière en mettant à sa place celui de la simple conservation de la masse, puisque, dit-il, on ne peut admettre que « dans l'oxyde de fer, le fer et l'oxygène existent encore, quoique toutes leurs propriétés organoleptiques aient disparu et aient été remplacées par des propriétés nouvelles.

1. La déroute de l'atomisme contemporain. *Revue générale des Sciences*, 6^e année, n^o 21, 1895 et Lettre sur l'énergétique, *ibid.* n^o 24, 1895.

C'est un non-sens, ou peu s'en faut, de prétendre qu'une substance définie existe encore sans plus posséder aucune de ses propriétés », rééditant une boutade que nous avons pu entendre de la bouche de H. Sainte-Claire Deville, il paraît oublier ce fait primordial que si, dans la combinaison chimique, il s'est produit, ainsi que l'admettent tous les chimistes, une nouvelle espèce de matière, cette matière présente avec celles qui l'ont formée cette différence capitale qu'elle est composée et que l'on peut en extraire les éléments qui ont servi à la constituer et ceux-là seulement. Dans l'état actuel de nos connaissances et avec les moyens dont nous disposons, nous ne pouvons retirer d'une combinaison que ce que nous y avons mis, non seulement comme masse, mais aussi comme matière. Affirmer le contraire, c'est tomber dans la faute que M. Ostwald reproche à ceux qui admettent « le principe de la conservation de la matière, axiome métaphysique dans lequel a dégénéré la loi physique de la conservation de la masse ». La métaphysique, nous semble-t-il, consiste plutôt à faire abstraction d'un fait aussi important que l'existence de corps simples non transmutables les uns dans les autres et dont l'expression se trouve précisément dans la loi de la conservation de la matière.

Est-il utile d'ajouter, en ce qui concerne les modifications apportées aux propriétés, dans la combinaison, que ces modifications se comprennent, ou plutôt, — puisque comprendre est un mot trop ambitieux et que nous sommes déjà satisfaits en quelque mesure quand nous avons trouvé des analogies entre un certain nombre de phénomènes, — ou plutôt que nous en connaissons de semblables pour un même corps simple, qu'il s'agisse soit des transformations allotropiques qu'il peut subir, soit simplement de celles qui correspondent à ce qu'on appelle les divers états de la ma-

tière. Il ne viendra à l'idée de personne de dire que le phosphore n'existe plus dans le phosphore rouge ; il n'est plus à l'état de phosphore blanc, sans doute ; il a changé de propriétés, mais ces propriétés, il peut les reprendre en absorbant une certaine quantité de chaleur, ou d'énergie, si vous aimez mieux ce mot moins précis. Le fer dans l'oxyde de fer n'est plus du fer métallique, pas plus que l'oxygène n'est de l'oxygène gazeux ; tous deux, en s'unissant, ont dégagé de la chaleur et ont subi des transformations qui ont fait de la réunion des deux corps une matière nouvelle, constituée suivant certaines lois que le but de la chimie est d'étudier, ayant ses propriétés à elle qui sont fonctions de celles du fer et de l'oxygène, et toute prête à se résoudre en ses constituants, et en ceux-là seulement, lorsqu'on lui restitue l'énergie perdue dans l'acte de la combinaison ou qu'on la soumet à une réaction appropriée. La manière la plus simple d'exprimer ces relations est celle employée par tous les chimistes, et l'on ne sait pas trop comment la science de l'Énergie pourrait y réussir sans s'appuyer sur des considérations analogues à celle des atomistes.

Elle pourra moins encore, nous semble-t-il, exprimer tout ce que l'étude plus complète de la chimie a conduit à ajouter à l'hypothèse primitive des atomes telle qu'elle a été formulée par Dalton : la notion de la plurivalence et celle qui nous montre les atomes non plus comme de simples points, mais comme ayant des formes géométriques auxquelles correspondent certaines propriétés, ou plutôt des propriétés pouvant être exprimées par des images géométriques sur lesquelles a été fondée la stéréochimie, cette branche déjà si importante et si féconde de la chimie.

Mais, dira-t-on, tout votre système repose donc sur une hypothèse, car l'existence des atomes n'est ni démon-

trée ni démontrable. Assurément c'est une hypothèse, et une hypothèse est peu de chose dans la science, si elle n'est pas suivie de vérifications expérimentales. Mais quand les conséquences de l'hypothèse sont vérifiées un grand nombre de fois, celle-ci prend-rang dans la science et passe à l'état de théorie. Elle acquiert d'autant plus de valeur qu'elle est plus féconde et, sans se trouver démontrée par ces vérifications indirectes, elle se présente comme renfermant tout au moins une part de vérité.

C'est, peut-être, une image grossière de cette vérité, mais c'est une image utile, car l'histoire de la science nous montre que c'est l'hypothèse qui a eu pour fruit les plus grandes découvertes, et que, dans le passé comme dans le présent, la marche la plus naturelle du progrès scientifique est la suivante : l'hypothèse conduisant à l'expérimentation, l'expérimentation établissant les lois du phénomène, et les mathématiques donnant l'expression finale de ces lois qui sera alors parfaitement adéquate si les lois sont elles-mêmes parfaitement établies, et qui restera incomplète si l'expérimentateur a méconnu une partie des lois. C'est à l'expérimentation, dans les sciences expérimentales, qu'appartient le rôle capital ; mais bien rares sont les expérimentateurs qui n'ont pas besoin d'être stimulés par une idée préconçue, et, s'il en est de tels, ce ne sont pas, peut-être, ceux qui seront le mieux préparés à tirer de leurs expériences les conséquences qu'elles renferment.

M. Ostwald considère comme motivant un jugement sans appel contre la « théorie mécanique de l'univers ce fait qu'une conséquence immédiate de cette théorie n'a jamais pu être vérifiée, même dans un cas particulier, par exemple cette conséquence que les phénomènes de la chaleur, du rayonnement, de l'électricité, du magnétisme, de la chimie sont

en réalité des notions mécaniques malgré les apparences.»

M. Ostwald nous paraît bien sévère, en particulier pour la théorie ondulatoire de la lumière qui, dit-il, a été entermée sans bruit et remplacée par la théorie électromagnétique; il considère celle-ci comme de beaucoup supérieure à la première, qui suppose un éther doué de propriétés qui semblent contradictoires; pareil défaut ne peut pas être reproché à la seconde puisque « l'immortel Hertz, auquel elle doit tant, renonce expressément à y voir autre chose qu'un système de six équations différentielles. »

Il reste à savoir si ce système d'équations suscitera autant de travaux et de découvertes admirables que les images mécaniques de Huyghens, d'Young et de Fresnel. Celles-ci sont incomplètes, soit. Elles expriment au moins une partie de la vérité que nous recherchons. Si l'expérience vient à les dépasser, à les contredire sur un point, c'est elle-même qui fournira le moyen de les compléter, de les corriger, de nous élever d'une notion étroite et bornée des lois de certains phénomènes à une notion plus étendue, plus compréhensive et plus exacte, mais destinée, sans doute, à faire place à une autre plus générale encore.

C'est ainsi que marche la Science, pas à pas et pour ainsi dire à tâtons, comme nous le montrent les découvertes étonnantes qui surgissent de temps à autre et qui viennent bouleverser nos idées sur tel ou tel point, malgré les progrès immenses qu'elle a faits depuis un siècle. Il est permis de douter qu'elle les eût réalisés, si elle se fût bornée à exprimer par des équations les connaissances acquises, en se contentant de déduire de celles-ci les conséquences qui y étaient virtuellement contenues.

Nous ne pouvons croire que ce soit là le fond de la pensée de M. Ostwald et qu'il montre comme un pas en avant

le remplacement de la méthode expérimentale et inductive par la méthode déductive, qui depuis les philosophes grecs a tellement ralenti le progrès scientifique. Sa préoccupation paraît avoir été plutôt de réagir contre les représentations mécaniques ou physiques que nous cherchons à nous faire des phénomènes. « A ceux qui demandent quelle image de la réalité il nous restera, s'il faut renoncer aux atomes, à la mécanique, » il répond : « Mais on n'a besoin d'aucune image, d'aucun symbole. Ce n'est pas notre affaire de voir le monde plus ou moins déformé dans un miroir courbe ; il faut le voir directement, autant que le permettent nos forces intellectuelles. »

C'est ce dernier point qui me paraît rendre vaine la tentative hardie de M. Ostwald. L'esprit humain est ainsi fait — et les plus grands dans la science contemporaine comme dans le passé ne font pas exception — qu'il a besoin d'images, et d'images qu'il sent parfois bien grossières et incomplètes, pour se persuader qu'il possède une vérité. Il se meut dans un monde dont l'infinie diversité l'étonne et le confond et dans lequel, quoiqu'il en ait, il se sent forcé de chercher, sous la diversité des phénomènes, une unité primordiale, s'efforçant de pénétrer les analogies, de grouper les phénomènes et de découvrir des lois partielles, en attendant qu'il puisse relier ces lois entre elles, ou les unir dans une synthèse qui les comprenne toutes et leur donne leur vraie valeur.

Pour nous servir d'une image du savant professeur de Leipzig, voir dans un miroir courbe vaut mieux que de ne pas voir du tout et si le raisonnement parvient à redresser l'image parce qu'il sait tenir compte de la courbure du miroir, ou que plusieurs images déformées dans des conditions diverses lui ont permis de conclure à l'image exacte, que peut-on demander de plus ?

Nous ne pensons pas que la connaissance de l'Univers soit assez avancée pour pouvoir être résumée dans un certain nombre d'équations. Les découvertes extraordinaires qui viennent nous surprendre de temps à autre et dont nous avons vu un exemple récent dans celles des radiations X nous font entrevoir, à côté du monde que nous connaissons ou croyons connaître, des terres inconnues sur lesquelles nous faisons les premiers pas au hasard, multipliant les expériences pour pouvoir nous faire une théorie, c'est-à-dire une image du phénomène. Et cette théorie ne serait mauvaise que si elle nous fournissait un prétexte pour cesser de pousser l'expérimentation plus loin.

Nous ne voyons pas l'Énergétique pouvant remplacer cette méthode de travail.

Ce n'est pas que nous ayons pour elle le moindre dédain ; il nous semble qu'elle peut s'allier le mieux du monde avec la théorie atomistique et mécanique de l'Univers, et ce que nous repoussons c'est uniquement la valeur exclusive que M. Ostwald a voulu lui donner.

Ceux qui liront le livre que j'ai l'honneur de présenter au public, et qui se recommande par lui-même, étant le résultat d'un enseignement de six années fait à l'École supérieure de pharmacie de Paris, comprendront facilement combien il serait vain et illusoire de supprimer les hypothèses et les symboles qui servent en chimie à enchaîner les faits, à représenter les transformations, à soutenir la mémoire, sans mettre à leur place quelque chose de plus satisfaisant. Ces hypothèses et ces symboles ont été et sont chaque jour des guides fidèles dans la découverte de faits nouveaux, et personne ne pourrait contester l'action puissante qu'ils ont exercée pour le progrès de la chimie.

L'Énergétique saurait-elle nous en offrir autant ?

M. Béhal, qui a eu le mérite d'introduire le premier la notation et, ce qui vaut mieux, les idées atomiques dans l'enseignement de l'École de pharmacie, et qui est non seulement un professeur plein d'entrain, mais un chercheur habile et heureux, a su donner à son livre ce double caractère théorique et pratique. Il y a fait une large part aux généralités, en appuyant particulièrement sur ce qui concerne la détermination des poids moléculaires par les méthodes physico-chimiques les plus récemment introduites, et sur les considérations stéréochimiques dont la valeur pratique a été établie par les magnifiques travaux de M. E. Fischer sur les matières sucrées. Dans les généralités comme dans la description des corps et de leurs propriétés, il s'est attaché à suivre l'ordre rationnel suivant lequel procéderait un chimiste dans son laboratoire.

Abondance de faits, connaissances pratiques permettant d'éliminer ceux qui sont sans importance réelle et de mettre les autres dans leur vrai jour, enchaînement rationnel et commode, tout cela donne une valeur sérieuse au *Traité de chimie organique* de M. Béhal. Il ne semble pas que ceux qui l'auront étudié puissent conserver à l'égard de la théorie atomique les scrupules de M. Ostwald ; celle-ci constitue un ensemble fort présentable, que rien ne saurait actuellement remplacer, et qu'en héritiers respectueux mais indépendants de la génération qui disparaît, les chimistes d'aujourd'hui peuvent accepter sans crainte, quoique toujours sous bénéfice d'inventaire.

C. FRIEDEL,

de l'Institut.

TRAITÉ

DE

CHIMIE ORGANIQUE

INTRODUCTION

Tous les corps qui nous environnent et tous ceux que nous pouvons concevoir peuvent être rangés en deux classes :

- 1° Les corps définis ;
- 2° Les mélanges.

Les mélanges ne sont eux-mêmes que des assemblages de corps définis.

La première opération du chimiste consiste à isoler des mélanges les corps définis, et l'ensemble des méthodes qu'il emploie pour arriver à ce but a reçu le nom d'*analyse immédiate*.

Toute la chimie repose sur l'application de ces méthodes.

Le chimiste, après avoir isolé les composés définis, en contrôle la pureté ; il procède ensuite à la détermination des éléments qui entrent dans la composition du corps isolé, il en établit la proportion au moyen de l'analyse, puis il cherche quel est le poids de la molécule du corps qu'il a isolé ; il détermine le rôle qu'il joue en chimie, c'est-à-dire qu'il établit sa fonction ; enfin il recherche quelle est la forme de l'édifice de la molécule qu'il vient d'étudier ; il établit, en un mot, sa constitution et il représente tous les faits qu'il vient de découvrir au moyen d'une formule qui les synthétise."

C'est là la marche générale de l'étude d'un corps, c'est aussi celle que nous allons suivre dans cette exposition.

COMPOSÉ DÉFINI OU ESPÈCE CHIMIQUE

Voyons, d'abord, ce qu'on doit entendre par composé chimique défini.

On désigne sous ce nom un corps dont toutes les parties sont semblables entre elles, aussi bien au point de vue physique qu'au point de vue chimique. Voici du sel de cuisine; il renferme du chlore et du sodium; prenez-en une partie aussi petite que vous voudrez, elle renferme toujours du chlore et du sodium, et nous verrons plus loin que cette petite quantité contient, proportionnellement, autant de chlore et de sodium que la masse tout entière. Prenons le plus petit des cristaux de sel de cuisine et examinons-le; nous allons le trouver semblable, par sa forme cristalline, au plus gros cristal de ce même sel. La saveur d'une parcelle quelconque de ce sel est identique à celle de la masse tout entière. Quelle que soit la portion de ce sel que nous prenions et que nous mettions en présence d'un liquide de façon à le saturer, de l'eau par exemple, il s'en dissoudra toujours une même quantité à une même température. Le sel de cuisine chauffé fondra et se volatiliserà à une température donnée.

En un mot, une espèce chimique est définie par son homogénéité absolue, aussi bien au point de vue physique, qu'au point de vue chimique; elle est caractérisée par un ensemble de propriétés physiques : couleur, odeur, saveur, forme cristalline, solubilité, point de fusion, volatilisation, action sur la lumière polarisée, etc., et par un ensemble de propriétés chimiques invariables.

ÉTATS PHYSIQUES DE L'ESPÈCE CHIMIQUE

Une espèce chimique peut se présenter sous trois états : solide, liquide ou gazeux.

Quelles sont les méthodes qui servent à isoler les espèces chimiques, à les séparer les unes des autres ?

Ces méthodes sont les mêmes que celles qui consistent à isoler les corps à l'état de pureté :

On emploie :

1° La *dissolution*, et la *cristallisation* ; cette méthode est applicable aux corps solides.

2° La *distillation fractionnée*, méthode applicable aux corps solides et aux corps liquides.

3° Les *traitements chimiques*, méthode applicable dans tous les cas.

On peut joindre à ces différentes méthodes deux modes opératoires qui découlent de la cristallisation, ce sont :

1° La *précipitation fractionnée* ;

2° La *liquéfaction fractionnée* ou la *cristallisation partielle*.

DISSOLUTION ET CRISTALLISATION

CORPS SOLIDES

PRINCIPE. — Lorsque deux corps solides sont mélangés, il est extrêmement rare qu'ils aient la même solubilité dans un même solvant à la même température. Si donc on met en présence d'un solvant, en quantité limitée, un excès d'un tel mélange, le corps le plus soluble se dissoudra en quantité plus considérable et le résidu s'enrichira de la partie la moins soluble. En continuant l'addition de liquide, on pourra enlever complètement le corps le plus soluble et laisser, à l'état de pureté, celui qui l'est le moins.

En évaporant la dissolution, on aura un résidu qui sera plus riche en partie soluble que le mélange primitif et qui renfermera des deux substances, des poids proportionnels à leur solubilité relative.

Nous ne pourrons pas, dans ces conditions, et avec ce même solvant, réussir à séparer complètement ces deux corps : il faudra opérer à une autre température à laquelle les solubilités soient différentes, ou encore recourir à un autre solvant.

Nous tirons de ces données la conclusion suivante : chaque fois que nous voudrions isoler un corps à l'état de pureté, nous nous arrangerons de telle sorte que ce corps soit moins soluble dans le dissolvant employé que celui dont nous voulons le séparer, et le mieux encore est d'utiliser un solvant qui laisse à l'état insoluble le corps que l'on veut isoler ou celui dont on désire se débarrasser.

Prenons des exemples de chacune de ces opérations.

Dissolvant faisant entrer en solution les deux corps à séparer. — Pour la première, choisissons l'ancienne préparation du chlorate de potassium par l'action du chlore sur l'hydrate de potassium, dans laquelle on obtenait, en même temps, du chlorure de potassium.

On se propose d'obtenir le chlorate de potassium à l'état de pureté. Pour cela, on se base sur la différence de solubilité des deux sels dans l'eau à la température de 20° et de 100°.

100 grammes d'eau dissolvent, à la température de 20°, 7^{gr}, 20 de chlorate de potassium.

100 grammes d'eau dissolvent, à la température de 100°, 56 grammes de chlorate de potassium.

100 grammes d'eau dissolvent, à la température de 20°, 32 grammes de chlorure de potassium.

100 grammes d'eau dissolvent, à la température de 100°, 57 grammes de chlorure de potassium.

Supposons que nous nous trouvions en présence d'un mélange à poids égaux des deux sels, et que la solubilité de l'un ne soit pas altérée par la solution de l'autre.

Nous allons traiter le mélange par une quantité d'eau limitée, insuffisante pour le dissoudre tout entier, par 100 grammes, par exemple, et nous allons chauffer à 100°.

Les 100 grammes d'eau ont dissous, d'après ce que nous avons dit, chacun des deux sels comme s'il était seul; ils renferment donc en dissolution 56 grammes de chlorate de potassium et 57 grammes de chlorure de potassium.

Laissons le liquide se refroidir à 20°; nous voyons se déposer de notre solution, des cristaux qui sont formés d'un mélange de

chlorate de potassium et de chlorure de potassium, renfermant de chacun d'eux les poids qui représentent leur différence de solubilité entre 20° et 100°. C'est-à-dire, pour le chlorate de potassium,

$$56 \text{ gr.} - 7^{\text{sr}},2 = 48^{\text{sr}},8,$$

et pour le chlorure de potassium,

$$57 \text{ gr.} - 32 \text{ gr.} = 25 \text{ gr.}$$

Nous avons donc maintenant dans le dépôt cristallisé un mélange de sels renfermant 48^{sr},8 de chlorate de potassium et 25 grammes de chlorure de potassium. Traitons ce mélange par 100 grammes d'eau pure et chauffons à 100°; tout va se dissoudre. En se refroidissant à 20° il va se déposer de nouveau des cristaux, mais ces cristaux seront formés de chlorate de potassium pur.

Reprenons, en effet, le calcul fait plus haut : la quantité de chlorate de potassium va être donnée par la différence entre le poids total entré en dissolution à 100° et la quantité qui restera en solution à 20°; ce sera donc :

$$48^{\text{sr}},8 - 7^{\text{sr}},2 = 41^{\text{sr}},6,$$

et il n'y aura pas de chlorure de potassium qui puisse se déposer, la quantité totale qui en reste est, en effet, de 25 grammes; or, à 20°, nos 100 grammes d'eau en retiendraient 32 grammes en dissolution. Nous en concluons que nous avons employé un peu trop d'eau pour obtenir le rendement maximum en chlorate de potassium.

On peut recommencer l'opération sur le résidu obtenu d'abord et sur les eaux mères évaporées, et l'on finit par obtenir ainsi la majeure partie du chlorate de potassium contenu dans le mélange.

Le chlorate de potassium, ainsi préparé, pourra retenir un peu de chlorure de potassium provenant de l'eau dans laquelle il a cristallisé; on l'en débarrassera par une nouvelle cristallisation.

Nous avons isolé le sel le moins soluble. On aurait pu traiter

le mélange par l'eau froide employée en quantité telle que tout le chlorure de potassium entrât en solution; le chlorate de potassium serait resté comme résidu. On pourrait alors l'obtenir pur en le faisant cristalliser dans l'eau bouillante.

Dissolvant laissant l'un des corps indissous. — Cette méthode est rapide, mais l'occasion de l'appliquer ne se présente pas souvent dans la pratique; je citerai cependant, comme exemple, une application pharmaceutique.

Lorsqu'on veut doser le principe actif des cantharides, la cantharidine¹, on épuise ces coléoptères pulvérisés, par de l'éther ou de l'acétate d'éthyle; ces deux corps dissolvent, en même temps que la cantharidine, des matières colorantes et des matières grasses dont l'ensemble reste comme résidu lorsqu'on a évaporé le solvant. Si l'on reprend ce résidu par le sulfure de carbone, celui-ci dissout les matières grasses et les matières colorantes et laisse, à l'état insoluble, la cantharidine qui est obtenue ainsi à l'état de pureté².

Dissolvants employés. — Les solvants employés en chimie, pour la purification des corps, sont très différents; les voici, à peu près, dans l'ordre de leur importance :

Eau, alcool, benzine, ligroïne³, chloroforme, alcool amylique, sulfure de carbone, acétone, éther acétique, acide acétique, etc., etc.

Il est évident que tout liquide peut être employé, il suffit qu'il n'ait pas d'action chimique sur le corps que l'on désire isoler.

PRÉCIPITATION FRACTIONNÉE

La précipitation fractionnée, consiste à précipiter un corps dissous dans un liquide, par l'addition d'un autre liquide mis-

1. Les cantharides renferment, à côté de la cantharidine, des cantharidates qui possèdent des propriétés vésicantes et qui ne sont pas dosés par cette méthode.

2. Il est nécessaire de la faire recristalliser dans un solvant pour l'avoir tout à fait pure.

3. On distingue, dans les produits retirés du pétrole et qui servent comme dissolvants, trois parties principales : la première, appelée éther de pétrole, bout avant 60°; la seconde, appelée essence, bout avant 120°; la troisième, appelée pétrole, bout avant 250°. La ligroïne correspond à l'essence : c'est un mélange de divers carbures.

cible avec le premier, ou encore, par l'addition d'un corps solide soluble dans le solvant employé.

La purification du corps est due, ici encore, à la différence de solubilité des produits dans un solvant dont on change, au fur et à mesure, la composition.

Prenons une solution d'acide benzoïque dans l'alcool et ajoutons-y, goutte à goutte, de l'eau : il se formera un précipité ; si l'impureté qui accompagne l'acide benzoïque est moins soluble que lui dans le mélange hydro-alcoolique, elle se précipitera dans les premières portions que nous pourrons mettre de côté ; puis, la liqueur limpide, précipitée de nouveau par l'eau, donnera de l'acide benzoïque pur. Si, au contraire, l'impureté est plus soluble en milieu hydro-alcoolique, elle restera à la fin de l'opération et sera recueillie dans les dernières portions précipitées.

En répétant ce traitement sur les portions déjà purifiées, on arrivera à obtenir le corps à l'état de pureté parfaite.

On peut employer, pour effectuer la précipitation, un sel soluble dans le solvant tenant la matière en dissolution. Soit, par exemple, une solution aqueuse d'une matière colorante, la fuchsine. Si nous ajoutons du sel marin à sa solution, nous précipitons la fuchsine qui n'est plus soluble dans l'eau salée ; celle-ci retiendra ou pourra retenir les impuretés de la fuchsine et l'on recueillera cette dernière sur un filtre ou sur une toile.

LIQUÉFACTION FRACTIONNÉE

ET

SOLIDIFICATION PARTIELLE

Lorsqu'on se trouve en présence de deux corps possédant à peu près la même solubilité dans les divers solvants, mais dont les points de fusion sont différents, on peut employer comme méthode de séparation la liquéfaction fractionnée.

On chauffe le mélange des deux corps de façon à en amener une partie à l'état liquide, et l'on exprime le résidu solide. Il est clair que le produit le plus fusible se trouvera dans la

partie liquide, et que le produit solide renfermera le corps possédant le point de fusion le plus élevé; en répétant l'opération deux ou trois fois, on obtiendra, à l'état de pureté, le corps le moins fusible.

Cette méthode est particulièrement employée dans l'étude des corps gras et des acides gras à point d'ébullition élevé. C'est l'inverse de la méthode qui consiste à solidifier un produit par l'action du froid et à en enlever la partie liquide soit par essorage, soit par expression, méthode qui est d'un usage courant dans les laboratoires.

DISTILLATION FRACTIONNÉE

CORPS LIQUIDES

Les corps que l'on désire isoler à l'état de pureté sont liquides.

Prenons l'exemple le plus simple, celui où l'on se trouve en présence de deux liquides. Nous avons quatre cas à considérer :

1° *Les deux liquides ne sont pas miscibles;*

2° *Les deux liquides sont miscibles, mais un seul est volatil;*

3° *Les deux liquides sont miscibles et volatils;*

4° *Les deux liquides sont miscibles et ne sont pas volatils;*

1° *Si les deux liquides ne sont pas miscibles*, il suffit de les séparer par décantation. Tel est le cas de l'eau et du chloroforme¹ qui passent simultanément à la distillation dans la préparation de ce dernier.

2° *Si les deux liquides sont miscibles et si l'un d'eux est volatil*, il suffit de chauffer suffisamment pour amener la distillation du produit volatil.

Nous pouvons prendre comme exemple la rectification de l'éther des pharmacies, dans laquelle on mélange ce produit avec une certaine quantité d'huile d'amandes douces². On dis-

1. L'eau dissout, à la température ordinaire, environ 1 p. 100 de chloroforme.

2. Cette addition a pour but de priver l'éther d'une certaine quantité de produits odorants qui l'accompagnent et qui sont retenus par l'huile.

tille ensuite; l'éther, qui est volatil, passe seul dans le récipient.

3° *Les deux produits sont volatils.* On procède alors par distillation fractionnée.

Distillation fractionnée. — Il est très rare de trouver deux liquides qui possèdent, à l'état de pureté, le même point d'ébullition. Si l'on se trouvait en présence d'un pareil mélange, la distillation fractionnée ne pourrait rien donner¹ et il faudrait recourir, pour la séparation, à une méthode chimique. Hormis ce cas, deux liquides volatils peuvent toujours être séparés plus ou moins complètement par distillation fractionnée².

PRINCIPES. — *Un liquide entre en ébullition quand sa tension de vapeur est égale à la pression qu'il supporte; un mélange de liquides obéit également à cette loi.*

La tension de la vapeur d'un mélange de liquides est la somme des tensions de vapeur de chacun des liquides constituant le mélange.

Si nous nous trouvons en présence de deux liquides dont les tensions de vapeur sont T et T', et si la pression qu'ils supportent est représentée par H, nous aurons, lorsque le point d'ébullition sera atteint,

$$T + T' = H,$$

et la distillation commencera.

Le poids de chacun des liquides, qui passera à la distillation, sera en rapport avec sa tension de vapeur dans le mélange, et avec la densité de cette vapeur; si nous représentons par d et d' les densités de vapeur de chacun des deux liquides mélangés, par P le poids total de produit passé à la distillation, et si nous admettons que la tension de chacun des liquides ne change pas pendant la distillation, P renfermera, de chacun des deux corps,

1. Il arrive parfois qu'en opérant la distillation fractionnée d'un tel mélange sous une pression différente de la pression initiale, on arrive à les séparer. La variation de pression n'entraînant pas forcément la même variation de tension de vapeur de chacun des liquides.

2. Il y a cependant quelques cas où la distillation fractionnée ne donne aucun résultat. Citons-en un exemple : l'alcool, renfermant en volume 3 p. 100 d'eau, ne peut pas être séparé par distillation de ce solvant. Il en est de même d'un mélange de bromure d'éthylène et de bromure de propylène.

des poids proportionnels à Td et à $T'd'$, ou, ce qui revient au même, les produits Td et $T'd'$ représenteront la proportion de chacun des deux liquides passés à la distillation. Soient x et y les poids de chacun des liquides contenus dans le mélange de poids P , nous aurons les deux équations :

$$\begin{aligned} x + y &= P \\ \frac{Td}{T'd'} &= \frac{x}{y} \end{aligned}$$

Dans un mélange de deux liquides, le point d'ébullition varie suivant les poids des deux liquides qui sont mélangés. Il est clair que la tension de vapeur de chacun des composants sera en rapport avec le changement de température, et que, par conséquent, le mélange qui passera à la distillation variera suivant ces mêmes changements.

La physique nous apprend que la tension de vapeur d'un liquide croît généralement très vite avec la température, lorsqu'il est au voisinage de son point d'ébullition et, qu'un mélange de deux liquides possède, à une température donnée, une tension de vapeur plus faible que celle du liquide le plus volatil. L'abaissement de la tension de vapeur peut être regardé comme proportionnel à la quantité du liquide le moins volatil existant dans le mélange¹.

Supposons que nous nous trouvions en présence de deux liquides mélangés à poids égaux et dont les densités de vapeur soient assez voisines. La température d'ébullition sera t en commençant; le produit qui passera en plus grande abondance dans le début de la distillation sera le plus volatil; il aura, en effet, une tension de vapeur plus considérable, puisqu'il bout plus bas et, comme nous avons supposé que les densités de vapeur étaient voisines, le produit Td sera plus grand que $T'd'$.

S'il en est ainsi, au bout de quelques instants, l'équilibre établi sera rompu; le liquide resté dans le vase distillatoire renfermera une quantité plus grande du produit le moins volatil

1. Ce principe n'est peut-être pas absolu, mais les expériences de M. Raoult sur la tonométrie permettent de l'appliquer.

et la température d'ébullition s'élèvera. Les tensions de vapeur varieront avec cet accroissement de température, la proportionnalité primitive n'existera plus, et si nous recueillons les produits dans une série de vases, nous aurons une série de liquides dont la composition sera différente : le premier vase renfermera le produit le plus volatil et le dernier, le produit le moins volatil.

Si nous prenons, maintenant, le premier de nos flacons et si nous en soumettons le contenu à la distillation, nous allons voir qu'il va commencer à bouillir à une température inférieure à celle que nous avons observée tout d'abord ; la tension de vapeur de chacun de nos deux liquides va être changée, et comme la tension de vapeur diminue rapidement avec la température, celle du liquide le moins volatil aura surtout varié, et nous recueillerons à la distillation un liquide dont les premières portions se seront enrichies en produit le plus volatil. De sorte qu'en répétant cette opération un certain nombre de fois, on finira par trouver dans la première portion le liquide le plus volatil à l'état de pureté, et dans la dernière, le liquide le moins volatil également pur.

Les portions intermédiaires, traitées de la même façon, pourront nous donner, de nouveau, chacun des deux liquides à l'état de pureté ; mais la séparation ne pourra jamais être intégrale.

Telle est la méthode qui a reçu le nom de *distillation fractionnée*.

Elle est d'un fréquent emploi dans l'industrie, par exemple pour la rectification de l'alcool, du benzène, du toluène, etc...

Il faut remarquer, qu'au lieu de multiplier les opérations comme nous l'avons dit, on se sert d'appareils qui les effectuent en une fois ; telles sont les *colonnes à plateaux*.

Nous ne décrirons ici qu'un appareil de laboratoire, le tube Le Bel-Henninger, dont le principe est le même. Il se compose d'une série de boules reliées entre elles deux à deux. Le tube porte à sa partie supérieure une ouverture qui donnera passage au thermomètre, et une tubulure latérale qui sert à mettre le tube en communication avec un condensateur. La partie inférieure du tube est large et s'introduit dans un bouchon qui

s'adapte sur un appareil distillatoire, un ballon, par exemple; (Fig. 1, 2, 3, 4).

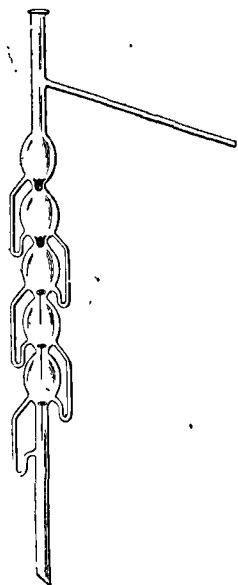


Fig. 1. — Tubo Le Bel-Henninger.

Voici comment il fonctionne :

Dès le début de l'opération, les deux vapeurs mélangées se condensent en partie dans la première boule qui fait, pour ainsi dire, office de récipient, puis ce liquide condensé, chauffé par la vapeur du mélange liquide qui arrive, distille de la première boule dans la seconde, s'enrichissant ainsi en produit le plus volatil, de sorte que chacune des boules représente une distillation fractionnée et que l'ensemble de l'appareil fait, en une seule opération, une série de distillations fractionnées.

4° *Les deux liquides miscibles ne sont pas volatils.*

Dans ce cas, on est obligé de passer par une méthode chimique; on s'applique à faire un dérivé solide d'un des deux produits, et on retombe alors dans le cas de la purification des solides.

On cherche, généralement, à faire un dérivé qui permette, par une réaction simple, de régénérer le corps cherché à l'état de pureté. Ainsi, pour séparer les acides liquides provenant des graisses, en particulier, pour l'obtention de l'acide oléique, on fait un sel de plomb qu'on épuise par l'éther; l'oléate de plomb est soluble dans ces conditions et l'on peut mettre l'acide oléique en liberté par un acide approprié, puis séparer l'éther par distillation.

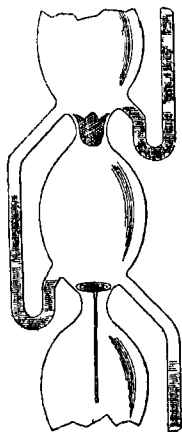


Fig. 2. — Détail du tubo Le Bel-Henninger.



Fig. 3. — Panier en platine.



Fig. 4. — Spirale en platine.

Coefficient de partage (séparation par solubilité). — Il existe, outre ces deux méthodes : cristallisation et distillation, un procédé fréquemment employé, qui consiste à retirer d'une solution, un corps liquide ou solide au moyen d'un solvant qui n'est pas miscible avec le premier.

Lorsqu'on met, par exemple, en présence une solution aqueuse d'acide salicylique et de l'éther, celui-ci, agité avec la solution, s'empare de l'acide salicylique, et, par distillation ou évaporation de l'éther, on obtient l'acide à l'état de pureté. Si la solution aqueuse avait contenu des sels tels que le chlorure ou le sulfate de potassium, tous deux insolubles dans l'éther, on aurait de même obtenu l'acide à l'état de pureté.

La séparation, du composé dissous dans un solvant par un autre solvant, ne se fait pas d'un seul coup ; il s'établit à chaque opération un équilibre entre les deux solvants, et le rapport des quantités de substances dissoutes dans l'unité de volume de chacun des liquides est désigné sous le nom de *coefficient de partage*.

Cet équilibre varie avec les quantités de substances dissoutes et avec le volume des deux liquides en présence (Berthelot et Jungfleisch).

Supposons, en effet, que les liqueurs soient en équilibre, c'est-à-dire qu'elles ne se cèdent plus rien, comme dans le cas de l'épuisement d'une solution aqueuse d'acide salicylique par l'éther, si nous ajoutons aux deux liqueurs une solution d'acide salicylique dans l'éther au même titre que celle qui surnage la solution aqueuse, évidemment l'équilibre ne sera pas rompu, car il dépend des proportions relatives de substance dissoute dans l'eau et dans l'éther.

De là l'indication suivante : pour épuiser un liquide tenant en solution un corps solide ; il est nécessaire d'employer de grands volumes du liquide extracteur.

Le coefficient de partage varie à chaque épuisement ; il est toujours *en faveur* du dissolvant le plus actif. C'est-à-dire que, si, dans le rapport du poids du solide dissous par les deux liquides, nous mettons en numérateur le poids de corps dissous par le liquide le plus actif et en dénominateur le poids qui reste en solution dans le second, ce rapport variera constam-

ment, mais sera toujours plus grand que l'unité. Ce qui conduit à rechercher un liquide extracteur qui soit, pour le corps qu'on désire extraire, un [meilleur dissolvant que le liquide primitif.

C'est ainsi que les phénols, faiblement solubles dans l'eau, sont facilement et rapidement enlevés à ce liquide par l'éther qui les dissout en toutes proportions.

Prenons un nouvel exemple; voici de l'huile d'olives qui a dissous un alcaloïde: l'atropine. Nous traitons cette huile par de l'eau contenant un peu d'acide chlorhydrique et nous laissons en contact; la solution acide enlèvera peu à peu toute l'atropine à la solution huileuse. Ici, le phénomène de séparation d'un solide d'une de ses solutions, à l'aide d'un liquide non miscible avec le solvant, a été doublé d'un phénomène chimique: la combinaison de l'atropine avec l'acide chlorhydrique.

Nous avons maintenant à nous occuper des gaz.

ISOLEMENT DES GAZ A L'ÉTAT DE PURETÉ

Nous savons que les gaz sont peu nombreux en chimie organique et, pour la plupart liquéfiables à une température permettant de les purifier par les procédés employés pour les liquides.

Quand on ne veut pas se servir des méthodes qui exigent un outillage spécial, on cherche, après avoir reconnu la nature de l'un des gaz composant le mélange, à l'absorber au moyen d'un réactif, qui donne avec lui une combinaison, permettant la régénération du gaz primitif.

Par exemple, pour purifier et recueillir l'acétylène, provenant de la combustion incomplète du gaz de l'éclairage, on se sert d'une solution ammoniacale de chlorure cuivreux qui, donne avec lui un acétylure cuivreux, d'où l'on peut régénérer l'acétylène, par l'action d'un acide. De même, l'oxyde de carbone est absorbé par une solution chlorhydrique ou ammoniacale de chlorure cuivreux et, s'en dégage par ébullition.

On ne peut pas donner de réactifs généraux, pour l'absorption des gaz, chacun d'eux, variant avec le corps qu'il s'agit d'isoler.

Il est rare qu'on puisse utiliser des dissolvants sans action chimique, cependant l'on emploie couramment dans les laboratoires la dissolution de l'oxychlorure de carbone COCl_2 dans le toluène ou le xylène, composés retirés du goudron de houille.

Voilà une revue très courte des procédés qui permettent d'obtenir *un corps défini*, c'est-à-dire *une espèce chimique*, ou, en d'autres termes, un corps à l'état de pureté. Quelles sont les méthodes qui nous permettent de vérifier cette pureté?

CARACTÈRES PHYSIQUES PERMETTANT DE SAVOIR SI UN CORPS EST PUR

Comme tout à l'heure, il faut, ici, considérer l'état du corps ; selon qu'il est solide, liquide ou gazeux, le procédé diffère.

Les méthodes que l'on emploie le plus souvent, pour les corps solides, sont la détermination : de la forme cristalline, du point de fusion, de la solubilité, de la densité.

Pour les corps liquides, on emploie la détermination : du point d'ébullition, de la densité, de l'indice de réfraction ; pour les gaz, l'absorption par un réactif déterminé.

Forme cristalline. — Le *corps est solide* ; nous l'examinons attentivement à l'œil nu si les cristaux sont assez gros, à la loupe ou au microscope dans le cas contraire. Les cristaux d'un corps pur doivent être tous semblables les uns aux autres ; ils doivent appartenir au même système cristallin¹, mais peuvent présenter des facettes différentes.

Cristallisés dans les mêmes conditions, dans un même sol-

1. On pourrait se trouver en présence d'un corps¹ dimorphe (cristallisant dans deux systèmes différents) et trouver alors deux sortes de cristaux qui répondraient à l'ensemble des autres caractères ; on devrait néanmoins regarder le résultat obtenu comme insuffisant et poursuivre jusqu'à l'obtention d'une seule espèce de cristaux.

vant, les corps doivent toujours offrir des cristaux de même espèce.

Point de fusion. — La physique nous apprend qu'un corps solide à l'état de pureté fond à une température déterminée,

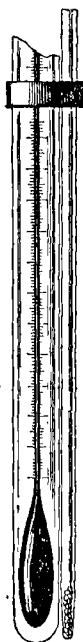


FIG. 5. — Thermomètre et tube contenant la substance dont on veut déterminer le point de fusion.

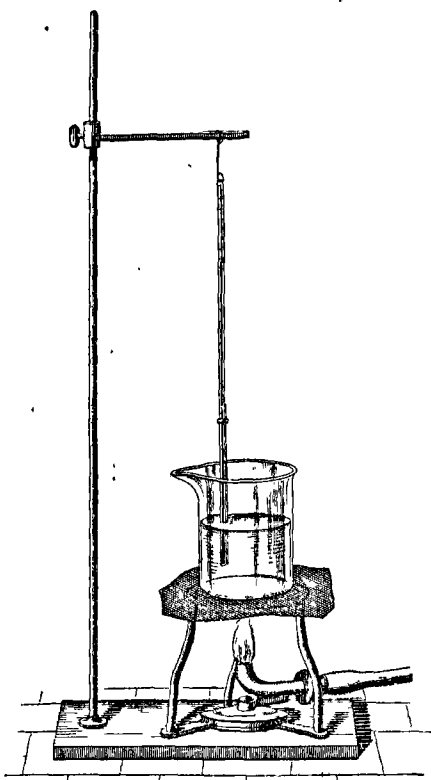


FIG. 6. — Appareil pour prendre les points de fusion.

constante pour le même corps. Elle nous apprend également que, pendant tout le temps de la fusion, la température reste constante.

On a rarement, en chimie organique, l'occasion d'utiliser cette seconde loi, parce qu'on ne possède généralement pas assez de substance pour cela, mais on s'appuie sur la première.

On emploie, pour déterminer le point de fusion, la méthode

suivante : on introduit dans un petit tube à peu près capillaire (1 millim. à 1 millim. et demi de diamètre) la substance dont on veut prendre le point de fusion et on adapte ce tube, au moyen d'une bague de caoutchouc, à un thermomètre sensible de façon que la substance se trouve au niveau du réservoir thermométrique. On suspend l'appareil ainsi monté dans un liquide convenablement choisi et contenu dans un vase de Bohême que l'on chauffe au moyen d'un bec de Bunsen. On agite le liquide fréquemment, de façon à répartir uniformément la chaleur, et l'on observe le moment précis où la substance fond dans le tube capillaire. On lit la température indiquée par le thermomètre qui l'accompagne : c'est la température de fusion cherchée (fig. 5, 6).

La substance doit fondre en un espace de temps très court. Le produit fondu doit être limpide.

Si, après avoir fait recristalliser la substance deux fois de suite, surtout dans deux solvants différents, on obtient le même point de fusion, la substance étudiée peut être considérée comme pure¹.

Parmi les caractères employés pour s'assurer de la pureté d'un corps, le point de fusion est celui qui donne le plus de garantie et celui que l'on emploie le plus fréquemment à cause de sa facile détermination. Il est en outre d'une sensibilité très grande, 1 centième d'impureté abaissant souvent le point de fusion de 10, 20, 30 degrés, et parfois plus encore.

En opérant comme nous l'avons dit, et en employant l'acide sulfurique comme liquide, on peut prendre des points de

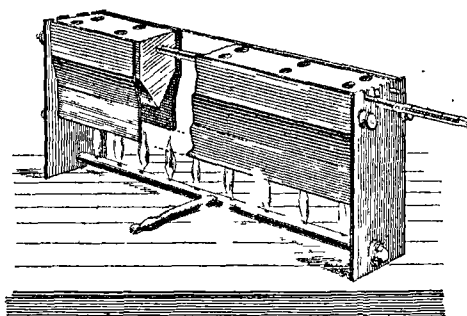


FIG. 7. — Bloc de Maqueno.

1. Certains corps, bien que tout à fait purs, ne fondent pas bien; cela tient à ce qu'ils s'altèrent avant d'atteindre leur point de fusion; il faudra, dans ce cas, recourir à un autre caractère pour s'assurer de leur pureté, par exemple, à la constance de leur solubilité.

fusion jusqu'à la température de 200°. Au delà, l'acide fume et devient peu commode. Pour les températures plus élevées, on peut utiliser le *bloc de Maquenne*, composé d'un bloc de cuivre chauffé par le gaz, ayant dans sa masse un canal pour le thermomètre et à la partie supérieure des petites cupules pour recevoir la substance (fig. 7).

Solubilité. — La solubilité d'un corps est une nouvelle constante de ce corps, c'est-à-dire qu'à une température donnée, des quantités égales d'un même liquide dissolvent des poids égaux de ce corps.

Mettons un corps soluble dans l'eau, en présence d'une quantité de ce solvant insuffisante pour le dissoudre complètement; laissons en contact de façon à amener la saturation, nous trouvons que 10 centimètres cubes, de la solution à 15° par exemple, renferment un poids P du produit. Faisons agir sur le résidu qui ne s'était pas dissous une nouvelle quantité d'eau à 15° de façon qu'il reste de nouveau un résidu, nous trouvons que 10 centimètres cubes contiennent un poids P' du produit. Pour que le corps soit pur il faut que P' soit égal à P. S'il en est autrement, le corps n'est pas pur.

Supposons, en effet, que le corps sur lequel nous avons opéré renferme une impureté et que cette impureté soit plus soluble dans l'eau que le corps principal. Dans la première détermination que nous ferons de la solubilité, nous aurons en dissolution l'impureté plus soluble et le corps principal; nous aurons donc dissous des deux corps, si leur solubilité réciproque n'est pas influencée, un poids égal à P + I, I représentant l'impureté. Dans la seconde détermination, l'impureté ayant disparu, nous n'aurons plus comme solubilité que P' et la quantité de résidu trouvée à l'évaporation sera moindre,

P' étant plus petit que P + I

Les autres propriétés physiques des corps peuvent aussi servir à constater leur pureté, c'est ainsi que l'on emploie couramment, pour caractériser les corps, leur *densité*, leur *indice de réfraction*, et, quand il y a possibilité, leur *pouvoir rotatoire*, leur *conductibilité électrique*, etc.

En résumé, dès qu'un corps est pur, chacune de ses propriétés physiques devient fixe, et l'ensemble de ces propriétés caractérise le corps.

CARACTÈRES DE PURETÉ DES CORPS LIQUIDES

On devra toujours tenter de solidifier le corps liquide, car la détermination de la pureté d'un corps liquide offre beaucoup moins de garanties que celle d'un corps solide.

La méthode la plus employée pour déterminer la pureté d'un corps liquide volatil est basée sur la détermination de son point d'ébullition; elle repose sur les deux lois physiques suivantes :

1° *Tout corps susceptible de distiller entre en ébullition quand la tension de sa vapeur est égale à la pression qu'il supporte.*

2° *Si le corps est à l'état de pureté, la température de sa vapeur reste constante pendant toute la durée de la distillation.*

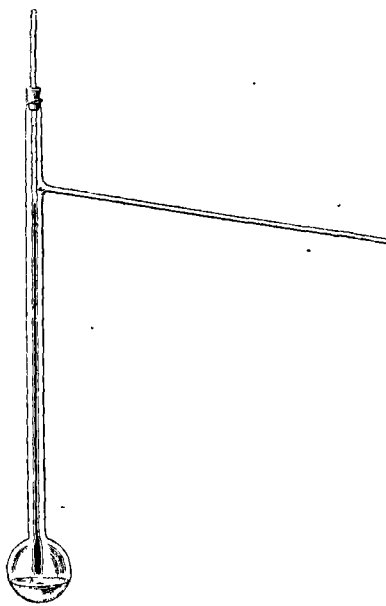


FIG. 8. — Appareil pour prendre les points d'ébullition.

Détermination du point d'ébullition. — Pour procéder à la détermination du point d'ébullition, voici comment on opère :

On introduit dans un ballon de verre à long col et possédant une tubulure latérale, le liquide sur lequel on veut opérer. On place dans le ballon un thermomètre maintenu par le bouchon qu'il traverse et l'on chauffe. Quand le liquide distille, on voit la colonne thermométrique se fixer tant que dure la distillation.

On doit s'arranger de façon que toute la colonne thermo-

métrique indicatrice de la température d'ébullition soit plongée dans la vapeur du liquide qu'on distille (fig. 7).

On adapte un condensateur à la tubulure latérale. Si le liquide ne passe pas à température constante, cela montre que le corps n'est pas pur, à moins qu'il n'y ait altération pendant la distillation, ce dont il est facile de s'apercevoir.

Les autres caractères sur lesquels on s'appuie, pour déterminer la pureté d'un liquide, sont les mêmes que pour un solide, à savoir la constance de sa *solubilité*, de sa *densité*, de son *indice de réfraction*; enfin la constance des propriétés éventuelles : *pouvoir rotatoire*, *conductibilité électrique*, etc., etc.

PURETÉ DES GAZ

Pour constater la pureté d'un gaz, indépendamment des méthodes chimiques, il n'y a de méthode générale que celle qui consiste à s'assurer de son absorption complète par tel ou tel réactif soigneusement choisi, ou encore, à déterminer la constance de solubilité d'un volume gazeux soumis plusieurs fois de suite à l'influence dissolvante d'une quantité déterminée de liquide.

Nous savons donc reconnaître et isoler une espèce chimique définie, c'est-à-dire l'obtenir à l'état de pureté.

Nous pouvons, en essayant ces méthodes sur tous les corps qui nous environnent, les diviser en deux classes :

1° *Les corps simples* ou *éléments*;

2° *Les corps composés*.

CORPS SIMPLES

On désigne sous le nom de corps simples ou éléments, les substances que l'on ne peut, par aucune méthode physique ou chimique, ramener à un état plus simple.

C'est donc par la limite de nos moyens de travail qu'est défini le corps simple. Il est possible qu'un jour, grâce à de nouveaux procédés mis en œuvre, on puisse arriver à dédoubler quelques-uns des corps que nous considérons comme éléments;

mais le nombre de corps ainsi dédoublés ne sera jamais considérable¹.

CORPS COMPOSÉS

Les corps composés résultent de l'association, de l'union de deux ou de plusieurs éléments entre eux².

Cette union intime de deux ou plusieurs éléments, dont le résultat est la production d'un corps différant des corps générateurs, s'appelle *combinaison*.

Non seulement deux éléments différents peuvent se combiner pour donner naissance à un nouveau corps, mais un même élément peut s'unir avec lui-même pour former une nouvelle combinaison différant par ses propriétés du corps primitif. Tel est le cas de l'oxygène, du soufre et du phosphore dont on désigne les nouvelles formes sous le nom d'*états allotropiques*.

COMBINAISON

Lorsque deux corps se combinent, il y a généralement production de chaleur, c'est-à-dire perte d'énergie. Cette perte d'énergie doit être attribuée à une perte de mouvement; les particules des corps en se combinant modifiant leur état vibratoire.

Ces corps formés ainsi avec perte de chaleur s'appellent *corps exothermiques*.

Il existe cependant des corps qui, pour produire leur molécule, absorbent une certaine quantité d'énergie, une certaine quantité de chaleur.

On les nomme *corps endothermiques*.

On admet qu'ils ne peuvent prendre naissance dans une réaction, que s'il y a production simultanée d'un composé qui dégage la quantité de chaleur nécessaire à leur formation.

1. Malgré la haute portée philosophique de l'unité de force et de l'unité de matière, il paraît bien invraisemblable qu'un corps qui, dans des milliers de combinaisons et dans toutes ses combinaisons, peut toujours se retrouver semblable à lui-même, soit susceptible de dédoublement, tel le chlore par exemple.

2. Nous avons vu, pages 1 et 2 et suivantes, la distinction faite entre les mélanges et les combinaisons.

En d'autres termes, il ne peut y avoir genèse directe d'un corps endothermique. Un tel corps ne peut être formé qu'en empruntant son énergie à une source voisine : réaction chimique, électricité, etc.

Les corps endothermiques sont généralement explosifs. Leur décomposition entraîne, en effet, un dégagement de chaleur et celle-ci entre en jeu pour accélérer, de plus en plus, la décomposition.

Jetons maintenant un rapide coup d'œil sur les lois fondamentales de la chimie, sur les lois de la combinaison.

Lois de la combinaison chimique. — La première est due à Lavoisier qui l'a formulée de la façon suivante : « Rien ne se perd, rien ne se crée dans la nature. »

Dans une réaction chimique, le poids des composés formés et des corps n'ayant pas réagi est égal au poids des corps que l'on a introduit dans la réaction.

Si nous faisons réagir P et P' les poids des corps que nous faisons réagir, nous aurons l'équation $P + P' = PP'$.

Prenons des poids déterminés de soufre et de cuivre, faisons-les réagir, nous obtiendrons un nouveau corps, le sulfure de cuivre; il y aura eu combinaison. Si nous mettons par exemple un excès de soufre, nous aurons, à la fin de la réaction, un poids de sulfure de cuivre et de soufre égal à la somme des poids des deux éléments que nous avons fait réagir.

Il n'est pas exact de dire qu'il n'y a pas eu de perte dans cette réaction; il y a eu un dégagement de chaleur, il y a eu perte d'énergie, et il faudra, pour ramener le sulfure de cuivre sous la forme des éléments qui le constituent, soufre et cuivre, lui restituer autant de chaleur, lui rendre précisément autant d'énergie qu'il en a perdu dans l'acte de la combinaison.

Loi de la constance de l'espèce chimique. — La combinaison de deux éléments s'effectue toujours suivant des rapports fixes, immuables, et cette proportionnalité des quantités d'éléments entrant en combinaison est désignée sous les noms de *loi de constance de l'espèce chimique*, de *loi des proportions définies*, de *loi de Proust*.

Lorsqu'on met en présence deux corps capables de se combiner, les poids des deux corps qui entrent en réaction sont dans un rapport constant. Mettons en présence 50 grammes de soufre, 100 grammes de cuivre, et chauffons; le cuivre va se combiner au soufre avec incandescence, et nous trouverons à la fin de la réaction un corps volatil qui est du soufre et un résidu qui ne possède plus ni les propriétés du soufre ni celles du cuivre. Si nous en faisons l'analyse, nous trouvons qu'il renferme, pour 32 grammes de soufre, 63 grammes de cuivre. Nous pouvons recommencer l'opération et isoler de nouveau notre composé; il donnera toujours les mêmes chiffres à l'analyse. Si nous prenons 100 grammes de ce sulfure et si nous cherchons la quantité de soufre et de cuivre qu'ils renferment, nous trouvons qu'il y a moitié moins de chacun de ces deux éléments que dans 200 grammes de la même substance, en un mot, *dans un composé chimique défini, la proportion des éléments qui le constituent est toujours la même.*

Ceci complète la notion de l'espèce chimique. Pour déterminer complètement des données physiques nécessaires pour caractériser une espèce chimique, il faut encore que la proportion des éléments qui la constituent soit constante, c'est-à-dire que l'on trouve les mêmes chiffres dans deux analyses effectuées sur des parties différentes.

Loi des équivalents. — Examinons quelles sont les quantités pondérales des divers corps qui s'unissent à 35^{gr},5 de chlore.

Nous trouvons :

31 gr. 75	de cuivre;
12 gr.	de magnésium,
100 gr.	de mercure,
108 gr.	d'argent.

Prenons maintenant ces 108 grammes d'argent et cherchons quel est le poids de brome qu'il faut y combiner pour faire un composé défini sans excès ni de l'un ni de l'autre; nous trouvons 80. Or nous voyons, en combinant le brome à 100 grammes de mercure, à 12 grammes de magnésium, à 31^{gr},75 de cuivre, qu'il faut encore, dans chacun de ces cas, 80 grammes de brome. Celui-ci, en un mot, remplace dans chacune de ces combinaisons

sous 35^{sr},5 de chlore, d'où l'on peut dire que 80 grammes de brome sont *équivalents* à 35^{sr},5 de chlore.

Si maintenant nous décidons de choisir une unité, et que cette unité soit 1 gramme d'hydrogène, les poids des corps qui s'uniront à 1 gramme d'hydrogène seront leurs équivalents.

Nous pouvons, d'après l'exemple que nous avons choisi tout à l'heure, énoncer cette donnée sous forme de loi :

Les quantités pondérales de deux corps qui se combinent avec un troisième sont encore équivalentes, s'il y a combinaison, devant un quatrième.

Cette loi porte tantôt le nom de Richter, tantôt le nom de Wenzel, quoique ni l'un ni l'autre ne l'ait mise sous cette forme. Voici comment on peut formuler la loi de Richter :

Les quantités pondérales de deux métaux qui se dissolvent dans un même poids du même acide se combinent au même poids d'oxygène.

Wenzel l'a mise sous la forme suivante :

Si l'on prend deux sels neutres capables de réagir l'un sur l'autre, si la solution est neutre avant, elle l'est encore après¹.

Montrons que c'est bien là la loi des équivalents.

Soient deux sels :

A.B	ils donnent dans la réaction deux nouveaux sels	A.D
C.D		C.B

Dans la réaction, A se combinant avec D donne, d'une part, une portion de base B libre, d'autre part, une portion C d'acide libre; or, pour que la neutralité soit conservée, il faut que C neutralise exactement B; on en déduit que les acides A et C qui s'équivalent devant B s'équivalent encore devant D.

Loi des proportions multiples ou de Dalton. — Dalton, en examinant les réactions qui se passent quand on fait réagir l'air sur l'oxyde azotique en présence de l'eau, vit que 1000 centimètres cubes d'air absorbent tantôt 36 volumes d'oxyde azotique, tantôt 72 volumes. Frappé de ce rapport, il examina les combinaisons des corps qui s'unissent en plusieurs proportions,

1. Il faut entendre ici la neutralité chimique, car le phosphate disodique réagit sur le nitrate argentique en mettant une molécule d'acide nitrique en liberté.

et il vit, par exemple, dans les combinaisons du carbone avec l'oxygène, que l'oxyde de carbone renferme pour

6 gr. de carbone, 8 gr. d'oxygène;

que l'acide carbonique renferme pour

6 gr. de carbone, 16 gr. d'oxygène,

c'est-à-dire précisément le double.

De même dans les composés de l'azote et de l'oxygène,

14 gr. d'Az	se combinent à	8 gr. d'oxygène	
14	—	—	8×2 —
14	—	—	8×3 —
14	—	—	8×4 —
14	—	—	8×5 —

Il en déduit la loi suivante :

Lorsque deux corps forment entre eux plusieurs combinaisons, si l'on prend l'un d'eux comme unité, les rapports pondéraux de l'autre qui entrent en combinaison sont comme la suite naturelle des nombres.

Si nous prenons, en effet, 8 d'oxygène comme unité, les poids de ce corps qui entrent en combinaison avec 14 grammes d'azote sont suivant les rapports simples 1, 2, 3, 4, 5.

Lois de Gay-Lussac. — Il ne nous reste plus qu'à énoncer les lois de Gay-Lussac relatives aux combinaisons gazeuses.

Lorsque deux gaz se combinent, il y a un rapport simple entre le volume des gaz entrés en réaction.

Ainsi un volume de chlore se combine à un volume d'hydrogène pour donner de l'acide chlorhydrique.

De même, deux volumes d'hydrogène s'unissent à un volume d'oxygène pour donner de l'eau.

Telle est la première loi de Gay-Lussac; la seconde est relative aux rapports qui existent entre le volume des gaz formés et le volume des gaz entrés en réaction.

Il y a un rapport simple entre le volume des gaz entrés en réaction et le volume des gaz formés.

Ainsi 1 volume de chlore et 1 volume d'hydrogène donnent 2 volumes d'acide chlorhydrique;

2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène donnent 2 volumes de vapeur d'eau.

Voilà, exposées d'une façon rapide, les lois fondamentales de la chimie; il convient maintenant d'établir la distinction qui existe entre la chimie minérale et la chimie organique.

CHIMIE MINÉRALE ET CHIMIE ORGANIQUE

La chimie organique fut d'abord la chimie des corps produits par les êtres vivants, et dont la formation en dehors de la vie était considérée comme impossible; on croyait alors à l'existence d'une force chimique spéciale que l'on appelait *force vitale*, et on supposait que tous les produits fabriqués par les êtres vivants formaient une catégorie à part, une classe spéciale de corps que la main de l'homme ne pourrait jamais reproduire; de là le nom de *chimie organique*, c'est-à-dire chimie des produits fabriqués par les organismes vivants.

Mais Wœhler, en 1828, transforma le cyanate d'ammoniaque en *urée*, corps d'origine essentiellement organique, que l'on retrouve dans l'urine. C'était la première *synthèse organique*, c'est-à-dire la formation d'un corps organique en partant de composés plus simples et dont on avait réalisé la formation directe, la création de toutes pièces, en partant des éléments et en dehors des phénomènes de la vie.

Depuis ce temps, la science chimique a fait dans cette voie des progrès considérables, car on a réalisé, à l'aide des procédés chimiques, la reproduction d'une foule de corps qui nous sont fournis par les êtres vivants, plantes et animaux. Tels sont les sucres, les matières colorantes comme l'alizarine et l'indigotine; telle est encore la synthèse de certains alcaloïdes, comme la cicutine qui existe dans la ciguë. Bien plus, on a pour ainsi dire complété la nature en préparant une série de corps qui n'existent point chez les êtres vivants et qui se sont trouvés doués de propriétés diverses: tinctoriales, thérapeutiques, etc...

Aussi est-il permis de penser, aujourd'hui, qu'on pourra reproduire tous les corps fabriqués par la nature, et l'idée d'une

force spéciale dérivant des phénomènes vitaux, capable de faire des réactions chimiques particulières, doit-elle être écartée.

Le mot de chimie organique est donc impropre puisque le chimiste peut, dans son laboratoire, obtenir les mêmes corps que la nature. On a cependant conservé le terme de chimie organique.

Comment définir cette partie de la chimie?

Nous la définirons en disant qu'elle s'occupe des composés qui renferment du carbone dans leur molécule.

Par cela même qu'un corps renferme du carbone, nous le rangerons dans la chimie organique. Cette dernière n'est donc autre chose que le développement d'un chapitre de la chimie minérale; ce développement est tel, il est vrai, qu'il surpasse à lui seul et de beaucoup tout l'ensemble des autres chapitres, mais on ne peut pas songer à établir une distinction nette entre les deux chimies.

On a voulu invoquer la stabilité des produits minéraux opposée à celle des produits organiques; on a mis encore en avant les isoméries fréquentes dans les composés du carbone, rares dans les composés minéraux. En réalité, ce ne sont pas là des distinctions sérieuses. En quoi consiste la stabilité de l'ozone, de l'azotite d'ammonium, de l'azotate du même sel, du chlorate de potassium, de l'acide azoteux¹, du chlorure d'azote et d'un certain nombre de sels qui déjà perdent de l'eau à froid?

Quant aux isoméries, c'est-à-dire à la possibilité d'obtenir un grand nombre de dérivés possédant la même composition chimique, elles tiennent surtout en chimie organique à la faculté que possède le carbone de se combiner avec lui-même. Dans un corps renfermant plusieurs atomes de carbone, il y a possibilité d'un nombre assez grand d'arrangements moléculaires, nombre d'arrangements d'autant plus grand que le nombre des atomes de carbone est plus considérable. Du reste, les corps qui ne renferment qu'un seul atome de carbone présentent très peu d'isomères.

1. Il faut remarquer cependant que la plupart de ces composés instables sont des composés endothermiques.

Il n'y a donc qu'une seule chimie. Nous continuerons, cependant à cause de l'usage, à désigner la chimie des composés du carbone sous le nom de chimie organique.

**RECHERCHE QUALITATIVE DES DIFFÉRENTS ÉLÉMENTS
ENTRANT DANS LA CONSTITUTION DES CORPS
ORGANIQUES**

Quand on a isolé un corps organique à l'état de pureté, il convient d'abord, de rechercher quels sont les éléments qui entrent dans la composition de ce corps.

Il n'y a, en chimie organique, qu'un très petit nombre d'éléments qui entrent souvent dans les combinaisons. Ce sont d'abord, à côté du carbone et par ordre d'importance : l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, puis le chlore, le brome et l'iode, enfin le soufre et le phosphore.

Les autres éléments ne se rencontrent que rarement.

Nous nous proposons d'abord, après avoir isolé un corps à l'état de pureté, c'est-à-dire un corps défini, de rechercher si ce corps est organique, puis s'il renferme les différents éléments que nous avons énumérés plus haut :

H. O. Az. Cl. Br. I. S. et Ph. 41.

Carbone. — Pour savoir si un corps est organique, on en met une parcelle sur une lame de platine et l'on chauffe; les composés organiques sont, pour la plupart, combustibles. En enflammant le corps chauffé, on verra s'il brûle; mais c'est là une réaction qui n'est pas générale. L'oxyde de cuivre permet au contraire d'opérer en toute sécurité. Sous l'influence de ce réactif, les corps organiques sont brûlés et le carbone est transformé en acide carbonique d'après la réaction :



Or ce dernier, corps gazeux, est facile à caractériser; il donne, en effet, avec l'eau de chaux, un précipité blanc soluble dans un excès d'acide carbonique.

On introduit dans un petit tube à essai 2 grammes environ

d'oxyde de cuivre en paillettes ou en fils avec 0^{sr},05 à 0,5^{sr}10 de substance, on y adapte un tube deux fois recourbé dont on plonge l'extrémité ouverte dans un verre ou un tube renfermant de l'eau de chaux, puis l'on chauffe l'oxyde de cuivre vers le rouge sombre (fig. 9). A cette température la réaction se produit, et si le corps est organique, l'acide carbonique se dégage et l'eau de chaux se trouble nettement.

Hydrogène. — Ce même procédé permet de reconnaître si la substance renferme de l'hydrogène. En effet l'oxyde de cuivre réagit sur l'hydrogène contenu dans les corps organiques pour donner de l'eau et du cuivre métallique.



Si donc on a opéré avec de l'oxyde de cuivre bien sec, on verra dans l'opération précédente qu'il s'est formé quelques gouttelettes d'eau qui se sont condensées à la partie supérieure du tube.

Oxygène. — L'oxygène n'est généralement pas recherché. Nous verrons, à propos de l'analyse quantitative, comment on arrive à être sûr de sa présence.

Azote. — L'azote peut se trouver sous divers états dans la molécule organique; il peut être à l'état de sel ammoniacal ou sous forme d'une toute autre combinaison.

S'il est à l'état ammoniacal, il suffit d'introduire une parcelle du corps étudié dans un tube à essai, d'y ajouter une cer-

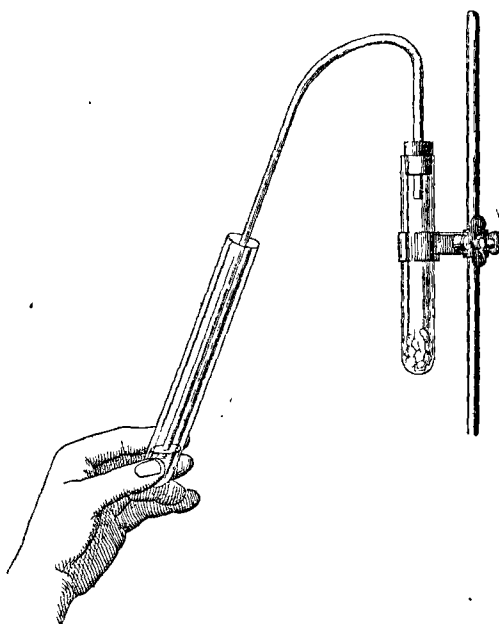


FIG. 9. — Appareil pour la recherche du carbone et de l'hydrogène.

taine quantité de lessive de soude étendue et de présenter à l'ouverture du tube chauffé légèrement un papier de tournesol rouge; si le papier bleuit, il y a de l'azote. Ce n'est pas là toutefois une méthode générale. Voici un procédé applicable dans tous les cas¹.

On introduit dans un tube à essai bien sec 0^{gr},05 à 0^{gr},06 de substance et on y ajoute autant de sodium ou de potassium. On chauffe à feu nu, de façon à amener une espèce de déflagration. On refroidit alors, on met le tube dans un verre à pied, et on projette avec précaution, au moyen d'une pissette, de l'eau dans le tube où s'est faite la réaction; le reste du sodium ou du potassium est détruit; on chauffe un peu pour faciliter la solution et l'on filtre. Dans ces conditions les métaux alcalins, en réagissant sur le carbone en présence de l'azote, ont donné un cyanure alcalin



Il suffit donc de caractériser celui-ci, pour démontrer la présence de l'azote dans la molécule. On obtient ce résultat soit en transformant le cyanure en bleu de Prusse, ou mieux, en le transformant en sulfocyanate alcalin et le faisant réagir en solution acide sur les persels de fer.

Pour la transformation en bleu de Prusse, on ajoute une goutte d'une solution de sel ferreux et une goutte de solution de sel ferrique, on chauffe légèrement vers 50° à 60° pendant une minute, on ajoute un excès de potasse, puis de l'acide chlorhydrique de façon à obtenir la solution des oxydes de fer employés en excès. On obtient ainsi la coloration bleue du ferrocyanure ferrique² attestant la présence du cyanure et par conséquent celle de l'azote.

La transformation en sulfocyanure est préférable. On ajoute à la solution neutralisée cinq ou six gouttes de sulfure d'ammonium, et l'on chauffe dans un tube à essai pendant trois à

1. Il faut en excepter celui des sels de diazoïque qui perdent leur azote avant que la réaction ait pu commencer; comme ce sont des sels artificiels, on saura toujours s'ils sont azotés.

2. Il y a rarement assez de cyanure pour donner naissance à un précipité.

quatre minutes. Dans ces conditions le cyanure s'est transformé en sulfocyanure d'ammonium. On acidule par l'acide chlorhydrique pour décomposer l'excès de sulfure d'ammonium, on chauffe pour rassembler le soufre, et on filtre la solution acide du sulfocyanure qui donne alors, avec les sels ferriques, une coloration rouge sang. On emploie le perchlorure de fer en solution très étendue.

Chlore. — Brome. — Iode. — Pour le carbone, l'hydrogène et l'azote nous n'avons pas de réactif direct et nous étions obligés de chercher à les transformer pour arriver à leur diagnose. Le chlore, le brome et l'iode possèdent, au contraire, des réactifs directs, et l'on pourrait penser qu'il suffit d'ajouter ces réactifs au corps organique pour caractériser chacun de ces éléments. Il n'en est rien cependant.

Les éléments halogènes sont généralement dissimulés dans la molécule organique.

Voici, par exemple, du bromure d'éthylène; mettons-le en présence d'une solution d'azotate d'argent. Il ne se fait aucune réaction. Cependant, si le brome était sous un état décelable dans la molécule, il devrait se faire un précipité jaune. Nous pourrions penser que l'insolubilité du composé organique s'oppose à la réaction. Ce serait encore une erreur. Prenons, en effet, une solution alcoolique d'azotate d'argent, il n'y a pas davantage réaction, et cependant le bromure d'éthylène est soluble dans l'alcool.

Il va falloir détruire la molécule organique pour caractériser ces éléments et voici les différents procédés que l'on emploie à cet effet.

Les chlorure, bromure et iodure de cuivre, introduits dans la flamme d'un bec Bunsen, donnent des flammes dont la coloration va du bleu au bleu pourpre, Introduisons dans une petite nacelle de platine de l'oxyde de cuivre, ajoutons une goutte de bromure d'éthylène et chauffons. Nous allons obtenir une flamme d'un bleu intense. L'oxyde de cuivre a transformé le carbone de la matière organique en acide carbonique, l'hydrogène en eau, le brome en bromure de cuivre, et nous obtenons alors la flamme de ce dernier sel.

Nous pouvons encore brûler, sous un verre légèrement humide et renversé, un papier exempt de chlorures et sur lequel nous aurons mis la substance à essayer. Dans ces conditions, les substances chlorées et bromées donnent les acides chlorhydrique et bromhydrique, qui sont fixés par l'humidité du verre. On rince celui-ci avec quelques gouttes d'eau, on filtre, et on ajoute de l'azotate d'argent qui décelera la présence d'un des trois éléments halogènes par la formation d'un précipité¹.

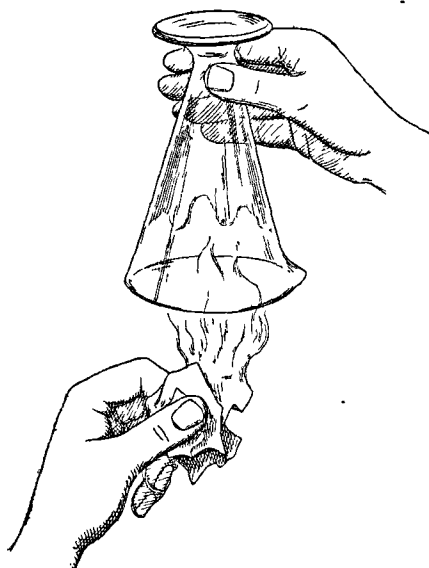


Fig. 10. — Combustion des corps organiques renfermant des éléments halogènes.

L'iode est décelé immédiatement par la couleur violette de la flamme.

On peut encore chauffer les composés organiques avec de l'acide azotique; celui-ci brûle la matière organique en donnant de l'acide carbonique et de l'eau et fait passer l'élément halogène de leur molécule à l'état d'hydra-cide que l'on peut caractériser par l'azotate d'argent. Seulement, à la température d'ébullition de l'acide, celui-ci ne brûle pas toutes les substances

organiques, et, de plus, il peut y avoir perte complète de l'élément halogène mis en liberté par oxydation de l'hydra-cide; nous verrons plus loin que ce procédé modifié est appliqué avec succès au dosage du chlore, du brome et de l'iode.

La méthode qui donne les meilleurs résultats repose sur l'emploi de la chaux vive. Les composés organiques renfermant du chlore, du brome ou de l'iode chauffés avec de la chaux vers le rouge sombre sont détruits et lui abandonnent, sous forme de chlor-

1. L'acide chlorhydrique donne, avec l'azotate d'argent, un précipité blanc; l'acide bromhydrique, un précipité jaunâtre, et l'acide iodhydrique, un précipité jaune.

rure, de bromure ou d'iode de calcium, tout leur élément halogène. Nous nous trouvons alors en présence d'un sel minéral facile à caractériser.

Voici comment s'effectue cette opération : on emploie 5 à 10 centigrammes de substance qu'on mélange avec environ dix fois son poids de chaux, et l'on introduit le tout dans un tube de 5 à 6 millimètres de diamètre fermé à un bout; on chauffe jusqu'au rouge sombre, on introduit le tube encore chaud dans un verre à pied contenant une certaine quantité d'eau; le tube se brise et la chaux se délite dans l'eau. On acidule par l'acide azotique pur et on filtre; s'il y a un élément halogène dans le corps organique, la solution précipite par l'azotate d'argent. Quand on a affaire à l'iode, il vaut mieux verser la solution alcaline dans de l'acide azotique étendu et froid pour éviter la mise en liberté de l'iode.

Nous distinguerons facilement, par les réactions de la chimie minérale, le chlore, le brome ou l'iode dans le produit de cette opération. Nous pourrions, de même, y retrouver ces trois corps s'ils faisaient simultanément partie de la molécule organique.

Soufre. — Pour rechercher le soufre, on détruit la substance organique et on transforme le soufre soit en sulfure, soit en acide sulfurique.

Pour transformer le soufre organique en sulfure, on chauffe la matière organique avec du sodium ou du potassium, comme dans le cas de la recherche de l'azote à l'état de cyanure, puis, la réaction terminée, on ajoute de l'eau avec précaution pour détruire l'excès de sodium ou de potassium. La solution alcaline est ensuite traitée par l'acide chlorhydrique dans le tube où l'on a fait l'opération, on chauffe légèrement et l'on présente à l'ouverture un papier imprégné d'acétate de plomb; la formation d'un enduit noir indique la présence des sulfures.

Pour transformer le soufre organique en acide sulfurique, on peut employer soit l'acide azotique, et il faut alors opérer en tube scellé¹, soit l'azotate de potassium quand la substance le permet. On fond dans une petite capsule de porcelaine de

1. On opère comme pour le dosage du chlore, la méthode sera décrite à ce sujet.

l'azotate de potassium, et on fait tomber dans le sel fondu le produit organique. Celui-ci brûle rapidement à la surface et le soufre est transformé en sulfate. On dissout dans l'eau, on étend assez fortement, on acidule par l'acide azotique et on ajoute un sel de baryum soluble.

La formation d'un précipité (sulfate de baryum) indiquera la présence du soufre dans la molécule organique.

Phosphore. — Le phosphore est caractérisé à l'état d'acide phosphorique. On opère soit avec l'acide azotique et dans les mêmes conditions que pour le dosage du chlore (*voyez plus loin*), soit avec l'azotate de potassium, comme il vient d'être dit pour la recherche du soufre à l'état de sulfate.

La réaction terminée, on dissout dans l'eau, on acidule fortement avec l'acide azotique et l'on ajoute du molybdate d'ammoniaque en solution azotique. La formation d'un précipité d'acide phosphomolybdique jaune indiquera la présence du phosphore.

Autres éléments. — Les autres éléments seront caractérisés après destruction de la matière organique par leurs réactions propres¹.

Telles sont les méthodes qui permettent de faire l'analyse qualitative d'un composé organique.

Pour le déterminer complètement, il faut connaître :

1° *Sa composition quantitative*, c'est-à-dire la proportion des éléments qui le constituent;

2° *Sa grandeur moléculaire*, notion qui est liée à celle d'atome et de poids atomique;

3° Savoir le rôle que joue le composé en chimie organique, connaître en un mot *sa fonction*;

4° Enfin il faut déterminer *la place du groupement fonctionnel dans la molécule*.

1. Les sels métalliques des acides organiques analogues aux sels minéraux n'ont généralement pas besoin d'être détruits pour permettre de caractériser la base qu'ils contiennent, cependant il ne faut pas oublier que l'acide tartrique, l'acide citrique, et d'autres encore empêchent la précipitation du fer par l'ammoniaque.

**MÉTHODES QUI PERMETTENT DE FAIRE
L'ANALYSE QUANTITATIVE D'UN COMPOSÉ ORGANIQUE**

Dosage du carbone et de l'hydrogène. — PRINCIPES DE LA MÉTHODE. — 1° L'oxyde de cuivre transforme à chaud tout composé organique renfermant du carbone et de l'hydrogène, ou du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène en eau et en acide carbonique.

2° L'eau est absorbée complètement par l'acide sulfurique l'acide carbonique ne l'est pas.

3° La potasse en solution aqueuse concentrée absorbe complètement l'acide carbonique.

4° Le poids d'eau trouvé permet de calculer le poids de l'hydrogène, puisque l'on sait que 9 grammes d'eau renferment 8 grammes d'oxygène et 1 gramme d'hydrogène. En divisant donc le poids de l'eau trouvé par 9, on aura le poids d'hydrogène¹.

5° Le poids d'acide carbonique trouvé permet de calculer le poids de carbone contenu dans le corps qu'on a brûlé; on sait, en effet, que l'acide carbonique renferme pour 3 grammes de carbone 8 grammes d'oxygène; puisque 11 grammes d'acide carbonique renferment 3 grammes de carbone², il faudra donc multiplier le poids d'acide carbonique trouvé par $\frac{3}{11}$ pour avoir le poids de carbone existant dans le poids de substance soumis à l'analyse.

MODE OPÉRATOIRE. — L'appareil se compose : 1° d'une grille à

1. La molécule de l'eau pèse 18 grammes et renferme 16 grammes d'O. et 2 grammes d'H.

2. La molécule d'acide carbonique pèse 42 grammes et renferme 12 grammes de C. et 32 d'O.

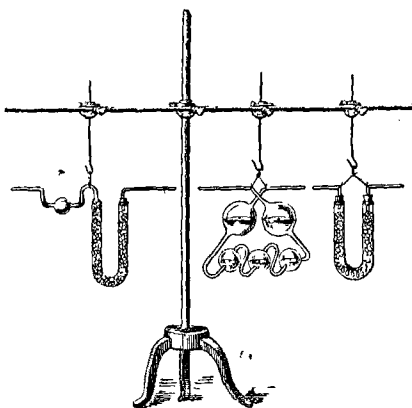


FIG. 11. — Série de tubes pour l'absorption des produits gazeux de la combustion.

analyse qui permet, au moyen d'une série de becs de gaz, de porter successivement le feu sous le tube contenant la matière à analyser; 2° d'un tube de verre où se fait la combustion; 3° d'une série de tubes absorbants.



FIG. 12. — Extrémité du tube à combustion étiré en baïonnette.

TUBE A COMBUSTION. — On choisit un tube en verre fort, ou mieux en verre de Bohême ayant 12 à 13 millimètres de diamètre, on l'étire à une de ses extrémités en forme de baïonnette et on le

laisse ouvert à l'autre extrémité. On donne au tube une longueur telle, qu'il dépasse la grille à combustion de chaque côté d'environ 3 centimètres.

Le tube étant ainsi préparé, on le remplit d'oxyde de cuivre et on le chauffe dans un courant lent d'oxygène sec ; cette opération a pour but de le nettoyer et de sécher l'oxyde de cuivre ; on le laisse ensuite refroidir dans le courant d'oxygène.

TUBE A ABSORPTION D'EAU. — On se sert pour absorber l'eau de chlorure de calcium, ou mieux, de ponce sulfurique que l'on prépare en chauffant dans une capsule de porcelaine la ponce réduite en morceaux convenables avec de l'acide sulfurique pur, jusqu'à ce que la

masse soit à peu près sèche, et que l'acide fume abondamment ; on introduit alors la matière desséchante refroidie dans un tube en U, on essuie les extrémités, on y place un peu de coton de verre ou d'amiante, et on adapte à l'une d'elles un bouchon portant un tube recourbé à angle droit, et à l'autre, un tube recourbé à angle droit et présentant sur la partie horizontale une boule destinée à condenser la majeure partie de l'eau que l'on pourra extraire à la fin de l'opération, ce qui permettra d'utiliser le tube desséchant un plus grand nombre de fois (fig. 13).

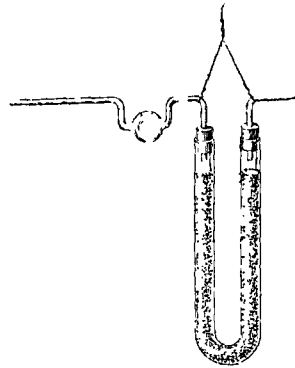


FIG. 13. — Tube à ponce sulfurique pour absorber l'eau.

On réunit les deux tubes latéraux au moyen d'un fil de platine ou d'un fil d'argent auquel on fait une boucle, qui servira à suspendre l'appareil.

Si l'on se sert de bouchons en liège, il est convenable de les couper au ras des tubes et de les enduire extérieurement d'une couche de cire rouge.

TUBE A ABSORPTION D'ACIDE CARBONIQUE. — On se sert d'un tube de Liebig ou d'un tube analogue. Le meilleur de ces appareils est celui qui, sous le minimum de pression, donne au gaz le plus de contact avec la solution alcaline. La figure ci-jointe dispense d'une description (fig. 14).

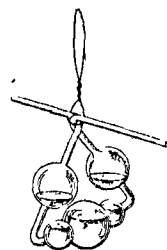


FIG. 14. — Tube à potasse pour absorber l'acide carbonique.

On emploie une solution de potasse concentrée, soit deux parties de potasse et trois d'eau, ou parties égales des deux. On remplit le tube par aspiration et on met une quantité du liquide absorbant telle que, par insufflation, la plus grande des deux boules ne soit pas plus d'à moitié pleine.

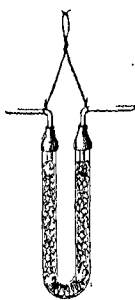


FIG. 15. — Tube à potasse et à chlorure de calcium.

On ne peut pas remplacer la potasse par la soude, celle-ci donnant naissance à un carbonate peu soluble qui obstrue les tubes.

TUBE TERMINAL. — Le tube terminal est destiné à contrôler la bonne marche de l'analyse, à absorber quelques traces d'acide carbonique et la vapeur d'eau cédée par la solution de potasse. Il se compose d'un tube en U; on y introduit une spirale de cuivre et dans l'une des branches on met d'abord un peu de coton de verre puis la même matière desséchante que celle destinée à l'absorption de l'eau, c'est-à-dire soit du chlorure de calcium, soit de la ponce sulfurique; dans la seconde branche, on place de la potasse en morceaux; les pastilles de potasse conviennent très bien pour cet usage (fig. 15). Le tube est enfin muni de bouchons et garni de deux tubes courbés à angle droit. On peut encore mettre dans l'une des branches de la ponce potassée destinée à l'ab-

sorption des traces d'acide carbonique et dans l'autre de la potasse fondue ou en pastilles, retenant les traces de vapeur d'eau.

Marche de l'analyse. — On opère différemment suivant que l'on se trouve en présence d'une substance solide, liquide ou gazeuse.

Substance solide. — On pèse la substance sèche et pulvérisée finement dans un petit tube (fig. 16), dont le diamètre est inférieur à celui du tube à combustion. D'autre part, on munit l'extrémité du tube à baïonnette d'un tortillon¹ de cuivre oxydé de 2 centimètres de longueur, puis on ajoute environ 10 centimètres d'oxyde de cuivre pur et sec que l'on introduit dans le tube au moyen d'un matras d'essayeur où on l'a laissé refroidir, après avoir fermé l'extrémité du matras. On ajoute alors la substance, en introduisant dans le tube à combustion l'extrémité du tube dans lequel on a fait la pesée, puis on nettoie les



Fig. 16.

parois du tube à combustion en ajoutant peu à peu de l'oxyde de cuivre et en faisant tourner en même temps le tube légèrement incliné; on ferme alors le tube, on le dispose horizontalement et on lui fait subir un mouvement de rotation de façon à mélanger la substance avec l'oxyde de cuivre que l'on a ajouté en dernier lieu. On ajoute ensuite de nouvel oxyde de façon que le tube soit plein jusqu'à 3 centimètres environ de l'extrémité. On adapte alors le tube à absorption d'eau au moyen d'un bouchon de caoutchouc. On le supporte à l'aide d'un appareil spécial dont on verra le dessin ci-contre (fig. 11), on dispose à la suite le tube à absorption d'acide carbonique que l'on réunit au moyen d'un tube de caoutchouc, en mettant la plus grosse boule du côté du tube à combustion et on adapte enfin le tube terminal. Les tubes de caoutchouc qui servent à la réunion des différentes parties de l'appareil doivent être serrés contre les tubes de verre au moyen d'un fil de laiton. L'appareil est alors en place, le tube à combustion reposant sur une gouttière garnie d'amiante ou recouverte de toile d'amiante; celle-ci donne de très bons résultats.

¹ On désigne sous le nom de tortillon, de la toile de cuivre pur enroulée autour d'un fort fil de cuivre dont on a recourbé les deux extrémités en boucles.

On chauffe alors la partie la plus voisine des tubes condensateurs; quand on a chauffé sur une longueur d'environ 40 cen-

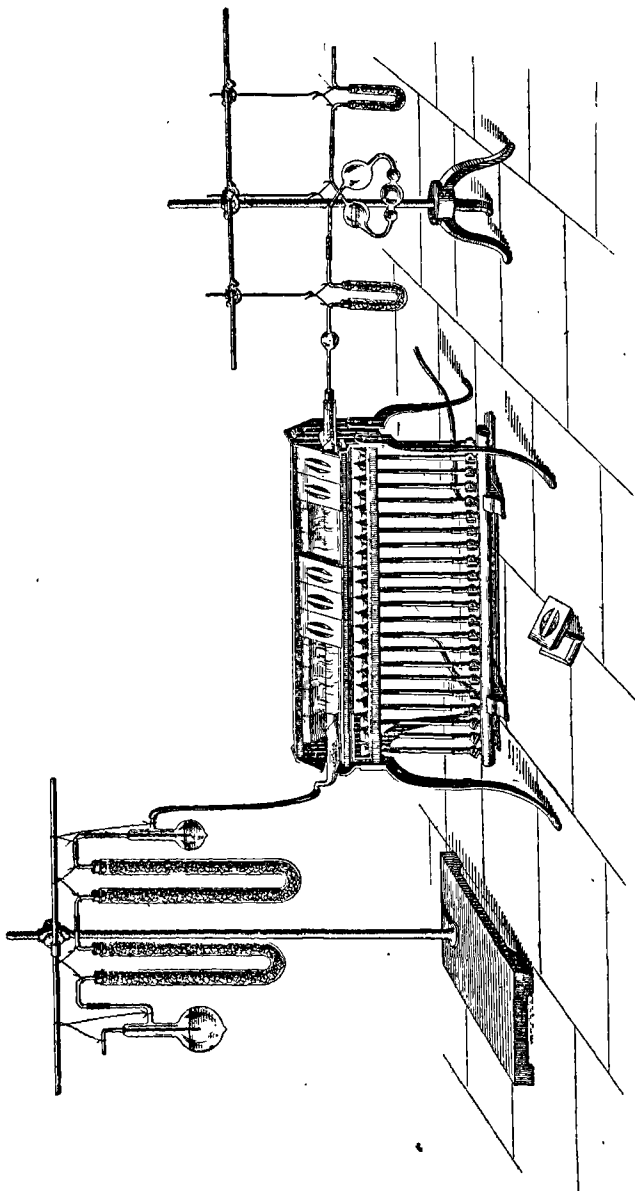


Fig. 17. — Disposition générale de l'appareil à combustion.

timètres, on porte le feu à l'arrière et on arrive à chauffer peu à peu l'endroit où se trouve la matière organique. Le chauffage

de cette dernière doit être conduit de telle façon que l'on puisse compter facilement les bulles de gaz qui se dégagent à travers la solution de potasse. Une fois que le feu a été porté sous toute la longueur de la grille, il s'établit transitoirement une position d'équilibre, c'est-à-dire qu'il ne se dégage plus aucune bulle de gaz, puis, le tube à combustion étant rempli d'acide carbonique, la potasse l'absorbe peu à peu, ce qui détermine un certain vide dans ce tube et la rentrée de l'air par le tube témoin. On profite de ce moment pour briser l'extrémité de la baïonnette à laquelle on a donné un coup de lime¹, et on y adapte un tube de caoutchouc amenant un courant lent d'oxygène pur et sec. On fait passer ce courant de gaz jusqu'à ce qu'il rallume, à l'extrémité du tube témoin, une allumette présentant quelques points en ignition².

On détache les tubes; on les laisse refroidir environ une demi-heure et on les pèse, après les avoir remplis d'air par aspiration; l'augmentation de poids du tube à ponce sulfurique donne le poids d'eau qui s'est condensée; on peut, par le calcul, savoir combien cette eau renferme d'hydrogène. Le tube à potasse et le tube témoin sont pesés ensemble, leur augmentation donne le poids d'acide carbonique formé, d'où l'on déduit le poids de carbone. Comme on connaît le poids de substance introduite, comme, d'autre part, on a le poids de carbone et d'hydrogène, on a ainsi tous les éléments nécessaires pour le calcul.

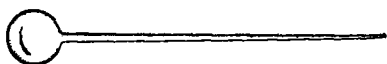


Fig. 18. — Ampoule en verre mince pour la combustion des corps liquides.

Si le corps est liquide, on le pèse dans une petite ampoule que l'on ferme; on l'introduit ensuite dans le tube, la pointe préalablement ouverte en avant. Quand elle s'est arrêtée

1. Avant que l'opération ne soit complètement terminée, on passe sur l'extrémité de la baïonnette qui se trouve en dehors de la grille une flamme à l'alcool pour volatiliser un peu d'eau qui a pu se condenser à l'arrière.

2. On opère quelquefois avec un tube dont les deux extrémités sont ouvertes et que l'on appelle pour cela tube ouvert. A l'une de ces extrémités, on adapte la série des appareils condensateurs; à l'autre, un bouchon muni d'un tube de verre servant à amener l'oxygène; à l'arrière du tube se trouve un tortillon de toile de cuivre oxydée d'environ dix centimètres. Lorsque le tube est chaud la partie postérieure étant froide, on enlève le tortillon et l'on introduit un poids connu de sub-

sur l'oxyde de cuivre, on laisse tomber un morceau d'agitateur qui la brise et on continue l'opération comme nous venons de le dire.

Dans le cas d'une substance liquide très volatile, on pèse le liquide dans une ampoule très résistante que l'on ferme, on en insinue l'extrémité dans la baïonnette préalablement ouverte, on réunit les deux extrémités au moyen de caoutchouc (fig. 19). On chauffe le tube à combustion, on brise l'extrémité de l'ampoule sur laquelle on a fait un trait de lime en l'inclinant légèrement, et on chauffe ensuite doucement de façon à amener la distillation lente du liquide.

L'analyse des gaz se pratique généralement par la méthode eudiométrique. Cependant on peut faire passer dans le tube à combustion, au moyen d'un petit gazomètre à mercure, un volume connu de gaz dont on connaît la température et la pression.

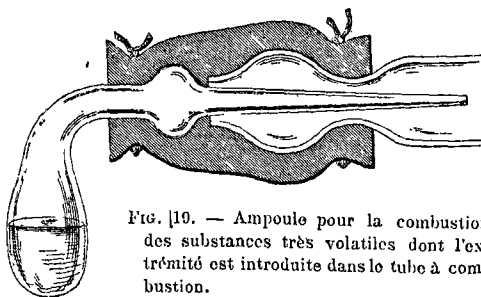


FIG. 19. — Ampoule pour la combustion des substances très volatiles dont l'extrémité est introduite dans le tube à combustion.

Dosage du carbone et de l'hydrogène dans les corps qui renferment du chlore, du brome, de l'iode ou de l'azote.

— La méthode est la même que la précédente; on met, toutefois, en avant de l'oxyde de cuivre dans le tube à combustion, un tortillon de cuivre réduit de 8 à 10 centimètres. Pour cela, on prépare avec la toile de cuivre, comme il a été dit, un tortillon; on l'oxyde en le chauffant dans la flamme d'une soufflerie, puis on le réduit soit directement par un courant de gaz hydrogène pur et sec, en le chauffant dans un tube de verre fort placé sur une grille, soit, d'abord, par l'acide formique ou l'alcool méthylique, en laissant tomber la toile de cuivre oxydée, alors qu'elle

stance dans une nacelle de platine ou de porcelaine. On la pousse avec le tortillon non chauffé et l'on met alors le feu en arrière. Ce procédé, qui n'est pas applicable aux corps renfermant du chlore, du brome, de l'azote, est délicat même pour les autres cas; il faut en effet régler avec beaucoup de soin son courant de gaz.

est encore très chaude, dans un tube renfermant 1 ou 2 centimètres cubes d'un de ces liquides. La réduction est immédiate; on chasse l'excès de liquide en chauffant le tube sur une grille dans le courant d'hydrogène et on le laisse refroidir en le bouchant soigneusement.

Le chlore, le brome, l'iode, lors de la combustion, sont arrêtés par le cuivre modérément chauffé en donnant des sels cuivreux peu volatils ¹. Les composés azotés donnent souvent naissance, dans leur combustion, à des oxydes d'azote : oxyde azotique et hypoazotide qui, en présence de l'oxygène et d'une solution alcaline, forment dans le tube à acide carbonique des azotites et des azotates, ce qui force le poids du carbone. Le cuivre métallique a pour effet de les ramener à l'état d'azote libre qui n'a pas d'influence sur les réactifs absorbants.

CORPS RENFERMANT DU SOUFRE. — Si le corps organique renferme du soufre, il se forme, dans la combustion, de l'acide sulfureux qui, en se dissolvant dans la potasse, augmente le poids de l'acide carbonique formé et par conséquent celui du carbone trouvé. On ajoute alors à l'oxyde de cuivre 1/8 à 1/9 de chromate de plomb fondu et pulvérisé. Celui-ci a pour effet de transformer l'acide sulfureux par oxydation en sulfate de plomb qui est fixe dans les conditions de l'analyse.

RAISONS QUI ONT FAIT CHOISIR L'OXYDE DE CUIVRE COMME AGENT COMBURANT DANS L'ANALYSE.

L'oxyde de cuivre cède facilement son oxygène, et, partant, est très propre à agir comme comburant.

Il donne, après réduction, du cuivre métallique, corps fixe.

Il ne fond pas, au moins dans les conditions de l'expérience, ce qui fait qu'il est toujours facilement traversé par les gaz provenant de la combustion de la matière organique ou par l'oxygène.

Le cuivre réduit se réoxyde facilement, propriété qui permet de l'utiliser un très grand nombre de fois. Il présente, en revanche, un inconvénient, c'est celui d'absorber, avec une grande énergie et très rapidement, l'humidité de l'air, de sorte

1. On peut employer une toile d'argent ou un faisceau de fils d'argent.

que, malgré toutes les précautions, on obtient toujours, en faisant l'analyse comme nous l'avons indiqué, un chiffre un peu trop fort en hydrogène.

Dosage de l'azote. — On dose l'azote soit à l'état gazeux, soit sous forme d'ammoniaque. Dans le premier cas, on emploie la méthode de Dumas; dans le second, on peut employer soit la méthode de Will et Varrentrapp, soit la méthode de Kjeldahl.

DOSAGE DE L'AZOTE A L'ÉTAT GAZEUX (Méthode de Dumas). — Principe de la méthode.

1° L'oxyde de cuivre brûle les corps organiques azotés en donnant naissance à de l'acide carbonique, à de l'eau et à de l'azote ou à l'un de ses oxydes.

2° Le cuivre métallique réduit les oxydes de l'azote à l'état d'azote libre.

3° L'acide carbonique est absorbé par la potasse, et la vapeur d'eau est condensée sous forme liquide.

Si donc, en opérant sur un poids connu de substance, dans un tube vide d'air, on mesurait le volume de l'azote formé, connaissant sa densité et la pression, on calculerait facilement son poids. Le problème revient donc à chasser l'azote contenu dans le tube à combustion dans une éprouvette à gaz; on le résout facilement en employant pour chasser l'azote l'acide carbonique qui est absorbable par la potasse et qui laisse par conséquent l'azote à l'état pur.

Description de l'appareil. — L'appareil se compose donc d'un tube à combustion, d'un tube ou partie de tube producteur d'acide carbonique, et d'un récepteur du gaz azote devant servir en même temps à l'absorption de l'acide carbonique.

Le corps dont on se sert comme producteur d'acide carbonique est le bicarbonate de soude, ou bien le carbonate de manganèse. On effectue la combustion dans un tube analogue à celui qui nous a servi à doser le carbone et l'hydrogène en présence de l'azote. On supprime la baïonnette, et l'on ferme le tube en forme de doigt de gant, puis on met à l'arrière du bicarbonate de soude, sur une longueur d'environ 5 à 10 centimètres. Il est préférable de construire à part un tube à bicarbonate de soude, fermé à une de ses extrémités, et étiré à l'au-

tre avec un renflement à boule; on le dispose sur une petite grille accessoire et on le réunit au tube à combustion, étiré et renflé en olive, au moyen d'un caoutchouc à vide.

L'appareil étant prêt pour l'analyse, la substance y est introduite comme pour le dosage de carbone. On adapte à l'extrémité du tube disposé sur la grille, au moyen d'un bouchon de caoutchouc, un tube à trois branches; l'une de ces branches, horizontale, communique avec le tube à combustion; la seconde, également horizontale et faisant un angle droit avec elle, est reliée, au moyen d'un caoutchouc à vide, avec une trompe¹ munie d'un robinet sur le tube à aspiration; la troisième, verticale, et ayant une longueur d'au moins 80 centimètres, a son extrémité plongée dans le mercure.

Les choses étant ainsi disposées, on fait marcher la trompe; le vide se fait peu à peu et le mercure monte dans le tube vertical à une hauteur sensiblement égale à celle de la colonne barométrique; on ferme le robinet de la trompe. Si l'appareil est bien monté, la colonne mercurielle doit rester stationnaire. On chauffe alors légèrement le tube renfermant le bicarbonate, celui-ci se décompose et le gaz carbonique chasse de l'appareil l'air que la trompe n'a pas enlevé; on maintient le feu jusqu'à ce que le gaz se dégage à l'extrémité inférieure du tube servant de manomètre. On arrête le feu, on recommence la manœuvre de la trompe, et ainsi de suite, de façon à faire trois fois le vide dans le tube à combustion. Cette précaution est nécessaire, l'oxyde de cuivre retenant avec énergie quelques traces d'air.

A la fin de la troisième opération, on adapte à l'extrémité du tube à combustion, pendant que l'acide carbonique passe (ce qui empêche toute rentrée d'air), un petit appareil Maquenne (fig. 21) contenant une gouttelette de mercure dans laquelle plonge le tube adducteur d'acide carbonique. On réunit cet appareil au suivant qui servira d'absorbant pour l'acide carbonique et de collecteur de l'azote (fig. 20).

Le nombre des appareils qui servent pour ces expériences est très grand. Je décrirai le suivant.

1. On peut utiliser toute machine servant à faire le vide.

Il se compose de deux vases communiquant à leur partie inférieure et reliés par un tube à caoutchouc (fig. 20).

Le vase de gauche porte à sa partie inférieure une tubulure

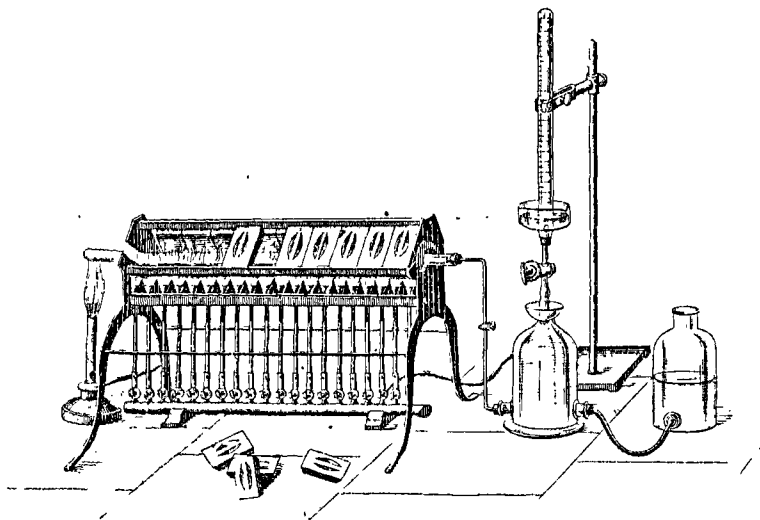


FIG. 20. — Appareil pour le dosage de l'azote.

recourbée à angle droit et munie d'un robinet destiné à le mettre en communication avec l'appareil à combustion ; il porte de plus, à sa partie supérieure, un robinet au-dessus duquel se trouve une cuvette permettant d'y adapter une éprouvette graduée. On introduit dans cet appareil une solution de potasse (1 p. de KOH pour 2 p. de H²O) et on remplit le vase de gauche en ouvrant le robinet supérieur et élevant le vase de droite. Ceci étant fait, on adapte l'appareil au tube Maquenne¹ et on chauffe le tube à combustion d'abord en avant, en maintenant un courant lent d'acide carbonique. Les pre-

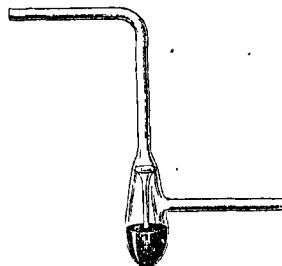


FIG. 21. — Tube barboteur de Maquenne.

1. La figure de l'appareil total a été faite sans le barboteur de Maquenne, mais il est toujours bon d'en munir le tube à combustion afin de prévenir le reflux de la liqueur potassique dans ce dernier.

mières bulles qui passent ne sont pas absorbées complètement; elles renferment l'air provenant des tubulures. Lorsque les bulles s'absorbent complètement, on chasse, par la manœuvre indiquée tout à l'heure, le gaz amassé à la partie supérieure du flacon collecteur, puis on fait la combustion comme d'ordinaire; celle-ci terminée, on accélère un peu le dégagement d'acide carbonique. Quand les bulles qui arrivent dans la solution de potasse s'absorbent complètement, on arrête l'opération. Pour cela, on ferme le robinet C et on détache l'appareil du tube à combustion, l'azote se trouve rassemblé au sommet du vase. Il faut le faire passer dans une éprouvette graduée. Pour cela, on installe celle-ci pleine d'eau dans la cuvette supérieure, au-dessus du robinet D; on lève le flacon B et l'on ouvre le robinet. Le gaz chassé par la pression du liquide passe lentement dans l'éprouvette; on transporte celle-ci sur l'eau, on note la température et la pression et, connaissant le poids de 1 centimètre cube d'azote à cette température et à cette pression, il est facile de déduire du volume le poids de l'azote fourni par la substance.

Il est nécessaire de s'assurer que le gaz ne renferme pas de bioxyde d'azote; pour cela, on introduit par la partie inférieure de l'éprouvette un cristal de sulfate ferreux et on agit en la fermant avec le pouce. Il ne doit pas y avoir diminution du volume gazeux. Dans le cas contraire, l'analyse ne serait pas perdue; il suffirait, en effet, d'ajouter au volume final la moitié du volume disparu, l'oxyde azotique renfermant la moitié de son volume d'azote.

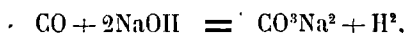
MÉTHODE DE WILL ET VARRENTAPP. — *Principes.* — 1° La soude agit au rouge sombre sur les matières organiques azotées et transforme leur azote en ammoniacque.

2° L'ammoniacque possède des propriétés basiques. On peut déduire son poids de la quantité d'un acide qu'il a neutralisé.

3° Un calcul simple permet de remonter du poids de l'ammoniacque à celui de l'azote.

Il est facile de concevoir comment la soude agit comme agent d'hydrogénation. Supposons, en effet, qu'il se fasse de

l'oxyde de carbone dans l'opération, celui-ci, en présence de potasse, donne, à la température considérée, de l'hydrogène et du carbonate de soude



de là l'indication d'ajouter, pour les substances riches en oxygène, une certaine quantité de matière organique, sucre ou amidon.

La soude fond et agit énergiquement sur le verre; en fondant elle perd de sa porosité; pour remédier à cet inconvénient, on emploie la chaux sodée; la chaux, infusible dans les conditions de l'expérience, sert de support à la soude.

Il pourrait, dans la production de l'ammoniaque, rester une certaine quantité de ce gaz dans le tube; on est obligé de le chasser par un courant d'un autre gaz. On emploie pour produire ce courant gazeux l'oxalate de calcium mélangé à la chaux sodée; dans ces conditions il donne surtout naissance à de l'hydrogène.

La formation de ce dernier gaz n'est due qu'à une action secondaire.

L'oxalate de calcium, en effet, se décompose en donnant du carbonate de calcium et de l'oxyde de carbone



Celui-ci réagit à son tour sur la soude, comme nous l'avons dit plus haut, pour donner de l'hydrogène.

Mode opératoire. — On prend un tube en verre dur, fermé à un bout, ayant pour diamètre intérieur 12 à 14 millimètres. On introduit dans le fond du tube, sur une longueur de 5 à 6 centimètres, un mélange d'oxalate de calcium et de chaux so-

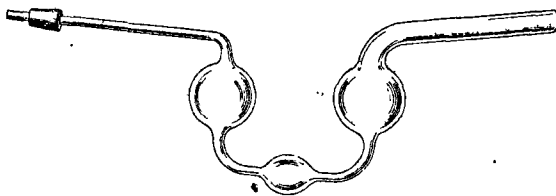


FIG. 22. — Tube à absorption de gaz ammoniac.

dée, puis un peu de chaux sodée pure, 3 à 4 centimètres et ensuite le mélange de la substance organique avec vingt fois son

poids de chaux sodée. Ce mélange est fait dans un mortier que l'on nettoie soigneusement plusieurs fois avec un peu de chaux sodée; enfin on met de la chaux sodée pure qu'on recouvre d'un tampon d'amianté de manière à empêcher les projections de chaux dans la liqueur acide. On adapte à l'extrémité de l'appareil un tube à boules (fig. 22), dans lequel on a mis un volume déterminé d'une solution titrée d'acide sulfurique ou chlorhydrique et on chauffe d'abord en avant, puis en arrière et finalement l'oxalate; il ne faut pas dépasser le rouge sombre, l'ammoniaque pouvant se détruire à une température supérieure.

On extrait le liquide acide, on rince le tube, on réunit les eaux de lavage au liquide, et on en fait le titrage acidimétrique. On a ainsi la quantité d'ammoniaque formée. Connaissant le poids de substance employée, on en déduit facilement sa teneur en azote.

MÉTHODE DE KJELDAHL. — *Théorie.* — L'acide sulfurique brûle les matières organiques azotées en transformant tout leur azote ammoniacal en sulfate d'ammoniaque. Le sulfate d'ammoniaque, traité par une liqueur alcaline, dégage son ammoniaque qu'on peut recueillir dans un volume déterminé d'une solution acide titrée.

La quantité d'acide neutralisée nous donnera le poids de l'ammoniaque formée, et, par conséquent, celui de l'azote contenu dans le poids de substance employé.

Pratique. — On pèse une quantité de matière variant de 0^{gr},50 à 3 grammes, suivant sa richesse en azote et on l'introduit dans un ballon de 150 à 200 centimètres cubes. On ajoute alors 20 centimètres cubes d'acide sulfurique et environ 1 gramme de mercure. On chauffe d'abord doucement, puis plus fort en évitant les projections d'acide jusqu'à ce que la liqueur soit limpide, il vaut mieux même qu'elle soit incolore, condition qui n'est pas indispensable. On laisse refroidir; on ajoute peu à peu 100 centimètres cubes d'eau, puis, lorsque la solution est froide, un excès de soude caustique exempt de carbonate, et enfin un peu de sulfure de sodium; on adapte alors le ballon à un appareil de Schläsing et l'on chauffe de façon à recueillir environ 50 centimètres cubes de liquide dans un volume connu d'une solution sulfurique titrée.

On détermine alcalimétriquement la quantité d'acide sulfurique neutralisée, et on a par là le poids d'ammoniaque formée, par suite celui de l'azote, dans le poids de substance soumis à l'analyse.

Le mercure a le double effet d'agir comme oxydant une fois transformé en sulfate mercurique, et ensuite d'empêcher l'ébullition brusque avec soubresauts en fournissant de l'acide sulfureux. En revanche, il donne avec l'ammoniaque des amidures difficilement décomposables par la soude, de là l'addition de sulfure de sodium qui décompose ces amidures.

De ces différents dosages, seul le procédé Dumas est d'une application générale. Il donne

des résultats précis, mais toujours un peu trop forts parce qu'il est impossible, pratiquement d'éliminer toute trace d'air contenu dans l'appareil où se fait la combustion.

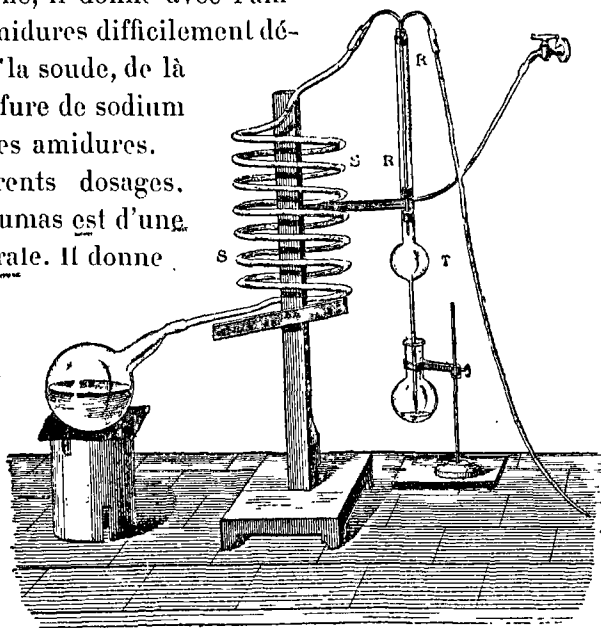


Fig. 23. — Appareil de Schloesing.

Les procédés Will et Varrentrapp et Kjeldahl ne sont applicables qu'aux substances contenant leur azote à l'état de dérivé ammoniacal soit aminé, soit amidé. Les dérivés nitrés ne donnent avec ces procédés que de mauvais résultats; on a cependant (Joldbauer) donné des modifications permettant d'utiliser la méthode de Kjeldahl, même dans ces derniers cas; mais il vaut mieux recourir au procédé Dumas.

Dosage des éléments halogènes. — Chlore. — Brome. — Iode. — Il existe deux méthodes pour doser les éléments halogènes dans les composés organiques : l'une est dite méthode à

la chaux, l'autre, qui porte le nom de Carius, consiste à détruire les matières organiques par l'acide azotique. Dans ces deux procédés, on dose l'élément halogène à l'état de sel d'argent; nous avons déjà donné les principes à propos de la recherche de ces éléments. Voici la partie pratique.

MÉTHODE A LA CHAUX. — On prend un tube de verre, fermé à un bout, d'environ 1 centimètre de diamètre intérieur et de 30 centimètres de longueur; on y introduit d'abord un peu de chaux pure, puis la substance pulvérisée¹, employée en quantité telle qu'elle fournisse au moins 50 centigrammes de sel d'argent; on ajoute un peu de chaux pulvérisée grossièrement; on fait le mélange dans le tube, on rince celui-ci avec un peu de chaux et on finit de le remplir avec le même corps. On dispose le tube sur une grille, on chauffe d'abord en avant et on ne porte le feu en arrière que quand le tube est déjà rouge. Quand le tube entier a été porté au rouge sombre, on le ferme avec un bouchon et on le laisse refroidir.

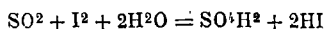
Si l'on a affaire à un composé chloré, on peut verser peu à peu le contenu du tube dans un mélange d'une partie d'acide nitrique et de deux parties d'eau. Si l'on se trouve, au contraire, en présence d'un composé bromé et surtout iodé, il faut verser la chaux dans l'eau pure, la laisser se déliter, puis, quand le mélange est refroidi, y ajouter peu à peu de l'acide azotique étendu et froid.

Malgré ces précautions, on observe parfois la mise en liberté de brome ou d'iode qui colore la liqueur; on y fait alors passer quelques bulles d'acide sulfureux pour amener la décoloration².

Dans tous les cas, on se trouve en présence de sel haloïde de calcium et de nitrate de calcium. On filtre la solution et on la recueille dans un vase de bohême. On peut simplement passer la solution sur du coton hydrophile que l'on rince avec un peu d'eau distillée à la fin de l'opération. On ajoute du nitrate

1. Si le corps est liquide, on l'introduit au moyen d'une ampoule que l'on brise à l'aide d'un morceau d'agitateur.

2. L'acide sulfureux réagit sur le brome ou sur l'iode libre, en présence de l'eau, en donnant de l'acide sulfurique et de l'acide bromhydrique ou iodhydrique qui sont précipitables par l'azotate d'argent.



d'argent en léger excès et l'on porte à l'ébullition, de façon à rassembler le sel argentique précipité. On peut alors le recueillir sur un filtre, le laver, le sécher, détacher le sel d'argent, incinérer le filtre dans un creuset de porcelaine, y ajouter le sel d'argent et chauffer doucement jusqu'à fusion.

La méthode ci-dessous est plus rapide et donne d'aussi bons résultats.

On se sert comme appareil à filtrer d'un petit entonnoir taré, qui porte à sa partie inférieure un renflement garni de coton de verre. On dispose cet entonnoir sur une carafe dans laquelle on fait le vide, et on recueille ainsi tout le précipité; on le lave à l'eau distillée, on le sèche à 200° et on le pèse. L'augmentation de son poids donne la quantité de sel d'argent produite, par conséquent le poids du chlore, du brome ou de l'iode contenu dans la substance analysée.

MÉTHODE DE CARIUS. — On introduit dans un tube en verre fort, fermé à un bout, de l'azotate d'argent cristallisé, de l'acide azotique et un poids déterminé de la substance sur laquelle on opère. On ferme le tube et l'on chauffe au bain d'huile jusqu'à la température de 180°. Quand l'opération est terminée, ce qui demande quatre à cinq heures, on ouvre le tube en introduisant l'extrémité effilée dans la flamme du chalumeau à gaz et en prenant la précaution de l'envelopper d'un linge; le gaz s'échappe en sifflant; une fois le dégagement terminé, on coupe l'extrémité du tube, on verse le contenu dans un vase de bohème renfermant une certaine quantité d'eau, et on continue comme tout à l'heure. Dans le cas où on a opéré avec une substance liquide, il est nécessaire de défalquer le poids de l'ampoule qui sert à introduire la substance dans le tube à oxydation.

La méthode de Carius est surtout appliquée aux corps très volatils. Elle permet en effet d'éviter toute perte en introdui-

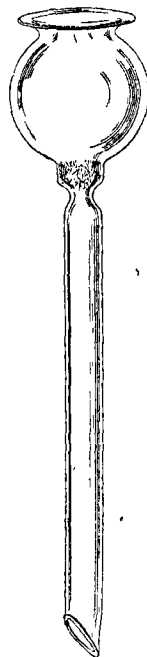


FIG. 24. — Appareil pour le dosage des halogènes.

sant le corps dans une ampoule que l'on brise quand le tube est scellé. Elle est plus longue que la méthode à la chaux ; de plus les tubes employés pour le dosage se brisent parfois sous l'influence de la pression des gaz formés pendant la destruction de la matière organique.

Dosage du soufre. — On dose toujours le soufre à l'état d'acide sulfurique. On emploie généralement la méthode de Carius, mais on n'introduit alors dans le tube que de l'acide azotique pur. On pèse l'acide sulfurique à l'état de sel de baryum.

Parfois, quand les corps sont peu volatils, on peut projeter dans de l'azotate de potassium fondu le corps organique dont on a déterminé le poids. Après refroidissement, l'azotate est dissous dans l'eau acidulée par l'acide azotique et on en précipite l'acide sulfurique qui y est à l'état de sulfate au moyen d'un sel de baryum.

Le sulfate est recueilli et pesé ; de son poids on déduit facilement, au moyen des poids atomiques, la quantité de soufre qu'il renferme.

Nous savons maintenant établir la composition centésimale d'un corps.

Il faut, pour le déterminer complètement, connaître :

1° *Sa grandeur moléculaire*, c'est-à-dire le poids de sa molécule rapportée au poids d'une molécule prise pour unité ;

2° *Sa fonction*, c'est-à-dire le rôle qu'il joue en chimie organique.

GRANDEUR MOLÉCULAIRE

Une molécule est la plus petite quantité d'un corps qui puisse exister à l'état libre.

Cette définition abstraite va s'éclairer par ce qui va suivre.

La molécule renferme les mêmes éléments que le corps tout entier et dans les mêmes proportions que lui.

Les molécules peuvent ne renfermer qu'un seul atome, comme cela existe pour la vapeur de mercure, ou bien en renfermer 2, 3, 10, 100, 1000, 2000, comme, par exemple, dans l'hé-

moglobine, matière colorante cristallisée que l'on peut retirer du sang.

Les atomes, dans une molécule complexe, peuvent être considérés par rapport à la molécule comme à l'état de repos; ils ne sont pas en contact mais à des distances sensibles eu égard à leur grandeur propre¹.

Atome. — Qu'est-ce qu'un atome? *c'est la plus petite partie d'un corps capable d'entrer en réaction!*

Cette plus petite quantité n'est forcément pas nulle; elle représente un poids. Or si elle représente un poids, nous pouvons, par la pensée, diviser ce poids en deux, et si nous ne le faisons pas, nous admettons par cela même qu'il y a en chimie une limite à la divisibilité de la matière.

C'est du reste ce que veut dire ce mot atome d'après son étymologie [α privatif et $\tau\omicron\mu\eta$ section]. L'atome n'est pas divisible par les moyens physiques et chimiques dont on dispose.

Le problème que ce mot atome soulève est donc lié à la divisibilité de la matière.

LA MATIÈRE EST-ELLE DIVISIBLE A L'INFINI? — On serait tenté, en s'en rapportant à nos sens, de répondre affirmativement, quand on sait qu'une parcelle de musc suffit à parfumer un appartement pendant des années et que l'odorat ne peut être affecté que par la substance même de la matière. Il faut donc que pendant des années le volume d'air renfermé dans la chambre contienne, à l'état de suspension, le principe odorant du musc; si nous admettons que l'appartement contienne 125 mètres cubes et si nous supposons que l'air soit renouvelé trois fois par jour, nous arriverons au bout d'un an à avoir fait passer 125000 mètres cubes d'air dans l'appartement. Si l'on songe maintenant qu'il suffit de 1 centimètre cube d'air pour produire une sensation sur l'odorat, et si nous avons employé 10 centigrammes de musc au début, chaque centimètre cube pourra renfermer en poids 0^{gr},000 000 000 000 008, de matière odorante.

De même parmi les matières colorantes, 1 milligramme de

1. Nous développerons ces données à propos de l'isomérisie.

fuchsine suffit à colorer cent millions de fois son poids d'alcool.

Ceci nous montre que si la matière n'est pas divisible à l'infini, au moins les dernières particules de cette matière, les molécules, doivent être extrêmement petites.

Existe-t-il une preuve directe de la non-divisibilité de la matière à l'infini ?

On en a donné une, fondée sur la considération de phénomènes astronomiques.

Elle est basée sur ce fait que si la matière était divisible à l'infini, l'air qui forme notre atmosphère diffusant à travers l'espace formerait autour des planètes des atmosphères qui seraient proportionnelles à leurs masses. Or l'étude de la réfraction que subit la lumière lors des éclipses permet d'étudier ce phénomène, et on a trouvé que la lune n'avait pas d'atmosphère. On pourrait donc en conclure que la matière n'est pas divisible à l'infini.

Malheureusement on peut donner de cette absence d'atmosphère une autre explication. On peut supposer qu'à une distance de la terre suffisamment grande, la température est assez basse pour liquéfier et solidifier l'air, et l'illustre géomètre Poisson considérait cette solidification comme nécessaire pour limiter notre atmosphère.

La preuve de la non-divisibilité de la matière à l'infini n'est donc pas faite.

Quoi qu'il en soit, nous admettons qu'il y a une limite à la divisibilité de la matière et que cette limite est *l'atome*.

C'est une hypothèse, et à la base d'une science, une hypothèse est toujours regrettable. Mais l'optique tout entière ne repose-t-elle pas sur une hypothèse : l'existence de l'éther, et cependant tous les savants sont d'accord aujourd'hui pour l'admettre. Il nous suffit d'avoir une théorie expliquant *tous les faits* et en prévoyant d'autres pour que cette théorie puisse être considérée, provisoirement tout au moins, comme vraie. La probabilité qu'elle soit vraie augmentera à mesure que les faits dont elle aura donné la notion s'accumuleront. Il en est ainsi de la théorie atomique.

Il n'y a pas d'expériences directes prouvant l'existence des atomes, mais tout se passe au point de vue physique et chimique comme s'il y avait une limite à la divisibilité de la matière. Les travaux de Clausius, de Maxwell, de Van der Waals ont tous cette notion pour base.

Le calcul et l'expérience appliqués à l'écoulement des gaz à travers un tube d'un diamètre très étroit, le rapport *des densités d'un corps à l'état gazeux et à l'état liquide*, les écarts présentés par la loi de Mariotte, ont permis de calculer les volumes des molécules contenues dans un espace donné, par suite celui d'une seule molécule, et enfin son poids.

Il résulte de ces recherches que le diamètre de la plupart des molécules est moindre qu'un millionième de millimètre et plus grand qu'un dix-millionième.

Le nombre des molécules contenues dans 1 centimètre cube d'un gaz ou d'une vapeur à la température de 20° et à la pression atmosphérique s'élève à 21 trillions.

On trouve ainsi que 1 centimètre cube d'hydrogène pesant, dans les conditions que nous venons d'indiquer, 0^{millig},0835, une molécule d'hydrogène pèse 0^{millig},000 000 000 000 000 4. Ce qui fait, qu'un quadrillion de molécules d'hydrogène pèse environ 4 milligrammes.

Voilà donc la notion d'atome exposée. Abordons maintenant la notion du poids moléculaire. Elle repose tout entière sur la loi d'Avogadro et d'Ampère.

Loi d'Avogadro et d'Ampère. — Amedeo Avogadro puis Ampère énoncèrent, sous des formes différentes, que *des volumes égaux des divers gaz renferment, à la même température et à la même pression, le même nombre de molécules.*

Ainsi à 0° et sous 760 millimètres de pression de mercure, 1 litre d'azote renferme autant de molécules qu'un litre d'oxygène. Si donc nous comparons deux volumes égaux de gaz divers ou de vapeurs pris dans les mêmes conditions de pression et de température, le rapport du poids de ces volumes gazeux sera le rapport du poids de leur molécule.

Soit, en effet, P le poids d'un certain volume d'un gaz, soit n le nombre de molécules qu'il renferme. Le poids d'une molé-

cule sera $\frac{P}{n}$. Soit d'autre part P' le poids d'un même volume d'un autre gaz. Il renferme, d'après la loi d'Avogadro et d'Ampère, le même nombre de molécules n , et le poids d'une molécule sera $\frac{P'}{n}$; le rapport du poids des deux molécules est donc $\frac{P}{P'}$; mais en effectuant la division, nous avons $\frac{nP}{nP'}$, et en divisant

les deux termes par n , ce qui ne change pas la valeur du rapport, nous avons $\frac{P}{P'}$, ce qui est précisément le rapport du poids des deux volumes gazeux considérés. *Donc le rapport du poids d'une molécule au poids d'une autre molécule est donné par le rapport des poids de deux volumes égaux des gaz ou des vapeurs considérés, pris dans les mêmes conditions de pression et de température.*

Si nous convenons de prendre comme unité un volume déterminé d'un gaz pris dans certaines conditions de température et de pression, le rapport du poids d'un même volume d'un autre gaz ou d'une vapeur, pris dans ces mêmes conditions, au poids de cette unité représentera le rapport du poids de leurs molécules, sera leur *poids moléculaire*.

Si, par exemple, nous prenons l'hydrogène comme unité, le rapport du poids d'un litre du composé gazeux au poids d'un litre d'hydrogène pris dans les mêmes conditions de pression et de température représentera le poids de la molécule de ce dernier, sera son poids moléculaire.

Les poids moléculaires sont donc des rapports pondéraux et non des poids absolus.

Nous pouvons, au lieu de rapporter les poids moléculaires à 1 litre d'hydrogène, les rapporter à 1 gramme d'hydrogène, ce qui nous offrira l'avantage d'avoir des nombres entiers.

Le volume occupé par 1 gramme d'hydrogène à 0° et sous 760 millimètres est de 11^m,12; si nous cherchons quels sont les poids moléculaires, rapportés à 1 gramme d'hydrogène.

de l'azote, l'oxygène et du chlore, par exemple, nous trouvons :

Pour l'azote.	14
— l'oxygène.	16
— le chlore.	35,5

C'est-à-dire que 11^m,12 de chacun de ces gaz à 0° et sous 760 millimètres pèsent respectivement 14 grammes, 16 grammes, 35^{gr},5.

Or si nous ouvrons un traité de chimie, nous trouverons que les poids moléculaires de ces corps sont respectivement 28, 32, 71, précisément le double des poids trouvés.

Comment expliquer cette anomalie apparente ?

Très simplement, grâce à une convention. Si nous prenons la molécule de l'hydrogène égale à 1, nous trouverons tout à l'heure que cette molécule renferme deux atomes, ce qui conduirait à prendre pour le poids de l'atome 0,5.

Or, pour éviter d'employer cette fraction et pour donner au poids atomique de l'hydrogène l'unité pour valeur, on a doublé arbitrairement le poids de la molécule d'hydrogène, on l'a pris égal à deux, de sorte que pour conserver les rapports, on est obligé de doubler tous les poids moléculaires rapportés à l'hydrogène, ou, ce qui revient au même, de les prendre par rapport à 2 grammes d'hydrogène.

Or ces 2 grammes d'hydrogène occupent à 0° et sous 760 millimètres un volume de 22^m,24. Le poids moléculaire des gaz et des vapeurs, ramenés par le calcul à 0° et à 760 millimètres, devra donc occuper un volume égal à 22^m,24 puisque les poids moléculaires sont rapportés au poids d'un égal volume d'hydrogène, et que la molécule d'hydrogène a été prise arbitrairement égale à 2 grammes.

On peut donc définir comme il suit le poids moléculaire :
Le poids moléculaire d'un corps est le double du rapport du poids d'un volume de ce corps à l'état gazeux au poids d'un égal volume d'hydrogène, pris dans les mêmes conditions de pression et de température.

Calcul de la densité de vapeur théorique. — Cette notion nous permet, connaissant la formule d'un corps, de calculer le

poids d'un litre de gaz ou de vapeur et aussi la densité de vapeur théorique du corps que l'on envisage.

POIDS D'UN LITRE DE GAZ OU DE VAPEUR. — La formule d'un corps indique les éléments qui entrent dans sa composition et leur quantité pondérale; elle représente en même temps le poids de sa molécule qui occupe à l'état de vapeur $22^{\text{m}},24$.

Le poids moléculaire est obtenu en additionnant les poids des atomes qui entrent dans la molécule. Si donc nous divisons ce poids par $22^{\text{m}},24$, nous aurons le poids d'un litre du composé, envisagé à l'état de vapeur et ramené à 0° et à 760 millimètres de pression. Ainsi l'eau a pour formule H^2O ; l'acide chlorhydrique, HCl ; l'ammoniaque, AzH^3 ; nous verrons que les poids atomiques respectifs des éléments composant ces corps sont $\text{H} = 1$, $\text{O} = 16$, $\text{Cl} = 35,5$, $\text{Az} = 14$.

Nous avons donc pour H^2O un poids moléculaire égal à 18, et le poids du litre de sa vapeur sera $\frac{18}{22,24} = 0,81$; pour HCl , nous avons 36,5, et le litre de gaz pèsera $\frac{36,5}{22,24} = 1,64$; pour AzH^3 , nous avons 17, et le litre de gaz pèsera $\frac{17}{22,24} = 0,76$.

Voilà donc le moyen simple, en partant de la formule atomique, d'avoir le poids d'un litre d'un gaz ou d'une vapeur.

DENSITÉ DE VAPEUR. — Nous sommes également en mesure de calculer la densité de vapeur d'un corps; à cet effet, disons ce qu'on entend par densité de vapeur.

On désigne sous le nom de densité de vapeur le rapport du poids d'un litre de la vapeur considérée, au poids d'un litre d'air pris dans les mêmes conditions de pression et de température.

La détermination du poids moléculaire repose exactement sur la même définition, à cela près qu'au lieu de prendre pour unité 1 litre d'air, on prend 1 litre d'hydrogène. Ainsi tandis que les poids moléculaires sont déterminés par rapport à l'hydrogène, les densités de vapeur sont déterminées par rapport à l'air; pour passer de l'un à l'autre, il suffit de diviser ou

multiplier les chiffres obtenus par le rapport du poids du litre d'air au double poids du litre d'hydrogène pris dans les mêmes conditions de pression et de température.

Or on a déterminé une fois pour toutes ce rapport. Le poids de 1 litre d'air pesant 1^{er},293 à 0° et à 760 millimètres, le poids du litre d'hydrogène étant donné par $\frac{2}{22,24}$, puisque 2 grammes d'hydrogène occupent 22^{lit},24, on a pour le rapport :

$$\frac{1,293 \times 22,24}{2} = 14,3781,$$

c'est-à-dire que l'air pèse 14,3781 fois plus que l'hydrogène, donc pour transformer une densité de vapeur en densité par rapport à l'hydrogène il faut la multiplier par 14,3781, et comme le poids moléculaire est pris par rapport à 2 grammes d'hydrogène, il faudra doubler le chiffre obtenu pour avoir le poids moléculaire ou bien multiplier la densité de vapeur par 2 fois 14,3781, soit par 28,7562.

Ainsi connaissant la densité de vapeur d'un corps, il suffit de la multiplier par 28,75 pour avoir son poids moléculaire. Inversement, connaissant le poids moléculaire d'un corps, poids donné par la formule, il suffit de le diviser par 28,75 pour avoir sa densité de vapeur rapportée à l'air. Prenons deux exemples :

Soit à calculer la densité de vapeur théorique de l'alcool C²H⁶O, le poids de sa molécule est de 46; en effet :

$$\begin{aligned} \text{C}^2 &= 12 \times 2 = 24 \\ \text{H}^6 &= 1 \times 6 = 6 \\ \text{O} &= 16 \times 1 = 16 \\ & \quad \quad \quad \underline{46} \end{aligned}$$

Ces 46 grammes de vapeur d'alcool occuperaient, si cela était possible, à 0° et à 760 millimètres de pression, un volume égal à 22^{lit},24; le poids de 1 litre de vapeur d'alcool ramené par le calcul à 0° et à 760^{mm} 1 serait donc $\frac{46}{22,24}$. Or pour avoir la den-

1. Rappelons que les gaz et les vapeurs se dilatent et se contractent d'une même

sité de vapeur, il faut ramener ce poids au poids du litre d'air pris dans les mêmes conditions de pression et de température. Ce poids est de 1,293, il faut donc diviser par 1,293, et l'on a

$$D = \frac{16}{22,24 \times 1,293}.$$

On voit qu'il y a au dénominateur deux nombres constants dont le produit est égal à 28,75, comme nous l'avons établi plus haut.

Il suffira donc de diviser le poids moléculaire du corps par 28,75 pour avoir sa densité de vapeur. Nous avons ainsi pour l'alcool $D = 1,6$; de même la densité de vapeur de l'acide acétique $C^2H^4O^2$, dont le poids moléculaire est égal à 60, est de :

$$\frac{60}{28,75} = 2,08.$$

Voilà où nous amène la loi d'Avogadro et d'Ampère; il est nécessaire de montrer comment elle est d'accord avec les lois physiques et chimiques. Pour cela, il faut aborder la constitution des gaz telle qu'on l'admet aujourd'hui.

Constitution des gaz. — On envisage dans les gaz :

1° Un milieu hypothétique commun à tous et jouissant de propriétés singulières. Ce milieu est désigné sous le nom d'*éther*; il remplirait l'espace interplanétaire, serait impondérable, au moins sur nos balances, et traverserait tous les milieux; en un mot, il jouirait de la plupart des propriétés *du vide*;

2° Des molécules formant le gaz que l'on considère, molécules spéciales suivant la nature du gaz.

La molécule gazeuse est en mouvement dans l'éther; elle le parcourt en tous sens, elle se heurte sur les parois des vases qui la contiennent, puis retourne sur la paroi opposée; étant constamment en mouvement elle réaliserait donc *le mouvement perpétuel*.

Il n'en est rien; nous savons en effet, et c'est là un des faits

quantité pour une même élévation ou pour un même abaissement de température, et que les volumes sont en raison inverse des pressions.

capitales de la physique, qu'une force quelconque est susceptible de se transformer :

En travail,
En chaleur,
En lumière,
En électricité,

et qu'inversement l'électricité, la lumière et la chaleur sont capables d'être transformées en travail.

Nous savons encore qu'à une quantité de travail fourni correspond une quantité déterminée de chaleur, de lumière ou d'électricité.

En prenant une quantité donnée de chaleur, on pourra la transformer en travail, et le rapport qui unit ainsi la chaleur à la quantité de travail fourni s'appelle *équivalent mécanique de la chaleur*.

Ceci veut dire qu'étant donné un certain travail, nous pourrions le transformer en chaleur. Inversement, étant donnée une certaine quantité de chaleur, nous pourrions la transformer en travail.

Prenons maintenant un gaz à un moment donné et voyons comment on explique ce fait qu'un volume déterminé de gaz ne varie pas quand la température et la pression restent constantes.

D'abord la pression exercée sur les parois du vase résulte de la somme des chocs fournis à chaque instant. Comme le nombre de molécules contenues dans un volume gazeux est infiniment grand, le calcul des probabilités montre que cette somme de chocs sera sensiblement constante.

Dans ce nombre considérable de molécules qui traversent le vase qui les contient, il en est un certain nombre qui n'atteignent pas les parois du vase parce qu'elles ont rencontré d'autres molécules venant en sens inverse. Il y a ainsi un certain nombre de chocs qui n'arrivent pas à la paroi et sont annulés, mais ce nombre est sensiblement constant. C'est la somme des chocs effectués à chaque instant sur les parois qui représente la pression.

Voilà la théorie. Comment peut-elle rendre compte des faits ?

La physique nous apprend que : 1° *des volumes égaux des gaz ou des vapeurs se dilatent d'une même quantité¹ pour une même élévation de température et se contractent d'une même quantité pour un même abaissement de température.*

2° *Les volumes gazeux sont en raison inverse des pressions.*

3° *Tous les gaz sont liquéfiables ou solidifiables, et le rapport du volume liquide ou solide au volume gazeux est très faible.*

Cherchons à nous rendre compte de ces lois au moyen de la loi d'Avogadro et d'Ampère.

Prenons un gaz à un moment donné en équilibre avec la température ambiante et la pression atmosphérique.

D'après ce que nous savons de la constitution des gaz, les molécules sont constamment en mouvement. Prenons une molécule au moment où elle frappe la paroi; elle fournit une certaine quantité de travail que nous pouvons représenter par une quantité donnée de chaleur, et si elle ne récupérait pas sous une forme quelconque l'énergie qu'elle vient de perdre, sa vitesse de translation diminuerait, de sorte qu'en envisageant le gaz tout entier la somme des chocs pendant l'unité de temps décroîtrait rapidement, et si le gaz était contenu dans un vase en relation indirecte avec l'atmosphère, par exemple dans un tube barométrique, le volume diminuerait jusqu'à une limite donnée.

Cette limite serait atteinte quand le chemin à parcourir par les molécules gazeuses étant devenu moins considérable, la somme de chocs aurait repris sa valeur primitive sur la surface totale pendant l'unité du temps.

Mais le gaz est en rapport, par l'intermédiaire des parois du récipient, avec l'atmosphère. A chaque choc, la molécule perd bien une partie de son énergie, mais elle la reprend sous forme de chaleur à l'atmosphère ambiante. Elle transforme donc constamment la chaleur en travail, et comme il y a équivalence pour une température donnée, le travail fourni restera le même et la pression ne variera pas.

Si la température s'abaisse à l'extérieur, la pression diminue. En effet, les chocs des molécules échaufferont la paroi qui, par

1. Il faut que les vapeurs soient suffisamment éloignées de leurs points d'ébullition pour que la loi soit vraie.

rayonnement, perdra un certain nombre de calories jusqu'à ce qu'il y ait équilibre avec l'atmosphère ambiante. Il y aura une perte d'énergie, le travail fourni sera moins considérable, la pression diminuera, ou, si la pression reste constante, le volume diminuera.

Nous concevons maintenant, comment la température ne variant pas, le volume gazeux reste constant, et par conséquent la pression reste également constante. Nous nous expliquons comment la température augmentant, le volume gazeux ou sa pression augmente, puisqu'en somme, la molécule gazeuse mesure son énergie à celle qui lui est fournie par la température ambiante; comment tous les gaz se dilatent d'une même quantité, pour une même élévation de température, puisqu'ils possèdent le même nombre de molécules mues par une même force et produisent des chocs égaux.

On conçoit ainsi facilement qu'il puisse y avoir un rapport très faible entre le volume du liquide et le volume du gaz qu'il produit.

ACCORD DE LA LOI D'AVOGRADO ET D'AMPÈRE AVEC LES LOIS CHIMIQUES. — Montrons maintenant comment la même loi est en accord avec les lois chimiques et comment elle relie les lois de Dalton et de Gay-Lussac.

La combinaison la plus simple qui puisse se faire entre deux corps est la combinaison d'une molécule¹ de l'un avec une molécule de l'autre, puis d'une molécule de l'un avec deux molécules de l'autre, etc.

Or, puisque des volumes gazeux égaux renferment le même nombre de molécules, la combinaison la plus simple qui puisse se faire est celle où il y aura des volumes égaux entrant en réaction; ce sera, en somme, la combinaison d'une molécule avec une molécule qui sera réalisée. Puis viendra la combinaison où un volume de l'un des deux gaz entre en réaction avec deux volumes de l'autre; ce sera, en d'autres termes, la combinaison d'une molécule de l'un avec deux molécules de l'autre. Or nous avons vu que la loi de Dalton disait que lorsque deux

1. En réalité il s'agit ici d'atome, mais il suffit de se rappeler que la molécule des gaz simples renferme deux atomes pour voir que la loi est applicable.

corps contractent entre eux plusieurs combinaisons, si l'on prend le poids de l'un d'eux comme unité, les poids de ce corps qui entrent en réaction avec l'autre, sont suivant la suite naturelle des nombres 1, 2, 3, etc. ; nous avons vu de même que les rapports des volumes gazeux des corps susceptibles de se combiner étaient également suivant la suite naturelle des nombres 1, 2, 3.

La loi d'Avogadro et d'Ampère introduit donc beaucoup de clarté dans l'explication de ces phénomènes, et montre comment, en somme, la loi de Gay-Lussac relative aux combinaisons gazeuses découle de la loi de Dalton.

POIDS MOLÉCULAIRE

Tous les gaz renfermant sous le même volume le même nombre de molécules, en comparant les poids de deux volumes égaux de gaz ou de vapeur, on a le rapport des poids de leurs molécules et nous avons dit que la molécule est rapportée à 2 grammes d'hydrogène.

On peut déterminer, non seulement le poids moléculaire ou la grandeur moléculaire des corps capables de prendre l'état gazeux, mais aussi celui des corps qui ne peuvent pas se volatiliser sans décomposition.

Il y a deux groupes de méthodes qui mènent à ce résultat :

1° *Les méthodes physiques ;*

2° *Les méthodes chimiques.*

Les méthodes physiques peuvent se subdiviser en deux :

1° *On opère sur le corps réduit à l'état de vapeur ;*

2° *On opère sur le corps dissous, liquide ou liquéfié.*

Les procédés qui servent à obtenir la grandeur moléculaire au moyen de la vapeur sont au nombre de trois :

1° On détermine le poids d'un volume de vapeur pris dans des conditions de pression et de température connues ;

2° On détermine la vitesse du son dans la vapeur considérée ;

3° On détermine la vitesse d'écoulement du gaz ou de la vapeur à travers une petite ouverture.

Les procédés physiques qui servent à obtenir la grandeur moléculaire d'un corps dissous sont basés sur :

1° L'observation du retard dans le point de congélation d'un liquide tenant en dissolution le corps dont on veut déterminer la grandeur moléculaire. Cette méthode a reçu le nom de *Cryoscopie* ;

2° La diminution de la tension de vapeur d'un liquide tenant en solution un poids déterminé du corps sur lequel on opère. On a donné à cette méthode le nom de *Tonométrie* ;

3° La variation du pouvoir osmotique d'un corps tenant en dissolution le corps dont on détermine la grandeur moléculaire ;

4° L'observation de l'ascension des liquides dans les tubes capillaires.

Le groupe des méthodes chimiques est de beaucoup le plus varié ; en principe, on cherche quelle est la relation pondérale qui s'établit lorsqu'on effectue une réaction chimique sur le corps considéré avec un corps de poids moléculaire connu. Supposons, par exemple, que nous ayons un corps pouvant avoir pour grandeur moléculaire 50 ou 100 ; nous introduisons un nouveau groupe pesant 20 dans la molécule ; si le poids moléculaire est 50, le composé obtenu pèsera 70, et le rapport du composé introduit au composé primitif sera de 50 à 20 ; si, au contraire, le poids moléculaire est 100, le corps obtenu pèsera 120 et le rapport sera de 100 à 20, c'est-à-dire moitié moindre que tout à l'heure, ce que l'analyse indiquera.

Passons en revue les méthodes physiques. Nous opérons d'abord avec les corps réduits en vapeur.

MÉTHODES PHYSIQUES

Premier procédé. — Densité de vapeur. — DÉFINITION. —
On appelle densité de vapeur d'un corps le rapport d'un volume gazeux de ce corps au poids d'un égal volume d'air pris dans les mêmes conditions de pression et de température.

$$D = \frac{P}{p}$$

En pratique, on ramène le tout par le calcul, à 0° et à 760^{mm}. On peut admettre que la densité de vapeur est indépendante de la température, c'est-à-dire que les résultats obtenus sont les mêmes, quelle que soit la température à laquelle on opère, pourvu qu'il n'y ait ni phénomène d'association, ni phénomène de dissociation. En effet, le coefficient de dilatation des gaz et des vapeurs est constant et le même pour les uns et pour les autres.

Cependant, il ne faut pas oublier qu'un certain nombre de corps, en particulier les alcools et les acides, présentent des molécules associées un peu au-dessus de leur point d'ébullition, c'est-à-dire que les molécules gazeuses ne correspondent pas à la molécule chimique, mais résultent de l'union de deux ou trois de ces molécules chimiques. Ainsi, par exemple, pour l'acide acétique, la molécule chimique déterminée par la cryoscopie donne 60; or on trouve 120 pour le poids de la molécule lorsqu'on opère *par la méthode des densités de vapeur* au voisinage de son point d'ébullition. Cela veut dire qu'à la température considérée, les molécules chimiques n'ont pas encore pris leur complet essor, elles sont unies deux à deux à l'état de combinaison moléculaire.

Nous ne décrivons ici en détail que la méthode de Meyer, la méthode d'Hofmann ayant beaucoup perdu de son intérêt pratique depuis les découvertes de M. Raoult sur la cryoscopie et la tonométrie. Nous renvoyons le lecteur aux traités de physique pour la méthode de Dumas, la première en date et de beaucoup la plus précise, mais qui exige beaucoup de substance, est très longue et peu pratique pour les températures supérieures à 100°.

MÉTHODE DE MEYER. — La précision de la méthode de M. Meyer n'est pas très grande; mais elle est suffisante au point de vue chimique.

Elle présente l'avantage de permettre : 1° de faire l'opération sur très peu de substance, 10 centigrammes environ; 2° de négliger la température à laquelle on opère pourvu que celle-ci soit constante; 3° d'opérer rapidement.

Principes. — 1° Un mélange de gaz et de vapeur occupe un

volume total égal à la somme du volume du gaz et de la vapeur considérés comme s'ils étaient seuls, à la pression du mélange.

2° La vapeur émise au fond d'un long tube déplace le gaz qui est au-dessus sans qu'il y ait de mélange sensible, au moins pendant la durée de l'expérience qui est très courte.

Description de l'appareil. — L'appareil se compose : 1° d'un manchon métallique ou de verre A destiné à maintenir la température uniforme; 2° du tube B qui sert à faire l'opération (la figure ci-jointe dispense d'en donner la description); 3° d'une petite ampoule de verre dans laquelle sera placé un poids déterminé de la substance; 4° d'une éprouvette à gaz D graduée en dixièmes de centimètre cube.



FIG. 25. — Petit tube destiné à contenir le liquide dont on veut déterminer la densité de vapeur.

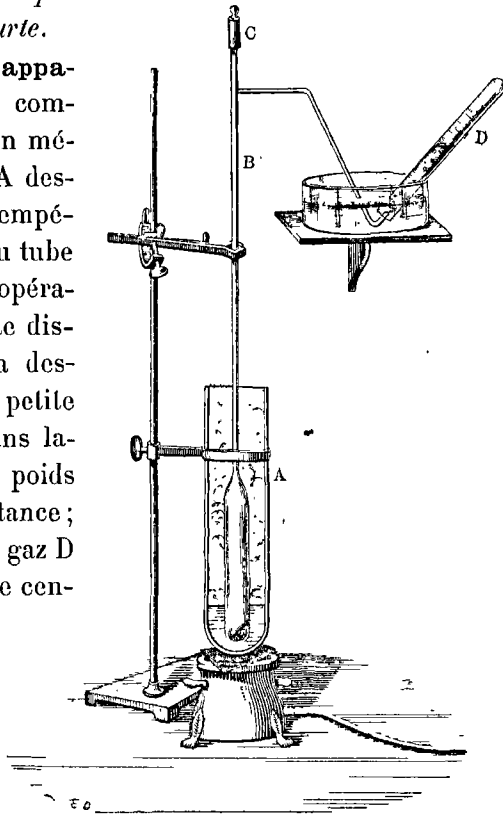


FIG. 26. — Appareil de Meyer.

Manière d'opérer. — On introduit dans le tube B, bien sec, une petite quantité de sable ou d'amiante, de façon à amortir le choc lorsqu'on y fera tomber l'ampoule contenant la substance.

On place le tube B dans le manchon dont le fond est garni d'un produit que l'on choisit tel que son point d'ébullition soit supérieur de 30° au moins, au point d'ébullition du corps dont on détermine la densité de vapeur, on emploie

pour cela l'alcool amylique, l'aniline, la naphthaline, etc.

Cela étant fait, le manchon A et le tube B étant maintenus en place par des pinces, on chauffe au moyen d'un bec de gaz le manchon A protégé par une toile métallique. Quand le liquide est en ébullition depuis un certain temps, on dispose sous le tube de dégagement une cuvette pleine d'eau et on observe s'il se produit un dégagement gazeux. S'il ne s'en produit pas, on peut commencer l'opération.

Pour cela on fait tomber la petite ampoule dans laquelle on a pesé la substance, on ferme rapidement en C et on dispose l'éprouvette à gaz pleine d'eau en D. Il ne tarde pas à se dégager, bulle à bulle, de l'air qu'on recueille dans l'éprouvette. On en



FIG. 27. — Tube fermé destiné à contenir les substances très volatiles dont on veut déterminer la densité de vapeur.

mesure le volume et on ramène par le calcul à 0° et à 760 millimètres. Le volume d'air recueilli est précisément le volume d'air déplacé par la vapeur, c'est-à-dire le volume de cette vapeur; comme nous en connaissons le poids, nous avons les données suffisantes pour en déduire la densité :

$$D = \frac{P}{V}$$

il suffit de rapporter à l'air qui est pris comme unité

$$D = \frac{P}{V \times 1,293}$$

Si le corps s'altère au contact de l'air, on peut, au préalable, remplir l'appareil d'azote sec; l'opération et les calculs sont les mêmes.

La méthode de Meyer n'est pas applicable aux corps qui s'altèrent en distillant.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE D'HOFMANN. — Hofmann a eu l'idée de déterminer cette densité de vapeur dans le vide barométrique, ce qui permet d'opérer avec des corps qui ne sont pas susceptibles de distiller sans altération sous la pression normale (fig. 28).

On sait qu'en abaissant la pression, on abaisse la tempéra-

ture d'ébullition, parce que les liquides entrent en ébullition lorsque leur tension de vapeur est égale à la pression qu'ils supportent.

On introduit un poids connu de substance dans le vide barométrique, on porte ce corps à l'état de vapeur au moyen d'un manchon dans lequel on fait circuler la vapeur d'un corps connu, c'est-à-dire à une température déterminée, on mesure le volume occupé par la vapeur, et en connaissant la pression, on a tous les éléments nécessaires pour déterminer la densité de vapeur.

DÉTERMINATION DE LA DENSITÉ DE VAPEUR AU MOYEN DE LA VITESSE DU SON. — La méthode qui consiste à déterminer la densité de vapeur d'un corps, au moyen de la vitesse du son dans cette vapeur, n'est pas une méthode de laboratoire, mais elle présente au point de vue théorique un grand intérêt.

On sait que la vitesse de propagation du son dans les gaz est donnée par la formule de Newton, $V = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$, dans laquelle E désigne le coefficient d'élasticité du milieu et ρ sa masse spécifique. Laplace a montré qu'en tenant compte des valeurs de E et de ρ , la formule devenait

$$V = \sqrt{\frac{C}{c} \times \frac{760}{0,001293} \times \rho^0 \times \frac{T}{273}}$$

$\frac{C}{c}$ est le rapport de la chaleur spécifique du gaz à pression constante, à la chaleur spécifique du gaz à volume constant ; on trouve, d'autre part, par le calcul que $\frac{C}{c}$ doit être égal à 1,67 ;

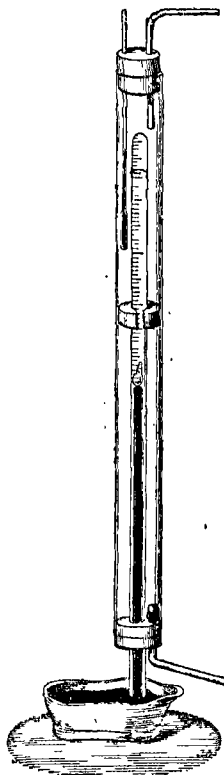


FIG. 28. — Appareil d'Hofmann pour déterminer la densité de vapeur.

760 est la pression normale;

ρ^0 la densité du gaz à 0°;

T est la température absolue au moment de l'expérience;

V est la vitesse du son dans le milieu considéré.

Si l'on opère avec la plupart des gaz ou des vapeurs suffisamment éloignées de leur point d'ébullition, on trouve par l'expérience que la valeur du rapport $\frac{C}{c}$ est 1,41, au lieu de 1,67 qui est le chiffre théorique.

Cette perturbation serait due à un travail interne de la molécule, une partie de l'énergie étant employée à écarter les atomes constituant la molécule.

Or nous connaissons des corps dont la molécule à l'état gazeux ne renferme qu'un atome, tel est, par exemple, le mercure. On ne pourrait avec lui, invoquer l'abaissement du rapport $\frac{C}{c}$ et, en effet, le mercure permet d'adopter le chiffre théorique 1,67.

La notion théorique qui conduit à considérer la molécule de mercure comme ne renfermant qu'un atome, reçoit ici une confirmation expérimentale.

Nous ne signalons que pour mémoire la détermination de la densité gazeuse et par conséquent de la grandeur moléculaire par la vitesse d'écoulement à travers un orifice étroit. Cette méthode a été employée pour obtenir la grandeur moléculaire de l'ozone.

Connaissant la densité de vapeur d'un corps, nous ne sommes pas encore en possession de sa grandeur moléculaire.

La densité de vapeur d'un corps est prise par rapport à l'air, la grandeur moléculaire est prise par rapport à l'hydrogène et nous pouvons facilement, au moyen du calcul, les transformer l'une dans l'autre.

En effet, le poids du litre d'air est de 1,293 à 0° sous 760 millimètres; le poids du litre d'hydrogène dans les mêmes conditions est de 0,0895, d'où il résulte que l'air est 14,38 fois plus lourd que l'hydrogène, par conséquent les densités prises par rapport à l'air devant être rapportées à l'hydrogène, devront

être multipliées par 14,38. On aura ainsi le rapport du poids de la vapeur considérée au poids du même volume d'hydrogène, mais nous avons dit qu'arbitrairement on avait pris le poids de la molécule de l'hydrogène égal à deux; il faut donc pour conserver la proportionnalité doubler le chiffre trouvé, ou, ce qui revient au même, multiplier la densité de vapeur trouvée par 28,76¹.

Ainsi, le poids moléculaire d'un corps est donné par le double de sa densité de vapeur rapportée par le calcul à l'hydrogène.

Le volume occupé par une molécule de vapeur est le volume occupé par 2 grammes d'hydrogène, c'est-à-dire 22^{lit},24.

Tous les corps ne sont pas susceptibles de prendre l'état de vapeur; on peut alors employer, pour déterminer les poids moléculaires, la *cryoscopie*, la *tonométrie*, la *méthode de la pression osmotique* ou la *mesure de la tension superficielle*.

De toutes ces méthodes, la plus pratique et la plus rapide est la cryoscopie.

Cryoscopie. — Depuis longtemps, on sait que l'eau qui tient en dissolution des sels se congèle à une température plus basse que celle qui n'en contient pas. M. Raoult trouva que le retard dans le point de congélation est lié d'une part au poids, d'autre part à la grandeur moléculaire, des sels dissous.

Par exemple, si, s'adressant à une même classe de sels, on en dissout dans une même quantité d'eau, 100 grammes, par exemple, des poids proportionnels à leurs poids moléculaires, le point de congélation de l'eau est le même dans tous les cas.

Ainsi le poids moléculaire du chlorure de lithium étant de 42,5, celui du chlorure de sodium de 58,5 et celui du chlorure de potassium de 74,5, si nous dissolvons 4^{gr},25 de chlorure de lithium, 5^{gr},85 de chlorure de sodium et 7^{gr},45 de chlorure de potassium, c'est-à-dire un dixième de leur poids moléculaire dans 100 grammes d'eau, le point de congélation de ces différentes solutions salines est le même.

1. En tenant compte des déterminations récentes de la densité de l'hydrogène par M. Leduc, on trouverait 28,78.

On peut représenter ces relations par la formule suivante :

$$M = C \times \frac{P}{A}$$

dans laquelle

M représente le poids moléculaire ;

C est un coefficient spécial, variable avec chaque solvant ;

P, le poids de matière dissoute dans cent grammes de solvant ;

A, l'abaissement du point de congélation donné par le thermomètre.

Dans cette équation, *P* est donné par la balance, *A* par l'observation du thermomètre ; il reste, pour déterminer *M*, à connaître *C*, le coefficient variable avec chaque liquide.

Supposons que nous voulions nous servir d'acide acétique comme solvant, voici comment nous allons opérer.

Dans l'équation ci-dessus si l'on connaît *M*, le poids moléculaire de la substance dissoute, on peut calculer *C*, l'équation ne renfermant qu'une seule inconnue.

A cet effet, nous déterminons d'abord le point de congélation de l'acide acétique pur, puis nous dissolvons successivement dans 100 grammes de cet acide un poids connu d'un certain nombre de corps dont le poids moléculaire a été déterminé par la méthode des densités de vapeur, par exemple : du benzène, du naphthalène, du phénol, dont les poids moléculaires sont 78, 128, 94, et nous cherchons quel est le retard produit dans le point de congélation de l'acide acétique par ces corps qui sont entrés en solution.

Cela fait, remplaçons, dans la formule, *M* par chacune des valeurs successives 78, 128, 94 et *P* et *A* par les chiffres donnés par la balance et le thermomètre, nous trouvons que, dans les trois cas, *C* est égal à 39. C'est donc bien une constante pour chaque liquide. Dans la formule primitive, quand nous nous servirons de l'acide acétique, nous pourrons donc remplacer *C* par sa valeur et nous aurons

$$M = 39 \times \frac{P}{A},$$

équation où *M* seul est inconnu.

MANIÈRE D'OPÉRER. — Le dernier appareil auquel M. Raoult s'est arrêté se compose : d'un producteur de froid, d'un thermomètre divisé en centièmes de degré servant d'agitateur automatique, d'un vase récepteur contenant la substance en dissolution (fig. 29).

Le réfrigérateur se compose d'un récipient en verre hermétiquement clos et contenant du sulfure de carbone; il porte à sa partie centrale une éprouvette dans laquelle se trouve une seconde éprouvette B qui contient le liquide cryoscopique tenant un poids connu de substance en solution; le récipient extérieur porte en outre deux tubulures, l'une plongeant jusqu'au fond du sulfure de carbone et destinée à l'introduction de l'air, l'autre reliée à une trompe qui absorbera les vapeurs de sulfure de carbone. Suivant la rapidité du courant d'air que l'on fait passer dans l'appareil, il se vaporise plus ou moins de sulfure de carbone, qui refroidit plus ou moins, par cette évaporation, le reste de la masse liquide et par l'intermédiaire de la couche d'air interposée entre les deux éprouvettes le liquide dont on veut déterminer le point de congélation. Il est facile de régler le courant de façon à avoir telle température que l'on désire.

L'agitateur mécanique se compose d'une roue verticale que l'on peut mouvoir à la main et qui, par un système d'engrenages, fait mouvoir circulairement le thermomètre vertical plongé dans le liquide que l'on veut cryoscooper. Pour assurer l'agitation, on adapte à la partie inférieure du thermomètre, au moyen d'un dispositif spécial, une toile de platine.

Supposons que l'on veuille employer l'acide acétique¹ comme solvant.

Pour opérer, on introduit d'abord dans l'éprouvette B un poids connu de cet acide; on la munit d'un bouchon dans lequel on fait passer la tige du thermomètre, on la place dans le réfrigérateur et on adapte le thermomètre à l'agitateur. On fait alors passer le courant d'air de façon à atteindre environ un degré ou deux au-dessous du point de congélation du liquide (fig. 29).

1. Il faut prendre les solvants aussi purs que possible.

Celui-ci entre en surfusion, puis, à un moment donné, on voit apparaître des cristaux et le thermomètre remonte rapidement jusqu'à un point où il se fixe pendant deux ou trois minutes; c'est ce point qu'on prend comme température de congélation. Si la surfusion se prolongeait, on la ferait cesser en ajoutant.

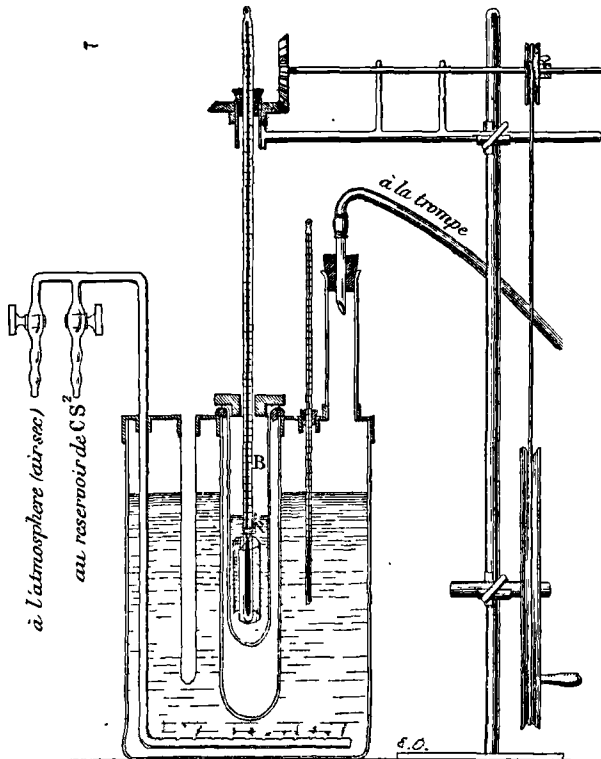


FIG. 20.

au moyen d'un fil de platine, un cristal d'acide acétique. Ceci fait, on prend la dissolution contenant un poids donné de la substance dans 100 grammes d'acide acétique¹ et on recommence l'opération; le point de solidification observé est inférieur à celui de tout à l'heure : l'écart nous donne A; la balance nous a donné P; C est égal à 39; nous avons, en effectuant l'opération, M, c'est-à-dire le poids moléculaire cherché.

1. On peut opérer sur une quantité moindre et ramener le tout à 100 grammes par le calcul.

Il faut, pour faire une bonne mesure, s'arranger de façon à obtenir un écart de température de un demi à un degré entre le solvant pur et le solvant ayant dissous la substance à cryoscopier. Voici quelques déterminations expérimentales de C pour divers liquides.

Eau	18,5
Acide acétique.	39
Phénol.	76
Benzène	49
Bromure d'éthylène.	118
Nitrobenzène.	70,7

Le benzène ne peut pas être utilisé dans tous les cas ; il offre des perturbations avec les corps à fonction alcoolique ou phénolique.

On arrive par cette méthode à atteindre une très grande précision, l'erreur étant toujours inférieure à un centième.

Tonométrie. — PRINCIPES. — 1° *La tension de vapeur d'un liquide volatil diminue toujours, quand on y dissout un corps fixe.*

2° *La diminution de tension est proportionnelle au poids de corps dissous.*

3° *Pour des quantités égales de substances diverses en dissolution dans un poids déterminé d'un même solvant, les variations de tension de vapeur sont inversement proportionnelles aux poids moléculaires des corps en solution.*

Si f est la tension de vapeur d'un liquide volatil à l'état de pureté et f' , celle que possède, à la même température, ce même liquide lorsqu'il renferme une matière fixe en dissolution, f' est toujours moindre que f ; la diminution de tension $f-f'$ est d'autant plus grande que la tension de vapeur f est plus grande, mais la diminution relative $\frac{f-f'}{f}$ ne change presque pas dans les conditions ordinaires. Cette diminution de tension est sensiblement proportionnelle à la concentration depuis 5 p. 100 jusqu'à 20 p. 100 de matière dissoute.

Il en résulte que si P est le poids de substance fixe dissoute

dans 100 grammes d'un liquide volatil déterminé, et si M est le poids moléculaire de cette substance, on aura

$$\frac{f-f'}{f} \times \frac{M}{P} = A$$

d'où
$$M = A \times \frac{fP}{f-f'}$$

La quantité A représente la diminution moléculaire de tension de vapeur, c'est-à-dire *la diminution de tension produite par la dissolution d'une molécule dans 100 grammes du liquide employé.*

Pour un liquide déterminé, A est une constante; or, comme dans la formule donnée f et f' sont mesurables directement, que P est déterminé par la balance, on peut facilement tirer de l'équation la valeur de M.

On a déterminé une fois pour toutes la valeur de A pour divers liquides. Voici ces valeurs d'après M. Raoult :

Benzène.	0,795
Éther.	0,770
Acétone.	0,590
Alcool.	0,465
Eau.	0,185
Acide formique.	0,713
Acide acétique.	0,978

Mais cette méthode nous oblige à déterminer les tensions f et f' . On peut s'en dispenser au moyen des données suivantes basées sur la seule considération de l'élévation ΔT du point d'ébullition.

Lorsque les dissolutions sont étendues, on a

$$f-f' = \Delta T \times \frac{df}{dT},$$

ΔT est l'élévation du point d'ébullition et $\frac{df}{dT}$ l'accroissement de tension de vapeur pour un degré; si nous remplaçons dans la première équation $f-f'$ par la valeur ci-dessus, nous avons :

$$M = AP \times \frac{f}{\frac{df \Delta T}{dT}}$$

Le coefficient A est donné par l'expérience; d'autre part, si l'ébullition a lieu sous la pression de 760 millimètres, le rapport $\frac{f}{\frac{df}{dT}}$ est constant et sa valeur se déduit facilement des

tables des tensions de vapeur de Regnault. Dès lors, le produit $\frac{Af}{\frac{df}{dT}}$ peut être calculé et considéré comme connu pour chaque

dissolvant. Si nous le désignons par B, la formule primitive devient $M = B \times \frac{P}{\Delta T}$

La constante B a les valeurs suivantes selon la nature du dissolvant :

Benzène	25,0
Éther	21
Acétone	16,8
Alcool	11,5
Eau	5,2

APPLICATION. — Pour déterminer le point d'ébullition du liquide pur, puis du liquide tenant en dissolution le corps sur lequel on opère, on se sert d'une éprouvette ébullioscopique.

Celle-ci peut être en cuivre, en platine ou en verre; elle est formée d'un tube qui a la forme d'une éprouvette à gaz, dont la longueur est de 170 millimètres avec un diamètre de 45 millimètres¹.

On introduit dans le tube 4 à 5 centimètres cubes de verre grossièrement pilé, puis une quantité convenable du dissolvant pur dont on veut faire usage. Cela fait, on ferme l'ouverture par un couvercle percé de trois trous. Dans l'ouverture centrale on fixe, au moyen d'un bouchon de liège, un tube de verre fermé à sa partie inférieure, renfermant un peu de mercure, et descendant à 2 centimètres du fond de l'éprouvette. C'est le tube qui servira à contenir le thermomètre de précision divisé en

1. Le cuivre doré paraît le métal le plus pratique pour la construction de cet appareil.

centièmes de degré et destiné à mesurer la température d'ébullition du liquide en expérience.

L'une des ouvertures latérales livre passage à un tube recourbé qui sera réuni à un réfrigérant à reflux.

Enfin la troisième ouverture est destinée à l'introduction du corps dont on veut déterminer le poids moléculaire.

L'appareil étant en place, on chauffe le liquide à l'ébullition que l'on maintient jusqu'à ce que le thermomètre reste fixe, on a ainsi la première donnée; on laisse refroidir, on ajoute le poids déterminé de substance P, on porte de nouveau à l'ébullition et on obtient une température plus élevée que la première; la différence de ces deux températures représente Δt .

On n'a plus qu'à effectuer le calcul pour avoir M.

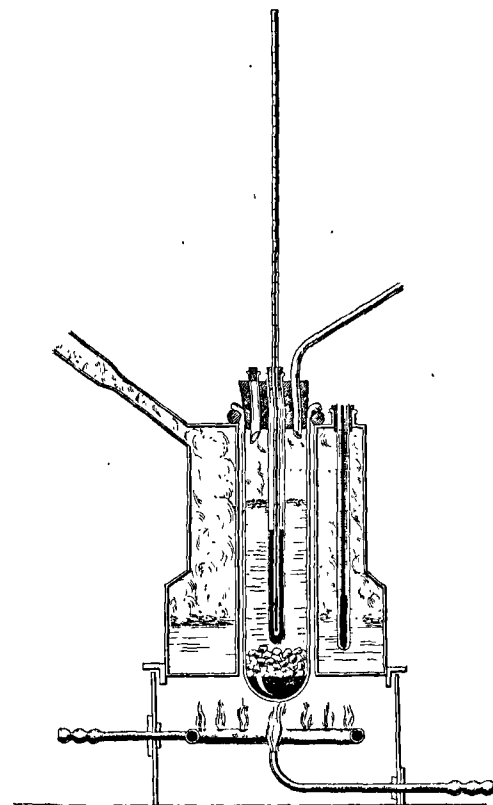


FIG. 30. — Ébullioscope de M. Raoult.

Voici un exemple emprunté à M. Raoult. Il s'agit de la détermination du poids de la molécule du perchlorate de sodium NaClO_4 dissous dans l'alcool. Le poids P de perchlorate dissous dans l'alcool a été de $8^{\text{gr}},038$, l'élévation ΔT du point d'ébullition a été $0^{\circ},76$. Comme pour les dissolutions faites avec l'alcool B est égal à 11,5, nous avons pour la grandeur moléculaire

$$M = 11,5 \times \frac{8^{\text{gr}},038}{0^{\circ},76} = 121,6$$

Le poids moléculaire véritable est de 122,5.

M. Raoult estime que la détermination du point d'ébullition donne une approximation de $\frac{1}{50}$, ce qui occasionne au maximum une erreur d'environ 2 p. 100.

Osmose, pression osmotique. — On sait que si l'on met une solution saline en contact avec de l'eau, en séparant les deux liquides par une membrane semi-perméable¹, la solution saline attire une certaine quantité d'eau, toujours la même pour une solution de concentration donnée. Cette force qui sollicite ainsi le passage de l'eau à travers la membrane s'appelle *force osmotique*. Elle peut être mesurée par une colonne de liquide qui représente alors *la pression osmotique*.

Or la pression osmotique est reliée aux poids moléculaires par une formule simple. En effet, si l'on prend dans une série de sels de même nature des poids de chacun d'eux, proportionnels à leur poids moléculaire et dissous dans *la même quantité de liquide*, la pression osmotique est la même.

L'observation vulgaire a montré qu'une plante coupée, abandonnée à elle-même perd peu à peu de sa rigidité, elle se fane; mais si l'on n'attend pas trop longtemps et si l'on met cette plante en contact avec de l'eau, elle reprend sa turgescence. Cette turgescence est due à la pression interne que développe le protoplasme sur la paroi de la cellule qui le contient. Le protoplasme est un sac à paroi élastique contenu au dedans de la cellule avec laquelle il n'a pas de point d'attache.

Lorsque la plante est soumise à la dessiccation, ce protoplasme perd son eau, se contracte comme l'indique la figure 32, et la plante se fane; la met-on, au contraire, en présence de l'eau, le protoplasme se gonfle, remplit toute la cellule qui devient rigide et la plante se redresse (fig. 31).

1. On désigne sous ce nom des membranes de quelque nature qu'elles soient, qui possèdent la propriété de ne laisser passer à travers leurs parois que l'eau pure. Pour concevoir une telle membrane, il suffit de considérer que la grandeur des pores de cette membrane est telle que, seules, les molécules occupant un volume suffisamment petit, puissent passer au travers. Tel est le cas de l'eau; les sels, au contraire, ayant des molécules dont le volume est plus considérable, ne peuvent plus la traverser.

Pourquoi le protoplasme a-t-il la propriété de se gonfler en présence de l'eau? C'est qu'il contient en dissolution un certain nombre de substances : sels, sucres, etc., qui ont une action attractive pour l'eau extérieure qui diffuse à travers l'enveloppe protoplasmique, paroi semi-perméable.

M. de Vries a montré que ce phénomène du gonflement du sac protoplasmique pouvait servir à mesurer la force d'attraction pour l'eau du suc cellulaire qu'il contient, c'est-à-dire son pouvoir osmotique. En effet, considérons une plante fanée; mettons-la dans l'eau pure; les solides en dissolution dans le suc protoplasmique attirent à travers la paroi de ce sac une

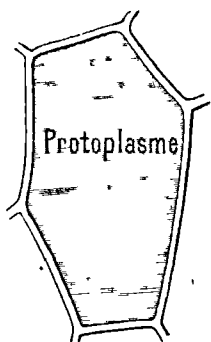


Fig. 31. — Cellule à protoplasme dilaté.

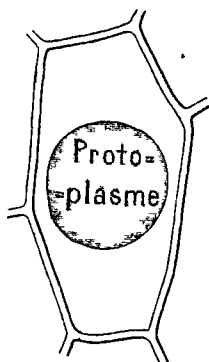


Fig. 32. — Cellule à protoplasme contracté.

certaine quantité de liquide et la plante reprend sa fraîcheur première, sa rigidité; au lieu de la mettre dans l'eau pure, plaçons-la dans de l'eau tenant en dissolution des quantités progressivement croissantes d'une substance saline, il arrivera un moment où

la plante ne se relèvera plus, ce sera le moment où la force d'attraction du suc protoplasmique pour l'eau de la solution saline, qui en est séparée par le sac protoplasmique, sera la même que celle de cette solution pour l'eau du suc protoplasmique. Il y aura alors équilibre, l'eau ne passera ni d'un côté ni de l'autre.

Si au lieu d'employer une plante entière nous opérons sur une coupe de la substance, c'est-à-dire sur un certain nombre de cellules isolées, nous nous rendrons parfaitement compte du phénomène. Faisons cette expérience sur les cellules du *tradescantia discolor* et en présence de cellules turgides ajoutons des solutions de nitrate de sodium de plus en plus concentrées; à un moment donné nous verrons le sac protoplasmique

se détacher des bords de la cellule et se contracter. C'est le moment précis où la solution de nitrate de potassium enlève de l'eau au suc protoplasmique, c'est-à-dire le moment où sa force osmotique est égale à celle de ce suc ou lui est légèrement supérieure.

En opérant avec soin, le microscope indique très nettement le moment précis où le phénomène a lieu. On voit en effet une partie des sacs protoplasmiques se détacher des parois tandis qu'une autre reste accolée. A ce moment, il y a à peu près équilibre, au point de vue osmotique, entre la solution saline et le suc du protoplasme; il y a, comme le dit M. de Vries, *isotonie*.

Si l'on remplace la solution de nitrate de sodium par des solutions d'autres sels de concentrations différentes en opérant dans les mêmes conditions, on peut avoir ainsi une série de *solutions isotoniques*, c'est-à-dire égales au point de vue osmotique.

Or, l'expérience montre que les solutions ainsi obtenues renferment des quantités de sels, proportionnelles à leurs poids moléculaires.

La propriété de ne laisser ainsi passer que l'eau à travers une membrane n'est pas l'apanage exclusif de la cellule vivante. M. Pfeffer, en effet, en déposant par précipitation du ferro-cyanure de cuivre dans un vase de pile poreux, a obtenu ainsi une paroi possédant, au point de vue osmotique, les propriétés du sac protoplasmique de la cellule vivante.

M. Pfeffer a fait un assez grand nombre d'expériences avec sa cellule et a pu mesurer au moyen d'un manomètre la valeur de cette pression.

M. Van 't Hoff a calculé que la valeur de la pression osmotique est la même que celle de la pression gazeuse, c'est-à-dire que si dans un volume V de gaz il y a n molécules et que la pression soit P , si nous prenons le même volume V de liquide renfermant le même nombre n de ces molécules, nous obtiendrons, pour la pression osmotique, la même valeur P que pour la pression gazeuse.

Au point de vue pratique, la détermination du pouvoir os-

motique ne paraît pas destinée en chimie organique à entrer dans le domaine courant de l'expérience, elle n'a été appliquée, en effet, jusqu'ici qu'aux solutions aqueuses et elle est d'une manipulation assez longue et assez délicate. Notons cependant combien sont intéressants ces faits qui conduisent à assimiler, d'une façon inattendue, les solutions aux corps gazeux.

Détermination du poids moléculaire par la tension superficielle des liquides. — Passons maintenant à la détermination des poids moléculaires par la tension superficielle.

La physique nous enseigne que lorsque l'on plonge un tube capillaire dans un liquide qui le mouille, il y a ascension de ce liquide dans le tube capillaire.

M. Ramsay a trouvé qu'il y avait une relation simple entre la tension superficielle du liquide et le poids moléculaire; cette relation est exprimée par la formule

$$M = \frac{k(t'-t)}{\gamma v^{\frac{2}{3}} - \gamma' v'^{\frac{2}{3}}}$$

où M est le poids moléculaire cherché; k une constante qui, déterminée par l'expérience, est égale à 2,12; v et v' les volumes spécifiques¹ aux températures t et t' ; t' et t les températures auxquelles on mesure γ et v , γ' et v' ; or, γ et γ' sont donnés par l'expérience, on les détermine au moyen de la formule

$$\gamma = \frac{1}{2} r g h \rho.$$

γ est la tension superficielle;

r est le rayon du tube;

h , la hauteur de la colonne liquide;

g , l'intensité de la pesanteur;

ρ , la densité du liquide.

MODE OPÉRATOIRE. — On mesure la hauteur de l'ascension du liquide dans un tube capillaire de rayon connu à deux températures différentes t et t' . On détermine la densité du

¹ 1. On désigne sous le nom de *volume spécifique* le volume occupé par 1 gramme de substance; c'est en somme l'inverse de la densité.

liquide à ces mêmes températures et on a ainsi les données suffisantes.

L'appareil se compose d'un tube capillaire *a* supporté par un flotteur B dans l'intérieur duquel est un faisceau de fil de clavecin. Le tube capillaire est ouvert à sa partie inférieure O (fig. 33) et à sa partie supérieure.

On introduit cet appareil dans un tube

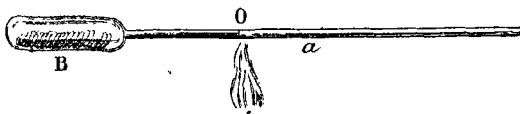


Fig. 33. — Percement d'un trou dans le tube capillaire rempli d'éther.

(fig. 34) que l'on étire à l'une de ses extrémités D qu'on laisse ouverte et terminé à l'autre extrémité par un tube de moindre diamètre C qui est fermé; ce tube contient le liquide sur lequel on opère. On fait le vide dans ce tube et on chasse l'air en chauffant le liquide s'il est volatil; on ferme alors l'appareil en D.

On dispose le tout dans un tube E (fig. 35) qui va faire l'office de chambre à température constante et qui est réuni, d'une part, avec un générateur à vapeur à température constante, d'autre part, avec un condensateur. Voici la marche de l'opération.

On chauffe le liquide en A; on se sert soit de sulfure de carbone, soit d'alcool absolu, corps dont les températures d'ébullition sont fixes et bien déterminées; une fois l'équilibre établi, on monte le tube capillaire de façon qu'il émerge du liquide et que celui-ci n'atteigne pas l'extrémité de la tige (fig. 35). Pour cela, au moyen d'un aimant assez puissant, on agit sur le fil de clavecin à travers le verre. On détermine, au moyen du cathétomètre, la différence de niveau existant entre le liquide extérieur et celui monté dans le tube



Fig. 34. — Réservoir contenant le liquide sur lequel on veut opérer.

capillaire. Connaissant la densité, on a ainsi les éléments voulus pour calculer la tension superficielle γ .

On recommence l'expérience à une température différente t' ; on a une nouvelle valeur de la tension superficielle γ' .

On introduit ces valeurs dans l'équation et on a M , c'est-à-dire le poids moléculaire.

En pratique, on ne mesure pas le rayon du tube, mais on opère avec un liquide dont on connaît la tension superficielle et aussi la densité à cette même température; on note l'ascension du liquide, et on peut de cette expérience tirer r .

$$r = \frac{2\gamma}{g h \rho}$$

On peut opérer au moyen de l'appareil ci-dessous dans un liquide bouillant à une température inférieure à la température ordinaire (fig. 36).

Cette méthode introduit une donnée absolument nouvelle dans la science; si, en effet, nous avons une notion précise du poids de la molécule chimique lorsque celle-ci est à l'état de vapeurs ou à l'état de dissolution, nous ne savons pas jusqu'ici si elle reste à l'état simple,

ou si elle s'associe lorsqu'elle passe à l'état liquide; la méthode de M. Ramsay comble heureusement cette lacune. Elle donne en général des poids moléculaires identiques à ceux qu'on détermine par les autres procédés, à condition toutefois que le corps ne renferme pas d'oxyhydre soit acide soit alcoolique.

C'est ainsi que l'acide sulfurique répond à l'état liquide,

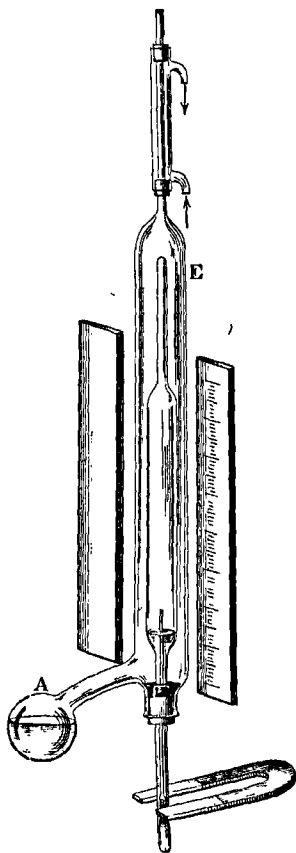


Fig. 35. — Appareil prêt à fonctionner.

entre la température ordinaire et 430° , à la formule
 $[\text{SO}^{\cdot}\text{H}^{\cdot}]^{23}$,

c'est-à-dire que la molécule liquide représente 23 molécules chimiques associées.

M. Guye a donné récemment une méthode de détermination des poids moléculaires au point critique, les résultats qu'il obtient pour les carbures conduisent à les considérer comme ayant à cet état le même poids moléculaire qu'à l'état gazeux (*Bull. Soc. chim.*, 13, p. 34).

Il reste pour compléter ces notions à trouver une méthode permettant de déterminer le degré d'association des molécules chimiques dans les molécules cristallines.

Celle-ci serait d'une importance capitale, car dans le cas où il n'y aurait pas association, la forme cristalline devrait correspondre à la symétrie de l'atome ou de la molécule et par suite en chimie organique à celle déduite de la notion du tétraèdre, et ce serait une nouvelle confirmation éclatante ou, au contraire, une infirmation de sa valeur.

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE PAR LES MÉTHODES CHIMIQUES

Il existe deux méthodes qui, sans être générales, sont souvent difficiles à appliquer et qui permettent d'obtenir chimiquement le poids moléculaire d'un corps défini ou l'un de ses multiples. L'une est une *méthode d'addition*, l'autre une *méthode de substitution*.

Méthode d'addition. — Soit une molécule de poids connu A; si nous la combinons au corps B dont nous cherchons le

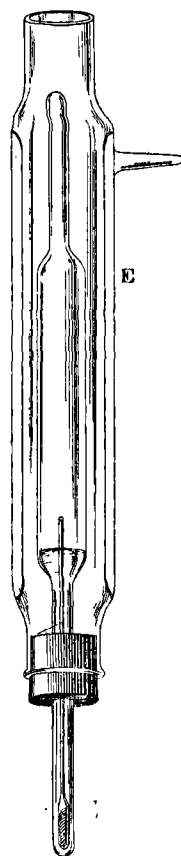


Fig. 36. — Appareil à double enveloppe vide d'air, pour empêcher le dépôt de la vapeur d'eau, permettant d'opérer à des températures inférieures à la température ambiante.

poids moléculaire, la combinaison la plus simple qui puisse se former est la combinaison A B. Or, comme nous connaissons le poids de A, en déterminant A B¹ et en retranchant A de ce poids connu, nous aurons B. Mais B n'est pas ainsi déterminé d'une manière absolue. En effet, une molécule de A peut se combiner à deux, trois molécules de B, sans que rien nous avertisse de cette combinaison; or, si nous avons une molécule telle que A soit combiné à 2 B, nous serions conduits à prendre pour le poids de la molécule 2 B qui serait alors le double de la molécule réelle.

Soit, par exemple, un corps basique, l'aniline, nous la combinons avec l'acide chlorhydrique dont le poids moléculaire est de 36,5.

Nous déterminons quelle est la quantité pondérale d'aniline qui est unie à 36,5 d'acide chlorhydrique. Ce poids représentera le poids de la molécule d'aniline.

Si le corps dont nous voulons déterminer le poids moléculaire est acide, nous le combinons avec une molécule d'une base dont nous connaissons le poids moléculaire; mais nous pourrions nous trouver soit en présence d'un sel acide, soit en présence d'un sel basique; par exemple, si l'on opérât avec l'acide acétique et l'oxyde de plomb, on pourrait obtenir pour la molécule d'acide acétique trois valeurs, car on connaît trois acétates de plomb différents par leur teneur en cet élément. Cette méthode ne pourra donc être regardée que comme un adjuvant des procédés physiques.

Méthode par substitution. — On peut encore obtenir la grandeur moléculaire d'un corps en effectuant le remplacement d'un des atomes de la molécule sur laquelle on opère par un atome de poids connu.

Soit, par exemple, le méthane, gaz auquel l'analyse donne pour rapports pondéraux

$$\begin{aligned} \text{C} &= 6 \text{ gr.} \\ \text{H} &= 2 \text{ gr.} \end{aligned}$$

1. Ce n'est pas A B en réalité que l'on pèse, mais l'on cherche analytiquement quelle est la proportion de l'élément connu entré dans la molécule dont on veut déterminer le poids moléculaire, ce qui détermine A B.

Ce corps peut être aussi bien $C = 12$ grammes et $H = 4$ grammes; en effet les rapports ne sont pas changés.

Si nous traitons ce corps dans des conditions voulues par le chlore, dont nous connaissons le poids atomique $35,5$, nous obtenons un corps qui, pour $35,5$ de chlore, renferme

$$C = 12, \quad H = 3.$$

Or nous verrons plus loin qu'il ne peut pas entrer moins d'un atome dans une molécule, la molécule doit donc renfermer au moins en poids 12 grammes de carbone, 3 grammes d'hydrogène et $35,5$ de chlore et le poids de sa molécule est au moins $50,5$, d'où l'on déduit que le poids de la molécule primitive est $CH = 16$.

Ce poids n'est pas non plus ici déterminé d'une façon absolue, car il a pu se faire que dans notre réaction il soit entré deux atomes de chlore dans la molécule, et alors le poids moléculaire trouvé, rapporté à un atome de chlore, serait moitié trop petit. En effet, dans le premier cas, nous avons MCl d'où nous déduisons M par rapport à $35,5$ de chlore; dans le second, nous avons MCl^2 , et si nous déduisons M par rapport à ces mêmes $35,5$ de chlore, nous n'obtenons que $\frac{M}{2}$, c'est-à-dire la moitié du poids moléculaire réel.

COMPARAISON EXPÉRIMENTALE DES DIVERSES MÉTHODES DE DÉTERMINATION DES POIDS MOLÉCULAIRES

Nous voyons que nous avons une série de méthodes basées sur des principes absolument différents, qui mènent, pour un corps donné, à l'obtention du même poids moléculaire.

Ces méthodes, au point de vue théorique, se prêtent un appui mutuel. Au point de vue expérimental, elles n'ont pas toutes la même valeur. La cryoscopie est, de beaucoup, la méthode la plus générale; elle est applicable chaque fois qu'un corps est soluble dans un dissolvant cristallisable, à condition, toutefois, qu'il ne forme pas avec lui de combinaison moléculaire. Cependant,

quand les corps sont très volatils, il y a intérêt à employer la méthode des densités de vapeur. Si la solubilité du corps dont on veut déterminer le poids moléculaire n'est pas suffisante pour permettre une bonne observation thermométrique, on emploiera la tonométrie.

La densité de vapeur doit être, comme facilité d'opération, reléguée au second plan, à moins qu'il ne s'agisse d'un corps trop volatil et qui pourrait occasionner quelques pertes dans la méthode cryoscopique; les autres méthodes physiques ne présentent qu'un intérêt théorique.

Les méthodes chimiques, infiniment plus longues, conduisent généralement à des corps nouveaux et sont un complément utile des déterminations physiques.

ATOME, POIDS ATOMIQUE

L'atome est la plus petite quantité d'un corps qui puisse entrer en réaction.

On détermine les poids atomiques au moyen des poids moléculaires en se basant sur les considérations suivantes.

Examinons toutes les molécules dans lesquelles entre l'élément dont nous voulons déterminer le poids atomique et cherchons quelle est la plus petite quantité pondérale de cet élément qui entre dans toutes ces combinaisons. Nous pouvons supposer que ce poids représente *la particule insécable, l'atome, la dernière limite de divisibilité de cet élément*, puisque jamais il n'entre dans une molécule un poids moindre que celui-là.

Proposons-nous donc, par exemple, de déterminer le poids atomique du chlore; nous rangeons dans un tableau tous les corps qui contiennent cet élément et nous cherchons quel est le plus grand commun diviseur des poids de cet élément qui entrent dans les diverses molécules.

COMPOSÉS CHLORÉS	POIDS de la MOLECULE.	POIDS DU CHLORRE dans la molécule.	POIDS des autres SUBSTANCES.
Acide chlorhydrique . . .	36,5	35,5	1
Acide hypochloreux . . .	52,5	35,5	17
Anhydride hypochloreux .	87	71	16
Chlorure ferreux	127	71	56
Chlorure ferrique	323	213	112
Chlorate de potassium . .	122,5	35,5	87
Acide chloracétique . . .	94,5	35,5	59
Acide dichloracétique . .	129,5	71	58
Acide trichloracétique . .	163,5	106,5	57
Chlorure d'éthyle ¹	64,5	35,5	29

1. Nous n'indiquons pas ici tous les composés du chlore, mais seulement quelques-uns, le résultat du reste ne varierait pas.

Le plus grand commun diviseur des poids de chlore entrés dans les diverses molécules est 35,5; ce plus grand commun diviseur est le poids de l'atome de chlore; c'est-à-dire la plus petite quantité de cet élément qui entre dans une molécule. Comme la plus petite quantité pondérale de chlore qui puisse entrer dans une molécule est 35^{gr},5; ce nombre est le poids atomique du chlore.

Nous trouverions, en opérant de même, que la plus petite quantité pondérale de carbone qui entre dans une molécule est égale à 12; donc le poids atomique du carbone est 12.

On aurait de même :

Pour l'hydrogène	1
— l'oxygène	16
— le soufre	32
— l'azote	14
— le brome	80
— l'iode	127

La détermination du poids atomique repose donc seulement sur celle du poids moléculaire.

Établissons maintenant que les poids atomiques ainsi déterminés sont en accord avec les lois chimiques et les lois physiques.

LOI DE DULONG ET PETIT. — Il existe une loi physique très importante qui a été formulée par Dulong et Petit et qui est la suivante.

Le produit de la chaleur spécifique d'un corps par son poids atomique est constant et égal à 6,6.

Si l'on mélange 1 kilogramme d'eau à 100° avec 1 kilogramme d'eau dont la température est 0°, on a 2 kilogrammes d'eau à 50°. Si on plonge dans 1 kilogramme d'eau à 0° 1 kilogramme de cuivre à 100°, la température finale sera beaucoup moindre; si nous remplaçons le cuivre par le fer, en opérant dans les mêmes conditions, nous aurons encore un troisième chiffre. Cela tient à ce que ces différents corps n'ont pas la même *capacité calorifique*, n'ont pas, en d'autres termes, la même *chaleur spécifique*.

On désigne, sous le nom de chaleur spécifique d'un corps, *la quantité de chaleur qu'il est nécessaire de donner à 1 kilogramme de ce corps pour élever sa température de 0° à 1°*. Cette quantité de chaleur, égale à celle qu'un kilogramme du même corps perd en abaissant sa température de 1° à 0°, est exprimée par le nombre de calories qu'il absorbe ou qu'il perd dans ces opérations.

On trouve, en multipliant cette chaleur spécifique par le poids atomique, le nombre constant 6,6,

$$\text{d'où } P = 6,66 \times C. \quad P \times 6,6$$

P représente le poids atomique et C la chaleur spécifique du corps mis en expérience.

Or la chaleur spécifique d'un corps se détermine facilement par des méthodes physiques; de là un moyen direct d'obtenir les poids atomiques.

Il se trouve que les nombres ainsi déterminés concordent avec ceux que nous avons obtenus en partant de la molécule.

La loi de Dulong et Petit mise sous une autre forme présente un grand intérêt; elle conduit, en effet, à cette notion que tous les atomes des différents corps ont la même capacité calorifique; c'est-à-dire que pour élever de 1° la température d'un

atome de quelque nature qu'il soit, il faut lui donner une même quantité de chaleur, un même nombre de calories.

Cette loi présente quelques écarts, tel est le cas du carbone dont la chaleur spécifique varie avec la température de façon à se rapprocher de plus en plus, à mesure que celle-ci s'élève, du chiffre théorique.

On peut concevoir cet écart en considérant que le carbone diamant n'est pas un corps simple; il nous représente une molécule condensée, résultant de l'union du carbone avec lui-même. Il suffit, en effet, de remarquer que le graphite, dont la condensation est moins grande que celle du diamant, donne par oxydation dans des conditions déterminées non de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone, comme cela devrait avoir lieu si la molécule était simple, mais des corps dont la molécule riche en carbone en renferme plusieurs atomes soudés les uns aux autres.

On peut encore ajouter, pour justifier la généralisation de la loi de Dulong et Petit, que l'on ne détermine que des chaleurs spécifiques relatives; pour obtenir des chiffres comparables, il faudrait opérer sur des corps dans un état comparable, c'est-à-dire à des températures qui soient également éloignées de leurs points d'ébullition, par exemple.

Les poids atomiques ainsi obtenus sont d'accord avec la loi de Faraday sur les décompositions électrolytiques combinée avec la notion de valence que nous développerons plus loin.

Si l'on fait passer un même courant électrique dans des solutions métalliques contenues dans une série de vases, les quantités de métal qui se déposent au pôle négatif sont pour des métaux de même valence¹ proportionnelles à leurs poids atomiques.

Si, par exemple, nous faisons passer un courant électrique successivement dans des solutions de chlorure de sodium et de chlorure de magnésium, il y aura décomposition de deux molécules du premier pour une du second, le sodium est, en effet, univalent, et son chlorure a pour formule NaCl; le magné-

1. On désigne sous le nom de valence la capacité de combinaison avec l'hydrogène ou rapportée à l'hydrogène, élément choisi comme unité.*

sium est au contraire bivalent, et son chlorure s'écrira MgCl_2 .

Nous pourrions montrer de même que les poids atomiques cadrent avec les lois de l'isomorphisme, mais ce serait sortir un peu de notre sujet.

ÉTABLISSEMENT DE LA FORMULE D'UN CORPS

Connaissant la proportion relative des éléments qui entrent dans la composition d'un corps, le poids de sa molécule et les poids atomiques des éléments, on peut établir sa formule brute.

Supposons que nous ayons trouvé à l'analyse d'un corps renfermant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène les chiffres suivants ou des chiffres voisins :

$$\begin{array}{r} \text{C} = 40,00 \text{ p. } 100 \\ \text{H} = 6,66 \text{ —} \\ \text{Oxygène par différence} \quad \text{O} = 53,33 \text{ —} \\ \hline 99,99 \end{array}$$

et que le poids de sa molécule soit de 60.

Nous divisons les poids de carbone, d'hydrogène et d'oxygène par leur poids atomique; nous transformons ainsi la valeur centésimale en valeur centésimale atomique.

$$\text{Nous avons } \text{C} = \frac{40}{12} = 3,33,$$

12 étant le poids atomique du carbone;

$$\text{H} = \frac{6,66}{1} = 6,66,$$

1 étant le poids atomique de l'hydrogène;

$$\text{O} = \frac{53,33}{16} = 3,33,$$

16 étant le poids atomique de l'oxygène, ce qui fait que la formule centésimale est de $\text{C}^{3,33} \text{H}^{6,66} \text{O}^{3,33}$.

Or le poids moléculaire étant de 60, et ceci représentant la composition centésimale, il suffit de rapporter le tout au poids

moléculaire 60, c'est-à-dire de multiplier par 60 et de diviser par 100, ce qui fait

$$C^{3.33} \times \frac{60}{100} H^{6.66} \times \frac{60}{100} O^{3.33} \times \frac{60}{100}$$

chiffres qui donnent $C^{1.998}$, $H^{3.998}$, $O^{1.998}$, ou en chiffres ronds,



Les chiffres que l'on obtient dans l'analyse ne cadrent généralement pas d'une façon aussi exacte que ceux-ci qui sont théoriques; aussi, une fois le calcul effectué, les arrondit-on et calcule-t-on de nouveau la teneur pour 100 en chacun des éléments. On compare alors ces chiffres théoriques avec les chiffres obtenus. Si l'écart était incompatible avec la formule théorique, c'est-à-dire que s'il résultait de cette détermination l'impossibilité de trouver pour les divers atomes contenus dans la molécule une mesure commune cadrant avec la grandeur moléculaire trouvée, on devrait en conclure ou bien que l'analyse n'a pas été correcte, ou bien que le corps n'était pas pur.

La formule ainsi établie, c'est-à-dire la formule atomique d'un corps, indique :

1° Les rapports pondéraux des divers éléments constituant le corps.

2° Elle représente deux volumes de vapeur du corps considéré, puisque son poids moléculaire a été établi ou concorde avec H^2 , qui représente deux volumes.

3° Elle donne la composition des corps en volume, et leur condensation, le poids moléculaire des éléments étant le double de leur poids atomique¹ et la formule étant ramenée à deux volumes; l'eau, par exemple, a pour formule H^2O ; nous avons H^2 , une molécule qui fait deux volumes combinés avec un atome d'O qui représente un volume pour donner deux volumes de vapeur d'eau.

Soit encore AzH^3 , nous avons :

$Az =$ un volume,

$H^3 =$ trois volumes,

condensés en deux volumes.

1. Excepté pour les éléments ne renfermant qu'un atome dans leur molécule, comme le mercure, par exemple, dont le poids moléculaire coïncide avec le poids atomique.

Soit encore le chlorure d'éthylène $C^2H^4Cl^2$, résultant de l'union du chlore avec l'éthylène, nous avons :

$$\begin{aligned} C^2H^4 &= \text{deux volumes,} \\ Cl^2 &= \text{deux volumes,} \end{aligned}$$

ce qui fait quatre volumes qui se sont condensés en deux.

Ainsi donc la formule atomique indique le nombre de volumes gazeux entrés dans la molécule d'un corps et elle indique encore leur condensation¹.

4° Elle permet de déduire immédiatement la densité théorique de cette vapeur, puisque la somme des poids des atomes qui entrent dans la molécule donne le poids de la molécule et que celle-ci est rapportée à deux volumes d'hydrogène; d'où l'on tire la densité $D = \frac{M}{28,76}$, 28,76 étant le rapport de la densité de l'hydrogène à celle de l'air.

Soit, par exemple, l'azote et le chlore, dont la molécule est Az^2 et Cl^2 , nous avons pour l'azote, dont le poids atomique est 14, $D = \frac{28}{28,76} = 0,97$, pour le chlore, dont le poids atomique est 35,5, $D = \frac{71}{28,76} = 2,45$; soit encore le corps $C^2H^4Cl^2$, nous avons pour poids de la molécule :

$$\begin{array}{r} C^2 = 24 \\ H^4 = 4 \\ Cl^2 = 71 \\ \hline 99 \\ \text{Sa densité sera } \frac{99}{28,76} = 3,4. \end{array}$$

Faisons maintenant un court parallèle entre les poids atomiques, les formules moléculaires ainsi établies et les équivalents.

1. Il pourrait y avoir ici une contradiction apparente avec certains éléments comme le phosphore, l'arsenic, qui, même aux températures élevées de nos fourneaux, présentent des molécules associées, en général deux molécules réunies en une seule. Il suffira de retenir cette exception et de savoir qu'en réalité ces molécules ne sont pas encore à l'état de *molécules chimiques*, c'est-à-dire de molécules simples.

ÉQUIVALENTS

La notion des équivalents est basée essentiellement sur des rapports pondéraux. Pour déterminer l'équivalent d'un corps, on cherche quelle est la quantité pondérale de ce corps qui s'unit ou est susceptible de s'unir à un poids déterminé d'un autre corps pris pour unité; on a pris pour unité 1 gramme d'hydrogène.

Dès lors *l'équivalent d'un corps est la quantité pondérale de ce corps qui s'unit à 1 gramme d'hydrogène.*

On trouve ainsi que

1 gramme d'hydrogène s'unit avec 8 grammes d'oxygène;
1 gramme d'hydrogène s'unit avec 16 grammes de soufre
et 35^{sr},5 de chlore.

Ce qui donne pour les équivalents de l'oxygène, du soufre et du chlore, 8, 16, 35,5.

Cette notion paraît simple mais ne l'est pas en réalité. Il arrive en effet très fréquemment qu'un élément donne plusieurs combinaisons avec l'hydrogène, tel est le cas de l'oxygène, du soufre, de l'azote; ce dernier, par exemple, donne trois dérivés: l'un, l'ammoniac, pour 1 gramme d'hydrogène renferme 4^{sr},66 d'azote; l'autre, l'hydrazine, 7 grammes; le troisième, l'azimide, 12 grammes.

Lequel de ces nombres faut-il choisir¹? on devrait prendre évidemment le plus grand commun diviseur de façon à pouvoir trouver un nombre entier d'équivalent dans leur formule, mais on ne procède pas de la sorte, et l'on a pris pour l'azote l'équivalent égal à 14.

La notion fondamentale qui est la base des équivalents ne se trouve pas respectée.

Pour les corps qui ne s'unissent pas à l'hydrogène, on se sert de la loi des équivalents (Richter ou Wenzel).

1. Il est bon de remarquer *a priori* que dès l'instant où deux corps peuvent se combiner en plusieurs proportions, la notion d'équivalence disparaît puisque c'est une notion pondérale et que celle-ci n'est pas respectée par le fait, de l'union possible en poids différents de deux éléments.

Deux corps qui sont équivalents devant un troisième sont équivalents entre eux. Si 8 grammes d'oxygène se combinent avec 1 gramme d'hydrogène, le poids de l'élément qui se combinerait avec 8 grammes d'oxygène se combinerait, s'il y avait possibilité, avec 1 gramme d'hydrogène et, par conséquent, représente son équivalent. On peut donc employer, comme unité d'équivalent, 8 grammes d'oxygène.

Ici on trouve la même difficulté qui s'est déjà présentée pour les combinaisons hydrogénées, en ce sens qu'il y a très fréquemment combinaison en proportions diverses de l'oxygène avec l'élément dont on veut déterminer l'équivalent. Ainsi le fer donne plusieurs oxydes constituant des espèces chimiques distinctes : le protoxyde, le sesquioxyde, l'oxyde salin, qui, ramenés à 8 grammes d'oxygène, donnent des poids de fer différents.

Il faut choisir entre ces différentes combinaisons; quelle est celle que nous allons prendre, car nous ne pouvons attribuer au fer plusieurs équivalents, sans quoi la notion même de l'équivalence serait détruite?

On a cru trancher la difficulté en décidant que *l'équivalent des corps simples serait le poids de ces corps qui se combine avec 8 grammes d'oxygène pour donner un protoxyde.*

On a désigné sous le nom de protoxyde le premier degré d'oxydation, c'est-à-dire celui qui correspond à la combinaison renfermant pondéralement le moins d'oxygène ou le plus de métal si l'on veut; mais on a abandonné cette définition¹ et on se sert, pour définir le protoxyde, d'une règle posée par Berzélius et qui envisage, dans les sels, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base.

Si nous considérons les divers sels fournis par les acides, nous désignerons sous le nom de sels de protoxydes ceux qui renferment dans les carbonates pour 8 grammes d'oxygène à la base 16 grammes d'oxygène à l'acide. De même nous prendrons pour sels de protoxydes ceux qui pour 8 grammes d'oxygène à la

1. On a en effet, après la création du mot *protoxyde*, trouvé des combinaisons qui renfermaient plus de métal que lui, et on a été ainsi conduit à les nommer des *sous-oxydes*.

base renferment dans les sulfates 24 grammes d'oxygène et dans les azotates 40 grammes d'oxygène à l'acide.

Nous aurons alors pour équivalents de ces métaux les poids qui, dans les sels ainsi constitués, seront combinés avec 8 grammes d'oxygène. Cette façon de faire a obligé de créer la classe des sous-oxydes, car le cuivre, le plomb possèdent des oxydes qui renferment plus de métal que le protoxyde tel que nous venons de le définir; et de plus la règle de Berzélius n'est pas générale. Prenons, en effet, un sel bien défini, l'azotate mercurieux; il renferme, pour 8 grammes d'oxygène à la base, 40 grammes d'oxygène à l'acide, et le poids de mercure qui est combiné avec ces 8 grammes d'oxygène est de 200; 200 représenterait donc l'équivalent du mercure. Ce n'est cependant pas là le chiffre adopté. On a pris 100 pour équivalent du mercure et cela en se basant sur la loi de Dulong et Petit, qui a été du reste appliquée à faux. On a pris en effet comme constante 3,33 dans la formule; or si on adoptait ce chiffre, on serait conduit à donner, d'après cette même loi, au sodium, au potassium et à l'iode un équivalent moitié moindre que ceux qu'ils possèdent.

Les équivalents qui ne respectent pas la notion pondérale conduisent, au point de vue des combinaisons gazeuses, à des remarques du même ordre.

Prenons par exemple les combinaisons oxygénées de l'azote. Le protoxyde a pour formule en équivalent AzO et le bioxyde pour formule AzO^2 , les deux formules ainsi établies ne sont pas équivalentes; au point de vue gazeux, prenons, en effet, 1 litre de protoxyde d'azote AzO et 1 litre de bioxyde d'azote AzO^2 ; en comparant les deux formules nous n'hésiterons pas à dire que le litre de bioxyde d'azote renferme plus d'oxygène que le litre de protoxyde, le premier renfermant en effet deux équivalents d'oxygène, le second n'en renfermant qu'un. Il n'en est rien cependant; ces deux gaz renferment, sous le même volume, le même poids d'oxygène, et si l'erreur peut se produire, c'est que le protoxyde d'azote correspond, dans la formule équivalente, à un volume, tandis que le bioxyde d'azote correspond à deux volumes. La notation atomique, au contraire, les considérant sous le même volume, les représente par Az^2O et

AzO, qui montrent très bien que ces composés renferment la même quantité d'oxygène.

Nous voyons donc que la notion d'équivalent doit être écartée de la science parce qu'elle n'est d'accord avec aucune des lois physiques.

Les poids atomiques, au contraire, sont d'accord avec la loi de Dulong et Petit, avec la loi de Faraday et avec celle de l'isomorphisme.

NOMBRE D'ATOMES DANS UNE MOLECULE

Connaissant le poids d'une molécule et les poids des atomes qui y entrent, on a par cela même le nombre des atomes qui y sont contenus. C'est du reste ce qu'exprime la formule atomique H^2O indiquant que l'eau renferme deux atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène. L'ammoniaque AzH^3 renferme trois atomes d'hydrogène et un atome d'azote.

On peut, de même, savoir le nombre d'atomes existant dans une molécule de corps simple; en règle générale, ce nombre est de deux; ainsi la molécule d'oxygène renferme deux atomes, celle du chlore en renferme deux. Or, une molécule est rapportée à deux volumes; si celle-ci renferme deux atomes, l'atome est rapporté à un volume, c'est ce qui explique pourquoi l'on prend parfois un volume pour l'atome et que l'on dit que l'atome occupe un volume.

Mais cela n'est pas tout à fait général; le mercure, par exemple, a un poids moléculaire et un poids atomique qui sont tous deux égaux à 200; ici l'atome occupe donc deux volumes; de plus, des corps comme le soufre n'atteignent que difficilement, à l'état gazeux, la liberté parfaite de leurs molécules; c'est ainsi que, suivant les températures, la molécule gazeuse du soufre renferme six, quatre ou deux atomes; les molécules chimiques ne prennent leur liberté complète qu'à très haute température, gardant un état *d'association* à plus basse température. Les molécules de phosphore et d'arsenic ne prennent point, aux températures auxquelles nous pouvons déterminer leur densité de

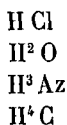
vapeur, leur essor complet, et elles restent toujours associées et composées de deux molécules, de sorte que leurs *molécules gazeuses* renferment quatre atomes.

Or, sous un volume, elles renferment autant de *molécules chimiques* que les vapeurs parfaites sous deux volumes. On désigne ce fait en disant que leur poids moléculaire est représenté par un volume de vapeur. Et cela se conçoit puisque chaque molécule gazeuse étant composée de deux molécules chimiques, un seul volume de vapeur pèsera autant que deux volumes de vapeur de molécules chimiques, les seules que l'on considère dans la détermination de la grandeur moléculaire.

Connaissant la formule brute du corps que nous avons isolé à l'état de pureté, il nous reste à déterminer sa fonction, c'est-à-dire le rôle qu'il joue en chimie organique; mais il est nécessaire pour cela de savoir ce que c'est que la valence ou valeur de combinaison et de connaître les lois de l'enchaînement du carbone et sa quadrivalence.

VALENCE OU VALEUR DE COMBINAISON

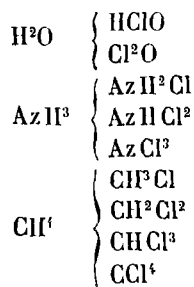
Lorsque l'on considère les divers éléments et qu'on envisage leurs combinaisons, on voit qu'un atome d'hydrogène est uni à un atome de chlore dans l'acide chlorhydrique, que deux atomes d'hydrogène sont unis à un atome d'oxygène dans l'eau, que trois atomes d'hydrogène sont unis à un atome d'azote dans l'ammoniac, que quatre atomes d'hydrogène sont unis à un atome de carbone dans le méthane, ce que, du reste, expriment les formules



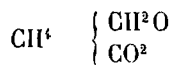
Nous voyons donc successivement des atomes différents se combiner avec 1, 2, 3, 4 atomes d'hydrogène.

Si nous considérons la faculté de se combiner avec un atome

d'hydrogène comme étant *une valeur de combinaison*, l'unité de combinaison, si l'on veut, nous voyons que le chlore est univalent, l'oxygène bivalent, l'azote trivalent, le carbone quadrivalent vis-à-vis de l'hydrogène; mais si cette notion de valence est juste, elle doit se poursuivre dans les autres combinaisons, c'est-à-dire qu'un atome de chlore univalent doit pouvoir remplacer l'hydrogène dans les autres combinaisons et que nous devons pouvoir obtenir, à moins de raison d'instabilité particulière, les corps suivants dans lesquels nous introduisons le chlore considéré comme univalent :



Hormis les composés de l'azote où l'instabilité des produits formés ne permet pas d'être très affirmatif, tous ces composés existent. De même, nous pourrions prendre l'oxygène qui se combine avec deux atomes d'hydrogène et l'introduire dans la molécule du méthane; il remplacerait alors, d'un seul coup, deux atomes d'hydrogène puisqu'il est bivalent; nous aurions ainsi avec



Ces deux corps existent.

Ainsi donc, on désigne sous le nom de *valence* la capacité de combinaison rapportée à l'hydrogène.

Un atome univalent est un atome qui se combine avec un atome d'hydrogène ou qui est capable de tenir sa place dans une combinaison.

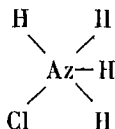
Un atome bivalent est un atome qui peut se combiner avec deux atomes d'hydrogène ou tenir la place de ces deux atomes dans une combinaison, de même l'azote trivalent pourrait rem-

placer trois atomes d'hydrogène dans le méthane et donner $\text{H}-\text{C}\equiv\text{Az}$; pour indiquer ces valeurs de combinaison, on met entre les atomes autant de tirets qu'il y a de valences échangées,

ainsi $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \text{C}=\text{O}$ veut dire que le carbone échange deux valences avec l'oxygène et deux fois une valence avec l'hydrogène; $\text{H}-\text{C}\equiv\text{Az}$ veut dire que le carbone échange trois valences avec l'azote et une avec l'hydrogène.

La valence n'a pas une valeur absolue, car elle dépend non seulement des atomes mis en présence, mais encore des conditions dans lesquelles s'effectue la combinaison; l'azote est ainsi tour à tour bi, tri, quadri ou quintivalent.

Dans l'oxyde azotique $\text{Az}=\text{O}$, il est bivalent, il est en effet combiné avec un atome d'oxygène bivalent; dans l'ammoniaque $\text{Az}\equiv\text{H}^3$, il est trivalent, étant combiné à trois atomes d'hydrogène univalents; dans le chlorure d'ammonium,



il est quintivalent, saturant cinq valences: quatre appartenant à l'hydrogène et la cinquième au chlore; de même dans l'oxyde de carbone $\text{C}=\text{O}$, le carbone est bivalent.

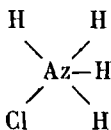
La valence n'est donc pas absolue; cependant si nous considérons dans l'azote les cas où cet élément n'est pas quintivalent, nous pourrons toujours, par simple addition, ramener l'azote à sa capacité maxima de combinaison, à être, en un mot, quintivalent. Ainsi $\text{Az}=\text{O}$ mis en présence d'oxygène donnera d'abord $\text{O}=\text{Az}=\text{O}$, qui, mis en présence de l'eau, donnera de l'acide azoteux et de l'acide azotique; de même l'ammoniaque dans laquelle l'azote est trivalent, mise en présence d'acide chlorhydrique, donnera du chlorure d'ammonium dans lequel l'azote est quintivalent.

La raison de la possibilité de ces combinaisons réside dans leur stabilité même; mais on doit les envisager comme n'étant

pas saturées, comme n'ayant pas-toutes leurs valences satisfaites.

La valence ou capacité de combinaison dépend, dans une certaine mesure, de la nature des atomes qui sont en présence.

Prenons comme exemple l'azote: celui-ci, pratiquement, ne peut pas donner de combinaisons plus hydrogénées que AzH^3 , l'hydrogène ne peut plus se fixer sur cet azote qui a encore cependant deux capacités de combinaison puisque, mis en présence d'acide chlorhydrique, il s'y combine avec énergie en devenant quintivalent et en formant



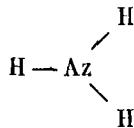
La raison de cette valence relative est l'instabilité des combinaisons qui auraient permis d'atteindre la saturation.

RESTES, RÉSIDUS OU RADICAUX

Si à la molécule de l'eau $H - O - H$ nous enlevons, par la pensée, un atome d'hydrogène, le reste de la molécule $- O - H$ qui était combiné à un atome d'hydrogène équivaut à cet atome d'hydrogène et possède une capacité de combinaison, une valence libre. Le reste de la molécule $- O - H$ est univalent; on le désigne sous le nom d'*oxyhydrile*; c'est un *résidu* ou un *radical*.

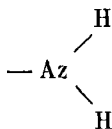
Ce reste $- O - H$ n'étant pas saturé, n'existe pas à l'état de liberté. Quand on essaie de le mettre en liberté, il double sa molécule et devient $H - O - O - H$, qui n'est autre que le bioxyhydrile connu sous le nom d'*eau oxygénée*.

Si nous enlevons de même à l'ammoniaque



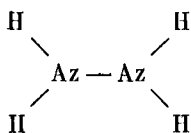
un atome d'hydrogène, le reste AzH^2 qui était combiné à un

atome d'hydrogène a une capacité de combinaison libre, et ce reste



univalent s'appelle *amidogène*; on le nomme ainsi parce qu'il engendre les amines et les amides.

Il ne peut pas exister à l'état de liberté: ayant une valence à satisfaire, il double sa molécule quand on veut l'isoler et donne

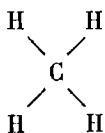


c'est le *biamidogène*, désigné sous le nom d'*hydrazine*.

A l'ammoniaque AzH^3 , nous pouvons enlever deux atomes d'hydrogène, nous avons alors un reste $\text{HAz} =$ qui a deux capacités de saturation libres, puisqu'il a perdu deux atomes d'hydrogène. On désigne ce résidu sous le nom d'*imidogène*; il ne peut pas exister à l'état de liberté, et doublerait sa molécule en donnant $\text{H} - \text{Az} = \text{Az} - \text{H}$; on n'a pas isolé le *bi-imidogène*, mais on connaît une infinité de ses dérivés qui sont les dérivés azoïques et qui résultent du remplacement des deux atomes d'hydrogène par deux résidus univalents de molécules carbonées.

Nous pourrions enfin enlever à AzH^3 ses trois atomes d'hydrogène; nous avons alors un reste $\text{Az} \equiv$ trivalent. Lui aussi n'existe pas à l'état libre; l'azote gazeux possède en effet des molécules qui renferment $\text{Az} \equiv \text{Az}$, c'est-à-dire que deux atomes d'azote échangent entre eux leur trois capacités de saturation.

Voyons maintenant les résidus du méthane; si au méthane



nous enlevons, par la pensée, un atome d'hydrogène, nous

avons un reste CII^{\cdot} qui est univalent. Ce reste est désigné sous le nom de *méthyle*; il ne peut pas exister libre et double sa molécule quand on essaie de la mettre en liberté; il devient alors le *biméthyle* ou *éthane*. Nous pouvons de même enlever au méthane successivement deux, trois, quatre atomes d'hydrogène, nous aurons des restes bi, tri, quadrivalents. Aucun d'eux n'existera à l'état de liberté; ils doubleront leurs formules lorsqu'on essaiera de les préparer :

Le reste $\text{CH}^2 =$	est désigné	sous le nom	de	<i>méthylène</i> ;
Le reste $\text{CH} \equiv$	—	—	—	<i>méthényle</i> ;
Le reste $\text{C} \equiv$	—	—	—	<i>méthine</i> .

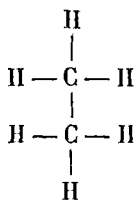
Ce dernier est le carbone.

La création de ces radicaux fictifs est surtout commode pour l'exposition des faits, car ce sont eux que l'on introduit, comme si leur existence était réelle, dans les diverses réactions par substitution.

ACCUMULATION DU CARBONE DANS LES COMBINAISONS ORGANIQUES

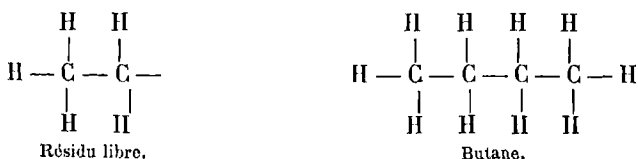
Nous pouvons facilement comprendre, au moyen de cette notion de valence, comment le carbone peut s'accumuler dans une molécule.

Nous avons vu plus haut que lorsqu'on essayait de mettre en liberté le méthyle, celui-ci doublait sa molécule et donnait le biméthyle



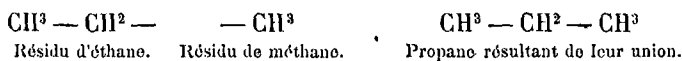
Si nous enlevons par la pensée à ce biméthyle un atome d'hydrogène, nous aurons un résidu qui sera univalent puisqu'il a perdu un atome d'hydrogène univalent et a acquis, par ce

fait, une capacité de saturation. Or ce résidu doublera sa molécule et donnera le *butane* :

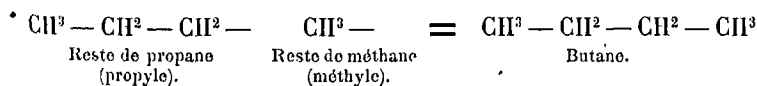


Nous pouvons répéter ce même raisonnement sur le butane, et nous aurions, ainsi un corps qui aurait huit atomes de carbone; on peut, enfin, l'appliquer à ce dernier corps, et ainsi de suite; la chaîne s'allongerait à l'infini.

Mais ce n'est pas tout; envisageons le résidu du méthane $\text{CH}^3 -$, il est univalent; le résidu de l'éthane $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 -$ l'est également, et ces deux résidus peuvent échanger leur capacité de saturation; nous avons alors :



Si nous enlevons à ce propane un atome d'hydrogène, nous avons un reste univalent et nous pouvons le combiner avec un reste de méthane univalent, nous avons alors le méthylpropane ou butane que nous avons déjà mentionné tout à l'heure :

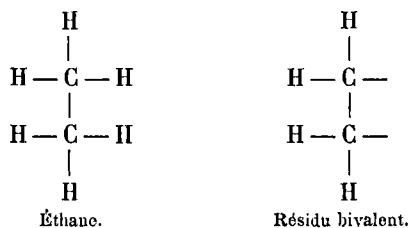


Nous concevons maintenant, comment le carbone peut s'accumuler, atome par atome, dans une même molécule, et cette accumulation est basée théoriquement sur la notion de saturation et de capacité de saturation, et sur la stabilité des composés formés.

Saturation du carbone par lui-même. — Le carbone possède la propriété de pouvoir saturer une de ses valences par la valence d'un atome de carbone voisin ou éloigné provenant de la même molécule.

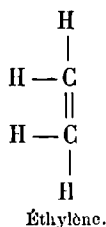
Prenons le biméthyle, l'éthane comme on l'appelle, enlevons

simultanément aux deux atomes de carbone un atome d'hydrogène, nous aurons un résidu qui sera bivalent :

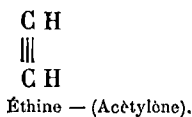


Or ce résidu pourra exister à l'état de liberté, ce qui s'explique parce que chacun des deux atomes de carbone sature sa valence par celle de l'atome de carbone voisin. Cela n'a rien qui doive nous surprendre; nous savons, en effet, que les molécules des gaz sont formées de deux atomes qui doivent être réunis par leurs capacités de saturation; tel est, par exemple, l'azote $\text{Az} \equiv \text{Az}$.

Pour exprimer ce fait que deux atomes de carbone échan- gent entre eux deux valences, on sépare ces deux atomes par deux tirets :



On peut encore enlever simultanément à cet éthylène un atome d'hydrogène aux deux atomes de carbone; chacun de ces derniers satisfera de même sa capacité de saturation par celle du carbone voisin, et l'on aura, en désignant cet échange par un nouveau tiret :



Si l'on allait plus loin, on obtiendrait le carbone $\text{C} \equiv \text{C}$.

QUADRIVALENCE DU CARBONE

Le carbone fonctionne en chimie organique comme quadrivalent, c'est-à-dire comme ayant quatre capacités de saturation. Cela ne paraît pas évident *a priori*, et il est nécessaire de le démontrer.

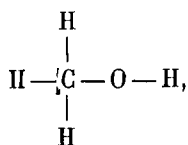
Prenons les combinaisons qui ne renferment qu'un seul atome de carbone : nous avons ;



Si l'on compte comme valeur de combinaison la capacité de saturation des atomes qui sont combinés au carbone, on voit qu'elle varie de quatre à huit.

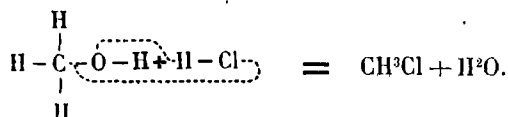
Dans CII^4 , CHCl^3 , CO^2 , CH^2O , CCl^4 , le carbone est manifestement quadrivalent ; il n'en est plus de même dans CII^4O , CII^4O^2 et CII^6Az .

Considérons CH^4O ; en tenant compte de la valeur de combinaison de chacun des atomes, le carbone apparaît comme sexivalent ; il n'en est rien cependant. Supposons, en effet, le problème résolu, et soit la formule développée ci-dessous qui répond bien à CH^4O :

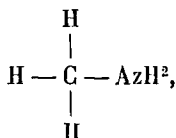


nous concevons très bien son existence ; il suffit, en effet, de se rappeler que le reste de l'eau, l'oxydriyle, est univalent, c'est-à-dire possède une capacité de saturation égale à un, et que le méthyle en possède également une, ces deux restes peuvent donc s'unir pour donner une molécule où toutes les valences sont saturées ; c'est ce que montre la formule ci-dessus. Mais s'il en est bien ainsi dans le corps CH^4O , l'oxydriyle n'étant attaché que par une seule valence au carbone, doit pouvoir être remplacé par un reste univalent. Effectuons cette réaction ; mettons dans des conditions déterminées ce corps en

présence d'acide chlorhydrique; il va se former de l'eau et nous allons obtenir le corps CH^3Cl , l'hydrogène de l'acide chlorhydrique s'est combiné à l'oxydyle pour donner de l'eau, et le chlore univalent a pris la place de l'oxydyle, montrant bien que celui-ci n'était attaché que par une valence au carbone :



Nous pourrions, par une méthode analogue, montrer que le corps CH^3Az répond à la formule



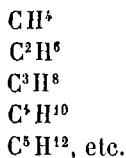
où un atome d'hydrogène univalent est remplacé par un reste de molécule ammoniaque, un amidogène : AzH^2 — univalent.

Ainsi donc, dans les corps qui ne renferment qu'un atome de carbone, celui-ci fonctionne comme quadrivalent.

Montrons qu'il en est de même pour tous les corps, et, pour cela, adressons-nous d'abord aux *carbures d'hydrogène*.

On désigne sous ce nom les corps qui ne renferment dans leur molécule que du carbone et de l'hydrogène.

Dressons la liste de ceux qui renferment le plus d'hydrogène; leur analyse et leurs poids moléculaires leur assignent les formules suivantes :



Si, dans les carbures saturés d'hydrogène, le carbone avait ses quatre capacités de saturation combinées à l'hydrogène, un carbure renfermant n atomes de carbone aurait $n \cdot 4\text{H}$ atomes d'hydrogène, ce que l'on peut représenter par



Mais deux atomes de carbone, pour se combiner entre eux, perdent deux valences qui ne pourront plus être combinées à l'hydrogène. Trois atomes de carbone perdent quatre valences, quatre atomes perdent six valences, et n atomes perdent

$$(2n - 2) \text{ valences.}$$

Il faut donc retrancher du chiffre total d'hydrogène ce nombre de valences : nous avons alors $C^n H^{4n - (2n - 2)}$, ou, en effectuant la soustraction : $C^n H^{2n + 2}$. Ainsi les carbures qui renfermeront le plus d'hydrogène répondront à cette formule; il est aisé de voir qu'il en est ainsi dans la liste que nous avons dressée. Prenons en effet le quatrième terme, nous avons le chiffre de carbone n égal à quatre. En appliquant la formule $C^n H^{2n + 2}$, nous avons pour le carbure pouvant renfermer le plus d'hydrogène $C^4 H^{10}$, c'est précisément la formule du quatrième terme, ce carbure $C^4 H^{10}$ est saturé d'hydrogène.

Nous concevons facilement qu'en y remplaçant les atomes d'hydrogène par des résidus possédant la même valeur, on puisse obtenir des corps qui, au premier abord, feront apparaître le carbone comme n'étant pas quadrivalent. Mais nous pourrions démontrer, comme nous l'avons fait tout à l'heure, que cette apparence est fautive, et nous pouvons conclure que le carbone en chimie organique se comporte toujours comme quadrivalent¹.

FONCTION CHIMIQUE

On désigne sous le nom de fonction chimique, le rôle déterminé que certains corps ou certaines classes de corps jouent en chimie organique.

La fonction chimique dépend de certains groupements d'atomes que l'on désigne sous le nom de *groupements fonctionnels*. Le plus souvent, ceux-ci n'ont pour support qu'un atome

1. Il faut en excepter, comme nous l'avons déjà dit, l'oxyde de carbone dans lequel le carbone fonctionne comme bivalent, la détermination de son poids moléculaire conduisant à la formule CO.

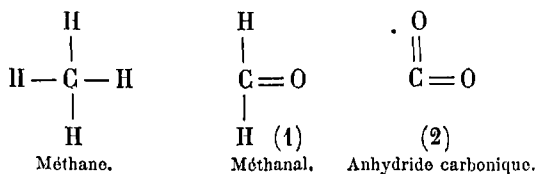
de carbone, tels sont les groupements fonctionnels *alcool, acide, aldéhyde, etc.*

La fonction de support est la fonction carbure saturé et c'est l'introduction des divers atomes dans ce carbure qui crée les groupements fonctionnels. On conçoit facilement que chaque élément, en entrant une ou plusieurs fois dans une fonction carbure, puisse créer des édifices dissemblables, c'est-à-dire des fonctions différentes. Comme le nombre des éléments est considérable et comme ceux-ci peuvent s'introduire avec diverses valeurs dans la molécule de carbure, il s'ensuit que le nombre de fonctions est très considérable; mais si nous nous rappelons qu'un petit nombre seulement d'éléments entrent habituellement dans la constitution des corps organiques, nous verrons que ce grand nombre de fonctions sera réduit de beaucoup et que seules quelques-unes d'entre elles présenteront de l'intérêt, ce seront surtout les fonctions oxygénées, les fonctions azotées et les fonctions renfermant, à côté de l'oxygène, de l'azote.

Nous allons montrer comment, en introduisant l'oxygène et l'azote avec leurs valences respectives dans une fonction carbure on arrive, en respectant la quadrivalence du carbone, à créer tous les groupements fonctionnels possibles renfermant ces éléments.

Si l'on introduit dans le méthane des atomes d'oxygène, en respectant la bivalence de cet élément et la quadrivalence du carbone, on créera une série d'édifices moléculaires différents, chacun de ces édifices représentera un groupement fonctionnel.

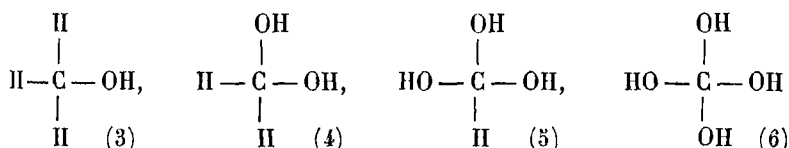
Voyons, par exemple, quels sont les différents corps que nous pouvons créer avec le méthane. En substituant O bivalent à H², nous aurons



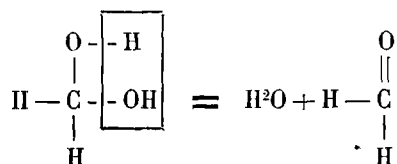
Nous ne pouvons créer que deux édifices différents, l'un est l'aldéhyde méthylique (méthanal) (1), l'autre est l'acide carbor-

nique (2); mais ce n'est pas la seule façon dont nous puissions introduire l'oxygène dans la molécule du méthane.

En effet, si à l'eau H—O—H nous enlevons un atome d'hydrogène, nous aurons un résidu — O — H, l'oxhydryle univalent, qui peut remplacer dans le méthane successivement les quatre atomes d'hydrogène; nous aurons ainsi les groupements suivants :



Des corps ainsi prévus par la théorie, il en est que leur instabilité ne permet pas d'obtenir à l'état de liberté, mais on a toujours pu en isoler des dérivés. Règle générale, lorsque la fonction créée autour d'un atome de carbone peut perdre une molécule d'eau en respectant la quadrivalence du carbone, la réaction tend à se faire. Ainsi dans le corps (4), la molécule peut perdre H²O et le carbone rester quadrivalent; la déshydratation se fait et nous avons :

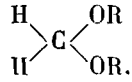


C'est le groupement (4) que nous avons déjà envisagé, le *groupement fonctionnel aldéhydique*.

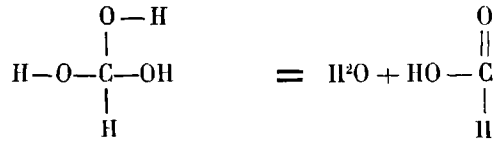
L'atome d'hydrogène d'un des oxhydryles s'élimine avec l'oxhydryle voisin pour former de l'eau, le carbone et l'oxygène ayant ainsi chacun une valence libre la saturent réciproquement.

Le corps $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{OH} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{OH} \end{array}$ n'est cependant pas imaginaire; il suffit, en effet, de remplacer les atomes d'hydrogène des

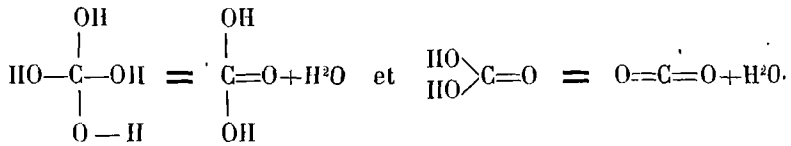
oxydyles par deux restes carbonés univalents R pour que la molécule devienne stable :



La formule (5) est dans les mêmes conditions; elle montre que la déshydratation est possible en respectant la quadrivalence du carbone, le corps primitif ne sera pas stable; nous aurons :



Ce sera un nouvel édifice moléculaire; il renfermera un nouveau groupement fonctionnel. Ce sera le groupement fonctionnel acide. Enfin la formule (6) pourra subir une première déshydratation, puis le corps formé pourra de nouveau se déshydrater, et l'on aura :



Chacun de ces types existe; si, en effet, nous remplaçons les atomes d'hydrogène par des restes méthyle, nous avons $\text{C} \equiv (\text{OCH}^3)^4$; ce corps est désigné sous le nom d'*ortho-carbonate de méthyle*; $\text{H}-\text{C} \equiv (\text{OCH}^3)^3$ est un *éther de Kay* et enfin $\text{O}=\text{C}=(\text{OCH}^3)^2$ est le *carbonate de méthyle*; nous avons en dernier lieu l'anhydride carbonique.

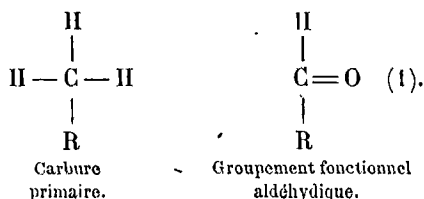
Nous pourrions poursuivre et chercher quelles sont les fonctions créées par l'introduction de AzH^3 , remplaçant 1, 2, 3, 4 atomes d'hydrogène dans le méthane, mais cela nous entraînerait un peu loin et ne conduirait pas à des généralités, le méthane étant, en effet, le seul carbure possible renfermant quatre atomes d'hydrogène attachés au même atome de carbone.

Nous allons donc prendre comme exemple un méthane monosubstitué par un reste de carbure univalent que nous représenterons par R.

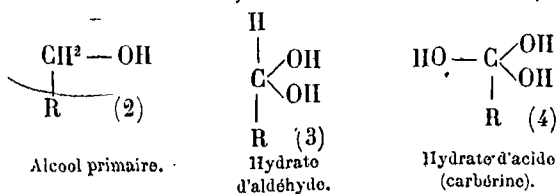
FONCTIONS PRIMAIRES

On désigne sous le nom de *fonctions primaires* celles qui sont créées sur un méthane n'ayant subi qu'une seule substitution carbonée, c'est-à-dire résultant d'un premier remplacement d'un atome d'hydrogène par un reste de carbure univalent. Si ce méthane a subi deux substitutions carbonées, il est *secondaire*; s'il en a subi trois, il est *tertiaire*; quant au méthane ayant subi quatre substitutions carbonées, il ne peut plus, naturellement, donner de fonctions.

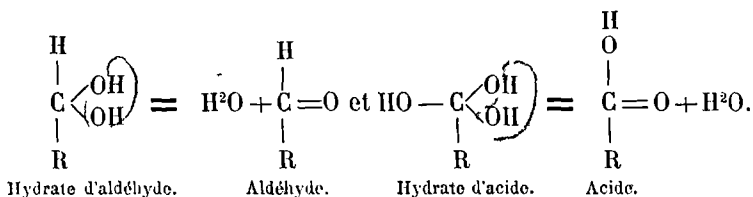
Fonctions primaires oxygénées. — Effectuons dans ce méthane monosubstitué le seul remplacement possible avec un atome d'oxygène bivalent, et donnons au premier édifice obtenu le nom de *groupement fonctionnel aldéhydique* :



Nous allons ainsi attribuer, *a priori*, aux divers groupements fonctionnels des noms déterminés; il suffira ensuite, de montrer au moyen de l'expérience que ces noms correspondent aux formules indiquées; prenons maintenant l'oxyhydre univalent; nous avons, en l'introduisant avec sa valeur de substitution dans la fonction carbure primaire :



Les groupes (3) et (4) sont dans des conditions telles qu'ils peuvent perdre une molécule d'eau et satisfaire à la quadrivalence du carbone; la déshydratation va se produire, et l'on aura :



Nous pouvons enfin remplacer dans la formule (4) l'atome d'hydrogène par un oxhydryle et nous avons :

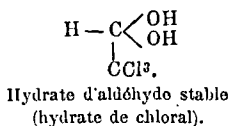


Nous créons de nouveau le groupement fonctionnel acide. Ainsi l'oxygène entrant avec sa valeur de combinaison dans un méthyle peut donner naissance à cinq édifices moléculaires différents, à cinq groupements fonctionnels différents. Ces cinq édifices possèdent des propriétés spéciales, impriment à la molécule qui les contient une fonction déterminée¹; ce sont les fonctions : alcool, aldéhyde, hydrate d'aldéhyde, acide et hydrate d'acide.

FONCTIONS PRIMAIRES AZOTÉES.

Voilà les seuls groupements fonctionnels oxygénés que l'on puisse créer avec un groupement CH^3 (fonction carbone pri-

1. Les fonctions hydrate d'aldéhyde et hydrate d'acide ne sont stables que dans des conditions spéciales, par exemple lorsque s'accroissent dans la molécule qui les contient les atomes d'un élément électro-négatif; ainsi si nous remplaçons R par le résidu $-\text{CCl}_3$ univalent, l'hydrate devient stable jusqu'à 100° :

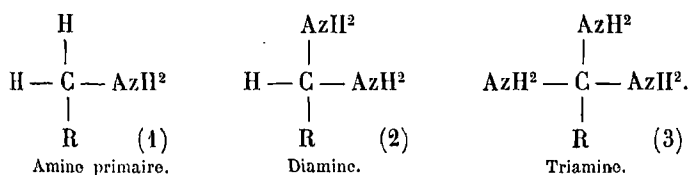


Il en est de même pour les acides dont les hydrates offrent une certaine stabilité à froid mais dont le type stable est le type acide.

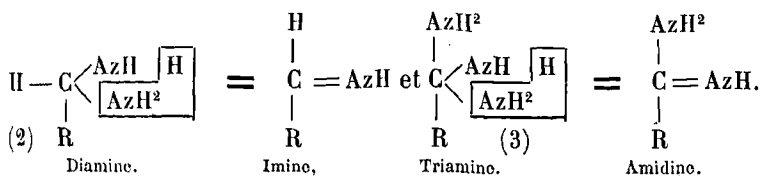
naire); voyons quels sont ceux qu'on peut obtenir en introduisant dans ce même méthane monosubstitué les résidus d'ammoniaque avec leurs différentes valeurs de combinaison :

Amidogène — AzH² univalent,
 Imidogène = AzH bivalent,
 Azote ≡ Az trivalent.

Prenons d'abord l'amidogène, et remplaçons successivement tous les atomes d'hydrogène du groupement méthyle par ce résidu; nous avons :



Le groupement (1) est stable ; les groupements (2) et (3) ne le sont pas ou le sont peu; ils peuvent perdre en effet, une molécule d'ammoniaque et satisfaire la quadrivalence du carbone; la réaction va se faire, de tous points comparable à l'élimination de l'eau dans les hydrates d'aldéhyde ou d'acide.



Le reste AzH² (2), en se détachant, laisse une valence libre au carbone et forme de l'ammoniaque en empruntant un atome d'hydrogène au groupement AzH² voisin; celui-ci ayant une valence libre sature la valence du carbone, dont la quadrivalence est ainsi satisfaite, et l'on obtient une fonction imine.

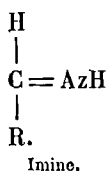
La formule (3), en perdant de l'ammoniaque d'après le mécanisme que nous venons d'indiquer, donne naissance à la fonction amidine qui peut, elle aussi, éliminer de l'ammoniaque pour donner le groupement fonctionnel nitrile.

Comme tout à l'heure, nous pouvons nous opposer à cette élimination d'ammoniaque en employant des restes AzH² sub-

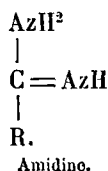
stitués, c'est-à-dire des amidogènes dont les atomes d'hydrogène sont remplacés par un ou deux restes de carbures saturés. Les fonctions ainsi créées sont alors stables.

Voyons maintenant à quelles fonctions nous allons donner naissance en prenant le groupe imidogène = AzII :

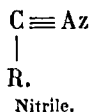
Nous ne pouvons créer que le *groupement fonctionnel imine* dérivé du groupement (2) par perte d'ammoniaque.



Nous pouvons remplacer dans ce même groupement fonctionnel l'atome d'hydrogène H fixé au carbone par un reste amidogène; nous avons alors le groupement fonctionnel amidine que nous connaissons déjà :



Envisageons ensuite l'azote trivalent; il ne peut donner naissance qu'au groupement :



C'est le groupement fonctionnel nitrile.

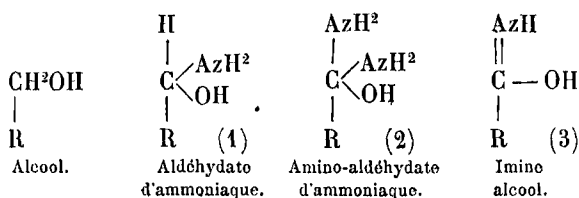
En résumé nous avons six fonctions azotées primaires, ce sont : les fonctions amine, diamine, triamine, amidine, imine et nitrile.

Tels sont les seuls groupements fonctionnels azotés que nous puissions obtenir.

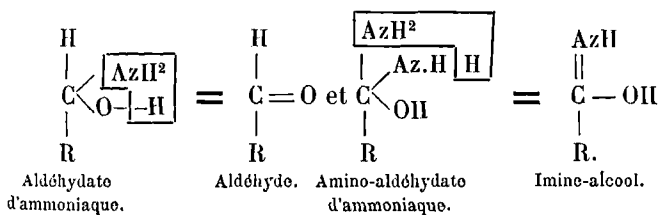
**FONCTIONS PRIMAIRES OXYGÉNÉES
ET AZOTÉES**

Introduisons maintenant, dans les divers groupements fonctionnels oxygénés, les résidus de l'ammoniaque avec leurs diverses valeurs de substitution et commençons par la fonction alcool.

Alcool. — Le groupement fonctionnel alcool primaire donne théoriquement naissance aux groupements fonctionnels suivants :

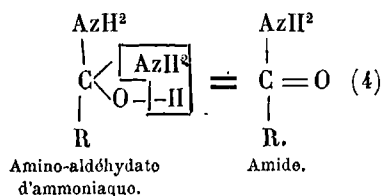


Les types (1) et (2) peuvent perdre de l'ammoniaque et saturer la quadrivalence du carbone, ils ne doivent donc pas être très stables : ils donnent en effet naissance aux réactions suivantes :

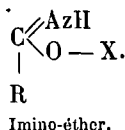


Le groupement fonctionnel aldéhydate d'ammoniaque est stable à froid, mais nous voyons qu'il peut perdre de l'ammoniaque et donner le groupement fonctionnel aldéhyde ; c'est ce qu'il fait en réalité.

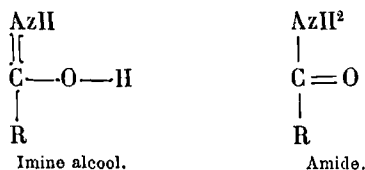
Le groupement fonctionnel (2) est instable et passe au (3) ou au (4), l'enlèvement de l'ammoniaque pouvant se faire de deux façons :



Le groupement (3) n'est pas stable davantage, quoiqu'on connaisse les dérivés qui résultent du remplacement de l'atome d'hydrogène de l'oxhydryle par un reste univalent de carbure saturé X :



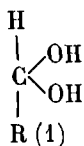
A l'état libre, il subit une transposition moléculaire et se transforme en fonction *amide* :



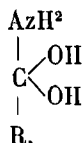
L'hydrogène de l'oxhydryle se fixe sur le groupe AzH qui devient AzH² univalent; le carbone a une valence libre, l'oxygène également; ces deux valences seaturent.

Effectuons dans la fonction aldéhyde les remplacements possibles des atomes d'hydrogène par les restes de l'ammoniaque.

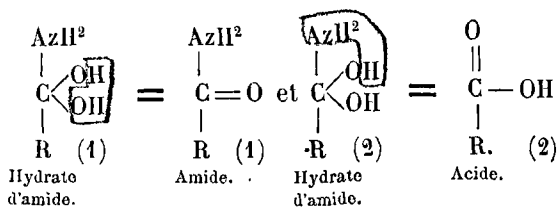
Aldéhyde. — Remplaçons dans l'hydrate d'aldéhyde instable



l'atome d'hydrogène par un reste AzH², nous avons :



Ce groupement fonctionnel est doublement instable parce qu'il peut perdre une molécule d'eau et donner le groupement fonctionnel amide, ou perdre une molécule d'ammoniaque et donner le groupement fonctionnel acide :



Le carbone (1), en perdant un oxhydroyle, acquiert une valence l'oxygène a également, par perte de son atome d'hydrogène H, une valence libre ; ces deux valences se saturent ; de même dans la formule (2) le carbone, en perdant AzH² univalent, a une valence libre ; l'oxhydroyle, par perte d'un atome d'hydrogène, a une valence libre ; ces deux valences se saturent.

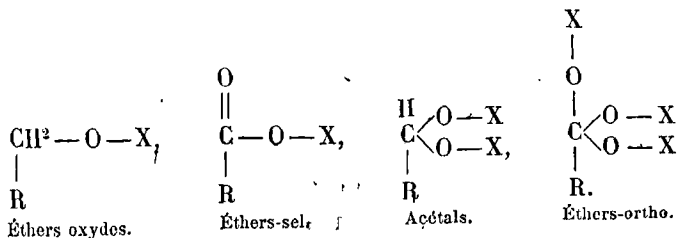
Nous trouvons donc cinq fonctions primaires oxygénées et azotées, ce sont : les fonctions *aldéhydate d'ammoniaque*, *amino-aldéhydate d'ammoniaque*, *imine-alcool*, *amide* et *hydrate d'amide*.

Nous ne pouvons aller plus loin dans les substitutions puisque la fonction acide ne possède plus d'atomes d'hydrogène attaché directement au carbone.

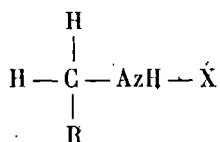
FONCTIONS PRIMAIRES DÉRIVÉES

Si nous remplaçons dans les fonctions oxygénées les atomes d'hydrogène des groupements oxhydroyles par des restes de carbures univalents, nous obtenons des *fonctions dérivées* ; les groupements fonctionnels ainsi obtenus sont stables, la déshydratation des fonctions *hydrate d'aldéhyde* et *hydrate d'acide* étant due à la mobilité de l'atome d'hydrogène.

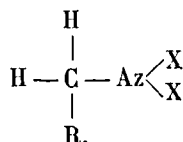
Effectuons ce remplacement dans chacun des groupements que nous avons créés et représentons les restes de carbures univalents par X, nous créons ainsi de nouvelles fonctions dont voici les schémas :



De même, l'on peut dans les fonctions azotées remplacer les atomes d'hydrogène fixés à l'azote par des restes de carbures univalents; on a ainsi avec le groupement amine les groupements fonctionnels primaires dérivés suivants :



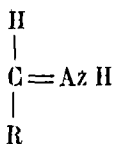
Amine secondaire.



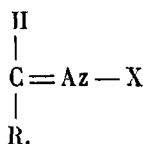
Amine tertiaire.

Avec les diamines et les triamines, on obtient des diamines et des triamines secondaires et tertiaires dont on ne connaît que peu de représentants :

Le groupement imine donne une imine primaire substituée :

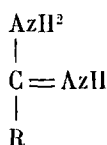


Imine.

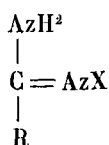
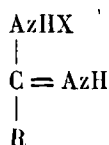
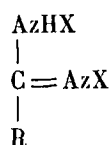
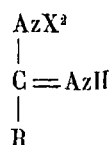
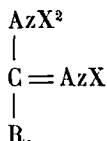


Imine substituée.

Le groupement amidine donne des amidines secondaires, tertiaires et quaternaires, comme le montrent les schémas ci-dessous :



Amidine.

Amidine
secondaire.Amidine
secondaire.Amidine
tertiaire.Amidine
tertiaire.

Amidine quaternaire.

Nous ne poursuivrons pas, avec les fonctions oxygénées et azotées, l'exposition de ces fonctions dérivées; ce que nous venons d'en dire permettant de comprendre leur existence et d'établir leurs formules théoriques.

Voilà les seules fonctions primaires possibles ; nous les avons déduites de la simple notion de valence et de saturation. La question de stabilité a été déduite de la mobilité des éléments mis en jeu et de la quadrivalence toujours satisfaite du carbone.

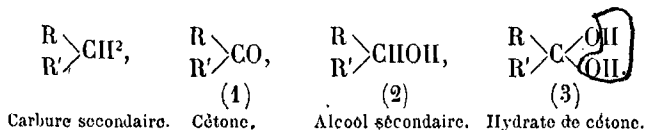
Nous comprenons très bien qu'en introduisant tout autre élément avec sa valeur de combinaison dans un groupe CH^2 nous puissions créer une infinité de groupements fonctionnels, mais ceux-ci, à part les dérivés halogénés, sont d'un intérêt secondaire, car, comme nous l'avons dit en commençant, les éléments importants sont le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote.

Mais il n'existe pas que des dérivés du méthane monosubstitués par un reste de carbure, nous pouvons en avoir de bi, de tri, et de quadrisubstitués. Dans ce dernier cas, il est vrai, le carbone quadrisubstitué ne pourra plus donner naissance à un groupement fonctionnel, car pour le créer il faudrait enlever un reste de carbure, et on tomberait alors sur le méthane trisubstitué.

FONCTIONS SECONDAIRES

Voyons maintenant les dérivés du méthane bisubstitué, c'est-à-dire les fonctions secondaires. Ces fonctions nous arrêteront moins longtemps, car à mesure que diminue le nombre d'atomes d'hydrogène à remplacer, le nombre des arrangements possibles décroît rapidement.

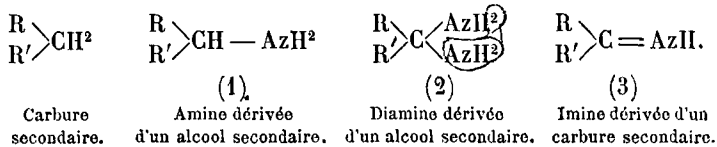
Fonctions secondaires oxygénées. — Substituons donc à l'hydrogène, dans un tel groupement, l'atome d'oxygène bivalent et l'oxyhydre univalent, nous obtenons :



Le groupement (3) n'est pas stable ; par perte d'eau, il donne le groupement (1) ; on peut lui donner de la stabilité en rendant la molécule très électro-négative, par exemple en introduisant du chlore ou du brome dans les résidus R et R', phénomène

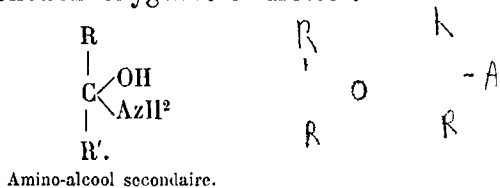
du même ordre que celui que nous avons constaté pour l'hydrate d'aldéhyde.

Fonctions secondaires azotées. — Envisageons maintenant les substitutions azotées :



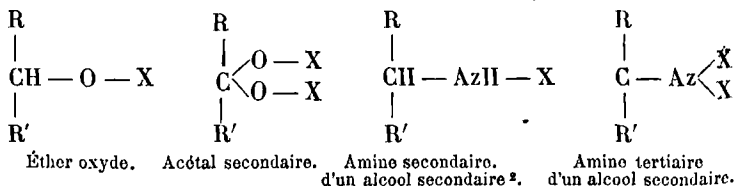
Le groupement fonctionnel (2), par un mécanisme que nous avons indiqué, se transforme par perte d'ammoniaque en groupement fonctionnel (3).

Fonctions secondaires oxygénées et azotées. — Mentionnons enfin la seule fonction oxygénée et azotée :



Nous voyons que, pouvant perdre de l'ammoniaque et saturer la quadrivalence du carbone, elle sera instable, ce qui a lieu en effet.

Fonctions secondaires dérivées. — Dans chacun des groupements fonctionnels secondaires que nous venons d'envisager, nous pouvons remplacer les atomes d'hydrogène fixés à l'oxygène ou à l'azote par des restes de carbure univalents et donner ainsi naissance à des fonctions dérivées, nous aurons ainsi :

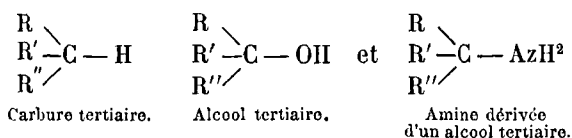


1. R' peut être semblable à R ou différent.

2. Nous avons rapporté ici l'amine à la fonction alcool secondaire au lieu d'envisager la fonction carbure secondaire; nous l'avons fait surtout pour abrégé le langage, les expressions amine dérivée d'une fonction carbure secondaire et amine correspondant à un alcool secondaire étant synonymes.

**FONCTIONS TERTIAIRES, OXYGÉNÉES
ET AZOTÉES**

Il nous reste à constituer avec les résidus de l'eau et de l'ammoniaque les édifices moléculaires du méthane trisubstitué par des restes de carbures, c'est-à-dire les *fonctions tertiaires*; ces édifices ne peuvent être qu'au nombre de deux, ce sont les fonctions alcool tertiaire et amine dérivée d'un carbure tertiaire.



R' et R'' peuvent être semblables à R ou différents.

Tels sont les seuls groupements fonctionnels possibles en partant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, et en ne considérant qu'un atome de carbone.

Nous avons, *a priori*, attribué un nom à chacun de ces groupements; nous allons montrer que chacun d'eux répond bien à la formule que nous lui avons attribuée.

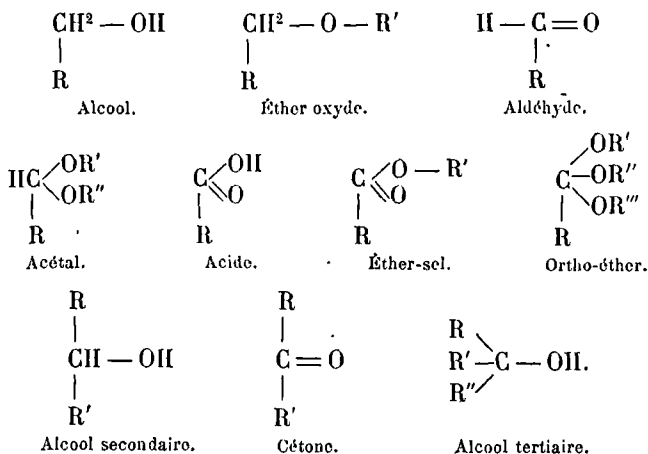
L'étude complète de ces groupements fonctionnels constitue l'objet de la chimie organique, et il paraîtrait peut-être inutile d'établir leur constitution, mais le propre de la chimie organique est de former un ensemble homogène, tel que l'on ne peut parler d'une fonction sans montrer ses points d'attache avec les autres fonctions. C'est ainsi qu'à propos des carbures nous aurons à parler des alcools, des acides, etc.; il est donc bon que nous sachions comment on a établi la constitution de ces groupements fonctionnels et comment on peut les caractériser.

Soit un corps renfermant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène; nous avons son analyse, c'est-à-dire sa composition centésimale et son poids moléculaire; il s'agit de déterminer sa fonction. Supposons que ce corps ne possède qu'une seule fonction. Nous allons d'abord faire la liste des groupements fonctionnels oxygénés, nous établirons expérimentalement, une

fois pour toutes, la formule de chacun d'eux, nous chercherons leurs réactions et nous déduirons la fonction de notre corps par l'identification de ses propriétés avec celles de l'une de ces fonctions.

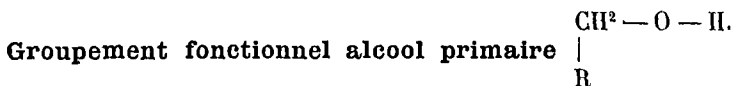
LISTE DES GROUPEMENTS FONCTIONNELS OXYGÉNÉS¹

Les groupements fonctionnels oxygénés sont les suivants :



ÉTABLISSEMENT EXPÉRIMENTAL DE LA FORMULE DES GROUPEMENTS FONCTIONNELS

RÉACTIONS DE CES GROUPEMENTS

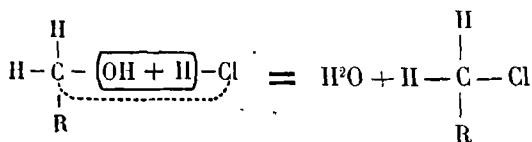


Démontrons qu'il y a un oxhydryle dans ce groupement fonctionnel; pour cela, il suffit de faire voir qu'il est remplaçable par un atome univalent. Ceci prouvera que l'oxygène

1. Il existe un certain nombre de fonctions qui dérivent de la déshydratation de deux groupements fonctionnels et dont nous parlerons dans le cours de l'ouvrage, tels sont les *oxydes d'éthylène*, *lactones*, etc., nous les négligerons pour l'instant et nous verrons à propos de l'étude de ces corps comment on les caractérise.

n'est attaché au carbone que par une seule valence, la seconde étant saturée par un atome d'hydrogène.

Chaufons le corps possédant cette fonction avec de l'acide chlorhydrique, voici la réaction qui va se passer :



L'oxhydryle univalent prend l'atome d'hydrogène de l'acide chlorhydrique et donne de l'eau ; le carbone ayant une valence libre la sature par le chlore univalent. En résumé, l'oxhydryle a été remplacé dans la molécule carbonée par le chlore univalent ; il était donc univalent, c'est ce qu'il fallait démontrer.

Le groupement fonctionnel alcool est donc bien constitué comme nous l'avons supposé.

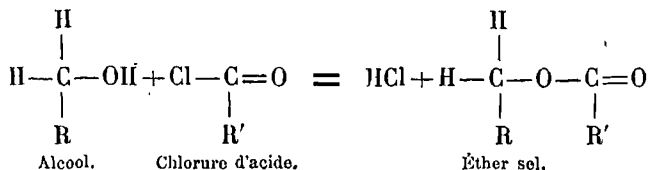
Pour caractériser ce groupement, on profite surtout de ce fait que l'atome d'hydrogène alcoolique (celui qui est lié à l'oxygène) est remplaçable par des restes de molécules acides. On choisit soit un reste acétique, soit un reste benzoïque.

Cette réaction se fait au moyen des chlorures d'acide.

On désigne ainsi des corps possédant un groupement fonctionnel qui résulte du remplacement de l'oxhydryle dans le groupement fonctionnel acide par un atome de chlore :

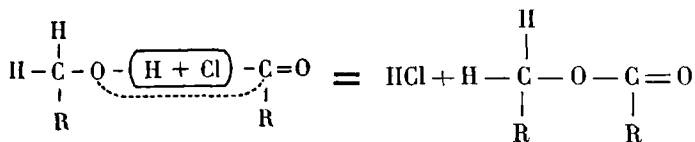


La réaction de ce corps sur les alcools donne naissance à des éthers-sels.



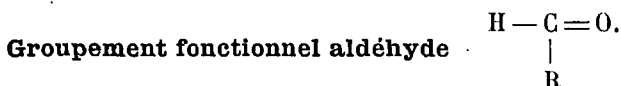
L'hydrogène alcoolique est enlevé par le chlore, l'oxhydryle

a une valence libre, le carbone voisin possède également une valence libre; ces deux valences s'échangent :



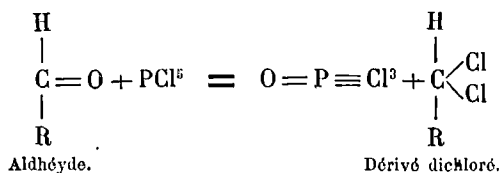
C'est une fonction éther-sel où X est remplacé par $-\text{CH}^3-$ R univalent.

Pour caractériser la fonction alcoolique, on la transforme donc en éther-sel. Le dégagement d'acide chlorhydrique et la formation d'un corps essentiellement différent du corps primitif attestent que les chlorures d'acides ont réagi.



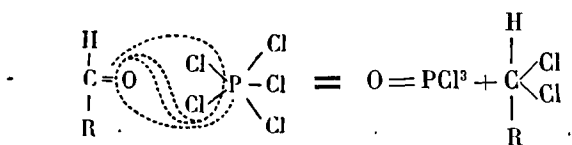
Il faut montrer que dans ce groupement l'oxygène est attaché au carbone par deux valences; pour cela, il suffit de montrer qu'il est remplaçable d'un seul coup par deux atomes d'un corps univalent, par deux atomes de chlore par exemple.

Mettons en présence d'un aldéhyde à froid du perchlore de phosphore. Nous allons former de l'oxychlorure de phosphore et nous allons trouver le corps que nous cherchons :



l'oxygène bivalent a été remplacé par deux atomes de chlore univalents.

Voici le mécanisme de la réaction :

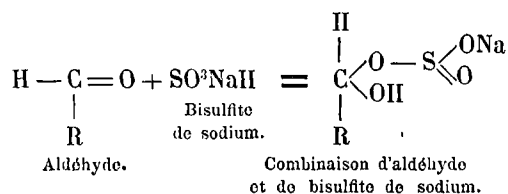


Le perchlore de phosphore, en perdant deux atomes de

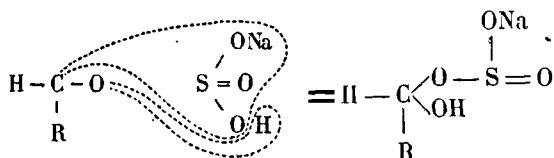
chlore, a deux valences libres; il sature ces deux valences par l'atome d'oxygène bivalent. Le groupement fonctionnel aldéhydique remplace l'atome d'oxygène qu'il contient par deux atomes de chlore et montre ainsi que l'oxygène est attaché au carbone par deux valences, et que, par conséquent, la formule que nous lui avons attribuée *a priori* est exacte.

Pour caractériser la fonction aldéhyde, on se sert du bisulfite de soude.

Celui-ci réagit de la façon suivante :



L'oxygène aldéhydique bivalent rompt un de ses points d'attache avec le carbone; celui-ci, ayant une valence libre, fixe le reste SO^2Na pendant que l'oxygène sature sa valence libre par l'atome d'hydrogène venu du bisulfite.

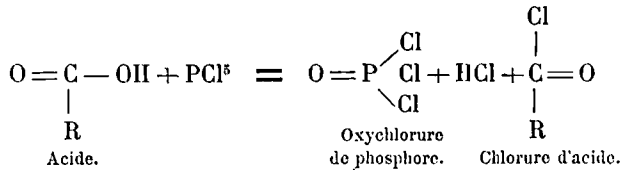


Ces combinaisons sont cristallisées et se font avec dégagement de chaleur; de plus, les aldéhydes libres doivent recolorer avec énergie la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux.

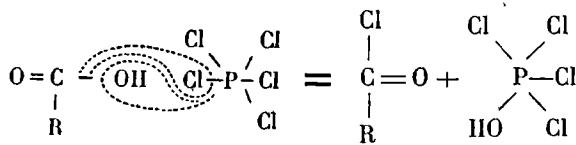


On peut d'abord démontrer dans ce groupement la présence d'un oxyhydrile; il suffit de le remplacer par un atome univalent. A cet effet nous allons nous adresser de nouveau au perchlorure de phosphore et en opérant à froid; il va se dégager de l'acide chlorhydrique, se faire de l'oxychlorure de phosphore et

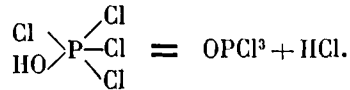
nous obtiendrons facilement un groupement fonctionnel chlorure d'acide.



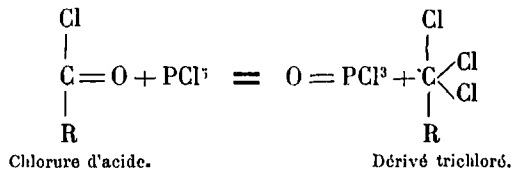
La réaction est expliquée par le schéma suivant :



Le chlore univalent remplace l'oxhydryle qui se fixe sur PCl_5 ; mais ce dernier composé n'est pas stable, il se dédouble en oxychlorure de phosphore et acide chlorhydrique :



Dans la fonction acide, le second atome d'oxygène, s'il est attaché par deux valences au carbone, doit être remplacé d'un seul coup par deux atomes de chlore; c'est en effet ce qui a lieu. Pour faire cette réaction, nous nous adressons encore au perchlore de phosphore, mais il faut chauffer, cette fois, en tube scellé à haute température et la réaction se passe dans le sens indiqué :



le groupement fonctionnel acide est donc bien constitué comme nous l'avions supposé.

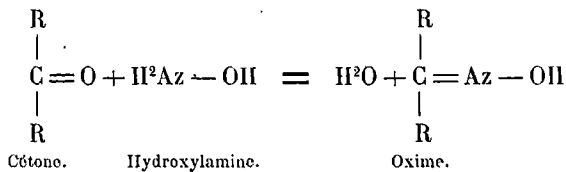
La fonction acide est facile à caractériser en ce sens que les corps qui la possèdent rougissent la teinture bleue de tournesol et décomposent les carbonates pour former des sels.

Autres groupements fonctionnels oxygénés.

On démontre la constitution des groupements fonctionnels alcool secondaire et tertiaire comme celle des alcools primaires. Leur caractéristique est la même; nous verrons, à propos des alcools, comment on les distingue les uns des autres.

Le groupement fonctionnel cétone est analogue au groupement aldéhydique, on l'établit de la même façon.

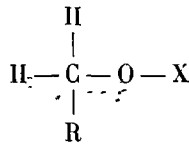
Le groupement fonctionnel cétone se caractérise par sa réaction sur l'hydroxylamine ou sur la phénylhydrazine :



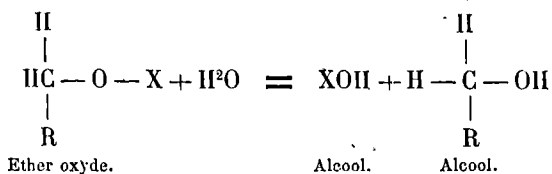
Le groupement cétonique n'a pas d'action sur la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux. Il se combine, dans des conditions déterminées, au bisulfite de soude.

Les autres fonctions oxygénées peuvent toutes être ramenées à ces quatre formules fondamentales.

Prenons, en effet, la fonction éther oxyde :

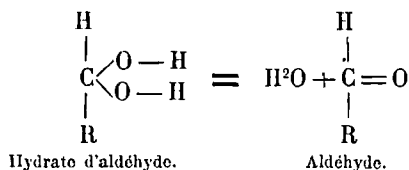
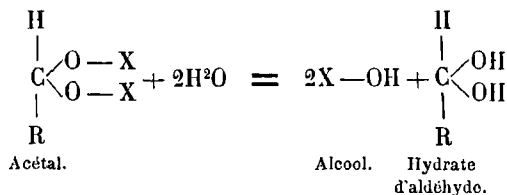


Saponifions cet éther, c'est-à-dire faisons réagir sur lui l'eau à température assez élevée; il y aura dédoublement de la façon suivante :



Nous obtenons ainsi un alcool ou un mélange d'alcools que nous pourrions caractériser, comme tout à l'heure, après les

avoir isolés à l'état de pureté. Si c'est avec un acétal que nous opérons, nous aurons deux molécules de XOH et un hydrate d'aldéhyde qui, instable, perdra de l'eau et sera caractérisé comme aldéhyde après élimination de XOH par les moyens connus.



Il en serait de même des orthoéthers qui seraient transformés en fonction acide.

En résumé, ayant analysé le corps, connaissant son poids moléculaire, sachant qu'il ne renferme que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, nous essayons s'il est acide au tournesol et s'il décompose les carbonates. S'il en est ainsi, ce corps possède une fonction acide dont on démontrera l'existence par le plus grand nombre possible de ses réactions. S'il n'est pas acide au tournesol, s'il rougit la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux et se combine au bisulfite de soude, c'est un aldéhyde.

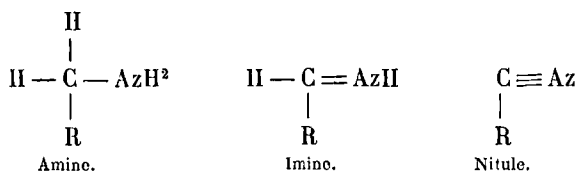
Il ne donne aucune des réactions précédentes, mais se combine aux chlorures d'acide, c'est un alcool.

Il donne un dérivé avec l'hydroxylamine, c'est une cétone.

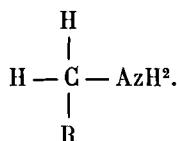
Il ne donne aucune de ces réactions; alors on le soumet à l'hydrolyse, c'est-à-dire qu'on le saponifie; dans les produits de saponification, on recherche les alcools, les aldéhydes, les cétonés, les acides en suivant la marche que nous venons d'indiquer, et l'on peut en déduire la fonction du corps primitif.

GROUPEMENTS FONCTIONNELS AZOTÉS

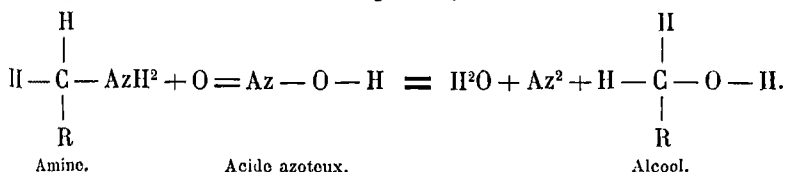
Considérons maintenant les groupements fonctionnels qui renferment de l'azote¹ :



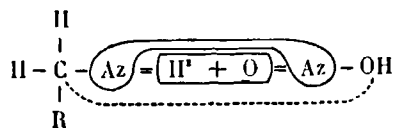
Soit d'abord le groupement fonctionnel amine primaire que nous avons représenté par le schéma



Groupement fonctionnel amine. — Nous pouvons démontrer la présence d'un groupe AzH^2 univalent en le remplaçant par un oxhydryle univalent; pour cela, traitons le corps possédant ce groupement fonctionnel par l'acide azoteux, nous aurons un dégagement d'azote, formation d'eau, et création d'une fonction alcoolique, ce qui prouve bien l'existence d'un reste AzH^2 puisque celui-ci est remplacé par $-\text{OH}$:



Le mécanisme de la réaction est le suivant :

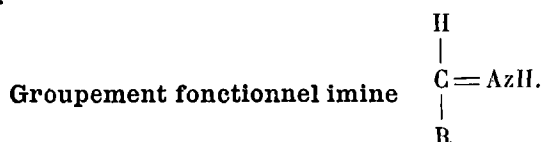


1. Nous n'envisageons ici que les groupements fonctionnels primaires, les secondaires et les tertiaires étant peu importants; du reste la démonstration aurait autant de vigueur mais serait plus longue.

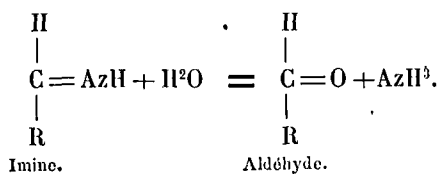
L'atome d'oxygène bivalent de l'acide azoteux s'empare de deux atomes d'hydrogène du groupe amidogène. L'azote des deux molécules amine et acide se dégage, le carbone, par perte du groupe AzH^2 univalent, a une valence libre et fixe le reste univalent OH.

En résumé, l'oxyhydryle univalent remplace AzH^2 et les amines répondent bien à la formule que nous leur avons donnée.

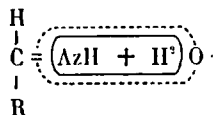
Les amines possèdent la plupart des propriétés de l'ammoniaque, bleussent le tournesol rouge et donnent des sels avec les acides.



Il existe bien dans ce groupement fonctionnel un reste $AzH =$ bivalent; en effet, sous l'influence de l'hydratation, on obtient l'ammoniaque et un aldéhyde; l'oxygène bivalent a donc remplacé le reste ammoniacal qui devait dès lors être bivalent:

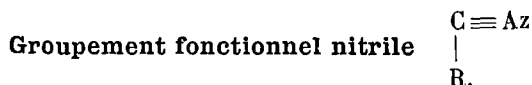


Le mécanisme de la réaction se comprend à l'inspection de la formule :

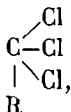


L'oxygène bivalent apporté par la molécule d'eau remplace le groupement AzH bivalent, qui s'unit aux deux atomes d'hydrogène pour donner de l'ammoniaque.

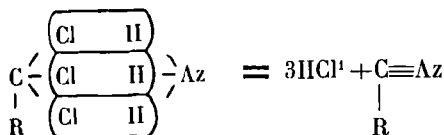
La caractéristique de cette fonction est la facilité avec laquelle elle donne de l'ammoniaque et régénère une fonction aldéhydique, facile à déterminer.



On peut démontrer par synthèse qu'il y a dans cette fonction un atome d'azote $\text{Az} \equiv$ trivalent uni au carbone; prenons, en effet, un corps tel que



et chauffons-le avec de l'ammoniaque, nous avons :



Chacun des atomes de chlore a pris un atome d'hydrogène à l'ammoniaque et a formé ainsi une molécule d'acide chlorhydrique; le carbone, par perte de trois atomes de chlore, a trois valences libres; l'ammoniaque, par perte de trois atomes d'hydrogène, a trois valences libres; ces six valences se saturent et donnent ainsi la fonction nitrile.

Les nitriles ne réagissent pas sur le tournesol, sont neutres et, par hydrolyse complète, donnent naissance à une fonction acide.

Il est donc facile d'établir une distinction entre ces trois fonctions :

1° Le corps bleuit le tournesol rouge, donne des sels avec les acides : *c'est une amine* ;

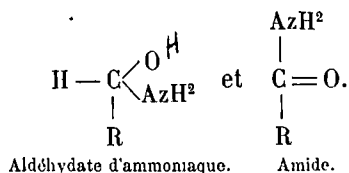
2° Ne bleuit pas le tournesol, se décompose par hydrolyse en aldéhyde caractérisable par son action sur la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux : *c'est une imine* ;

3° Donne par hydratation un acide facile à caractériser : *c'est un nitrile*.

1. L'acide chlorhydrique se combine à l'ammoniaque employé en excès comme l'indique l'équation ci-dessous $\text{RCCl}_3 + 4\text{AzH}_3 = 3\text{AzH}^+\text{Cl} + \text{R.CAz}$.

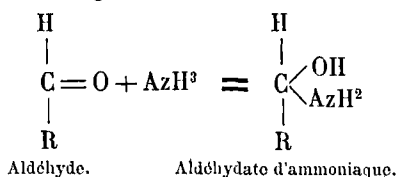
**GROUPEMENTS FONCTIONNELS OXYGÉNÉS
ET AZOTÉS**

Comme nous l'avons vu, nous n'avons comme composés stables que ceux qui répondent aux formules.



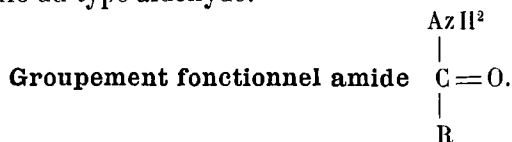
Groupement fonctionnel aldéhydate d'ammoniaque. — Le premier de ces groupements, peu stable, retourne au type aldéhyde sous l'influence des acides; sa formule de constitution résulte de son mode de formation.

On obtient les corps qui renferment ce groupement fonctionnel par l'action du gaz ammoniac sec sur les aldéhydes :

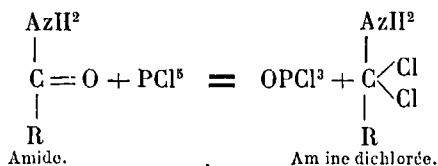


l'oxygène bivalent détache une de ses valences du carbone qui fixe AzH^2 et l'oxygène se combine à l'atome d'hydrogène fourni par l'ammoniaque.

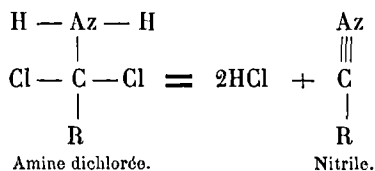
La caractéristique de ces corps est leur instabilité et leur retour facile au type aldéhyde.



On peut démontrer dans ce groupement la présence d'un oxygène attaché par deux valences au carbone en le remplaçant par deux atomes de chlore sous l'influence du perchlorure de phosphore :

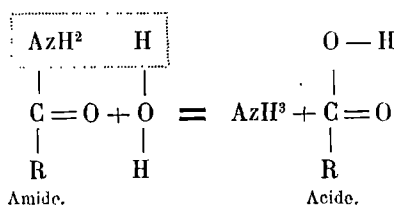


mais ces corps peu stables donnent de l'acide chlorhydrique et un nitrile, ce qui confirme encore la constitution du groupe-ment fonctionnel :



Par perte de deux atomes d'hydrogène, l'azote a deux valences libres; par perte de deux atomes de chlore, le carbone en possède également deux; ces quatre valences se saturent réciproquement et donnent naissance à une fonction nitrile.

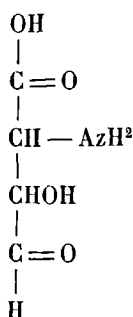
Les amides sont des corps indifférents, se combinant aux acides, aux métaux ou aux sels métalliques pour former dans ces divers cas des dérivés peu stables; par hydrolyse, ils donnent naissance à de l'ammoniaque et à une fonction acide :



ACCUMULATION DES FONCTIONS DANS UNE MOLÉCULE

Nous venons de faire une excursion rapide dans le domaine général de la chimie; il nous faudra étudier chacune de ces fonctions en détail et voir ce qu'il résulte de leur association. Nous concevons en effet facilement qu'une molécule puisse renfermer un certain nombre de fonctions identiques ou différentes; il suffit que la molécule renferme n atomes de carbone pour pouvoir posséder n fonctions, les groupements fon-

tionnels pouvant s'unir les uns aux autres. Voici, par exemple, un corps à la fois acide, amine, alcool et aldéhyde :



En étudiant ce corps, nous pouvons prévoir l'ensemble des réactions qui lui seront apportées par chacun de ses groupements fonctionnels; mais il pourra se produire des perturbations amenées par le voisinage des diverses fonctions dans la molécule. Nous avons déjà vu que l'introduction du chlore dans la molécule d'un aldéhyde rendait son hydrate stable; rien ne pourrait nous le faire prévoir. Ces relations, entre des fonctions diverses dans une molécule, sont du domaine de l'expérience.

Connaissant la fonction d'un corps, il faut savoir, de plus, quelle est la place du groupement fonctionnel dans la molécule, car deux corps présentant la même formule et la même fonction peuvent être différents au point de vue de leurs propriétés physiques. Il suffit en effet que les groupements fonctionnels ne soient pas attachés aux mêmes atomes de carbone dans la molécule; on dit alors qu'ils sont isomères.

ISOMÉRIE

On désigne sous le nom d'isomères des corps qui, présentant la même composition et ayant la même grandeur moléculaire, ne sont cependant pas identiques.

Ils peuvent différer : 1° par leurs propriétés physiques;

2° par leurs propriétés chimiques; ou par les unes et les autres.

On distingue deux sortes d'isomérisie : l'une peut très bien s'expliquer avec les formules planes, telles que nous les avons employées jusqu'ici, c'est l'*isomérisie proprement dite*; l'autre, dans laquelle on est obligé d'envisager la forme de la molécule dans l'espace, a été désignée sous le nom d'*isomérisie stéréochimique*.

L'isomérisie proprement dite peut se diviser à son tour en *isomérisie de position* et *isomérisie de compensation*.

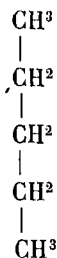
L'isomérisie stéréochimique comprend aussi deux grandes divisions, l'*isomérisie stéréochimique proprement dite* et l'isomérisie entraînant le pouvoir rotatoire que l'on peut désigner sous le nom d'*isomérisie énantiomorphique*.

ISOMÉRIE PROPUREMENT DITE

ISOMÉRIE DE POSITION

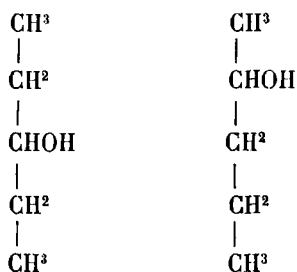
On désigne sous le nom d'isomères de position des corps qui, possédant la même formule brute, possèdent encore la même fonction chimique et ne diffèrent que par la position de cette fonction chimique dans la molécule.

Prenons le pentane :



nous pouvons remplacer dans ce carbure un atome d'hydrogène par un oxhydryle univalent soit dans un groupe CH^3 , soit dans un groupe CH^2 ; bien plus, nous pouvons faire ce remplace-

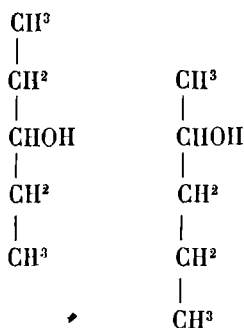
ment dans deux groupes CH^2 différents sans que les corps soient identiques; effectuons cette opération, nous aurons :



Ces deux corps possèdent la même formule brute $\text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}$; ils ont même grandeur moléculaire et même fonction, mais ils ne sont pas identiques.

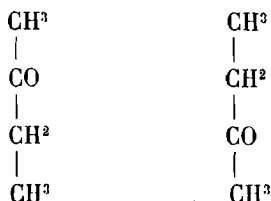
Voyons en effet si leur édifice est construit de la même manière et, pour cela, essayons de les superposer; ils ne sont pas superposables.

Si nous mettons le groupement CHOH de l'un sur le groupement CII^3 de l'autre, nous avons d'un côté un reste CII^3 qui ne peut pas se superposer à $\text{CH}^3 - \text{CH}^2$; de même nous avons de l'autre côté, un reste $\text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CII}^3$ qui ne peut pas se superposer à $\text{CH}^2 - \text{CH}^3$:



On comprend très bien cette notion d'isomérisie en employant une comparaison vulgaire; envisageons nos deux chaînes de cinq atomes de carbone comme deux maisons à cinq étages construites avec les mêmes matériaux; elles sont identiques, seulement, l'une porte un balcon au second étage et l'autre le porte au troisième; mais la comparaison n'est pas tout à fait exacte,

car nos chaînes de carbone n'ont ni haut ni bas, et nous pouvons les retourner pour essayer l'identification; ainsi les deux corps suivants sont identiques et ne diffèrent que par la façon dont on écrit la formule :

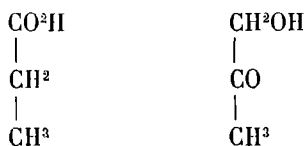


A l'aspect seul des schémas représentant la constitution des corps, nous saurons donc si ces corps sont isomères ou identiques.

ISOMÉRIE DE COMPENSATION

On désigne sous le nom d'isomères de compensation, des corps qui, possédant la même formule brute et la même grandeur moléculaire ne présentent pas la même fonction chimique.

Soient, par exemple, les deux corps ci-dessous :



Ils répondent tous les deux à la formule $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2$, mais n'ont pas la même fonction. L'un possède une fonction acide et l'autre est à la fois alcool et cétone. Les diverses parties de la molécule se sont *compensées* pour arriver à la même formule brute, ce sont des isomères de compensation.

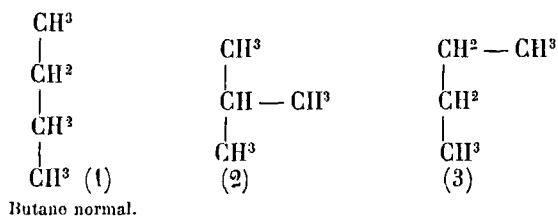
Calcul du nombre des isomères de position. — *Les atomes d'hydrogène qui sont reliés à un même atome de carbone sont équivalents*, de sorte que si l'on remplace l'un ou l'autre de ces atomes d'hydrogène par un reste univalent, le corps formé sera toujours le même. En un mot on ne pourra pas ainsi former d'isomères. Ainsi dans le méthane CH^4 , si nous remplaçons l'un quelconque des atomes d'hydrogène par un groupe CH^3 , nous

n'aurons jamais qu'un seul et même corps, l'*éthane* $\text{CH}^3 - \text{CH}^3$; de même si l'on substitue dans cet éthane qui possède deux groupes CH^3 , l'un quelconque des atomes d'hydrogène par un groupement méthyle, on ne peut avoir qu'un seul corps $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$, le *propane*; que la substitution porte sur l'un des groupes méthyle ou sur l'autre, les deux chaînes formées seront toujours superposables.

Ceci établi nous allons choisir comme exemple les carbures saturés d'hydrogène.

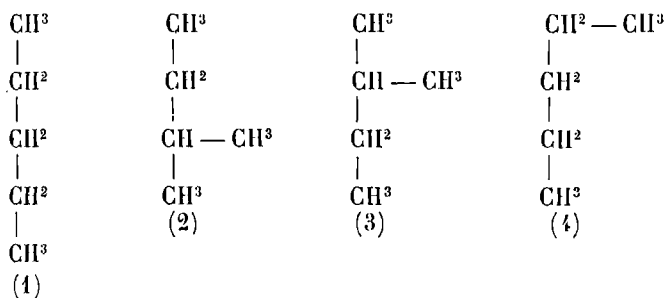
Nous voyons d'abord que le méthane, l'éthane et le propane ne peuvent pas avoir d'isomères; il n'y a qu'une seule façon de disposer leurs atomes de carbone.

Prenons les carbures en C^4H^{10} , les *butanes*. Pour obtenir les isomères, on détache du carbure à chaîne droite, et que l'on appelle pour cela *normal*, d'abord un groupe méthyle que l'on substitue successivement aux divers atomes d'hydrogène du reste de la molécule.

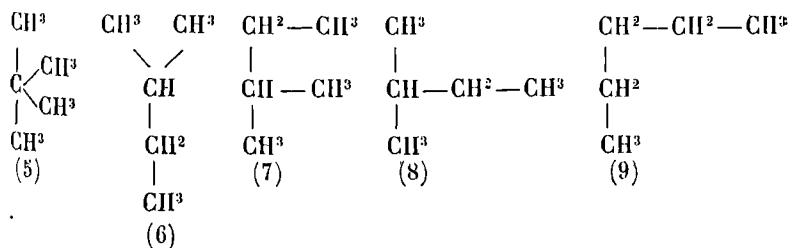


Nous obtenons ainsi trois schémas, mais nous voyons que le dernier (3) est identique au premier (1); ils sont en effet superposables; mettons le méthyle sur le méthyle, il viendra successivement CH^2 , CH^2 et CH^3 qui se superposeront; les deux corps sont identiques; en revanche le schéma (2) représente un isomère; si nous essayons de le superposer au schéma (1), nous voyons qu'il ne coïncide pas avec lui; il suffit, au reste, de remarquer qu'il contient trois groupes méthyle CH^3 tandis que le carbure normal n'en a que deux. Il possède une chaîne d'atomes de carbone ramifiée, et tous les corps qui se présentent ainsi sont appelés *corps non normaux*, par opposition à ceux qui ont la chaîne droite.

Prenons un second exemple, les pentanes C^5H^{12} , et effectuons la même opération que précédemment, c'est-à-dire détachons du pentane normal un méthyle et attachons-le successivement aux divers atomes de carbone de la chaîne; nous avons :



Enlevons ensuite au carbure normal deux méthyles, puis un éthyle — $CH^2 - CH^3$, et recommençons les substitutions; nous avons :

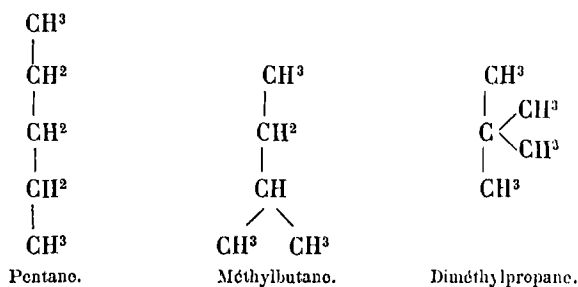


Nous ne pouvons pas aller plus loin, car si l'on détachait le propyle — $CH^2 - CH^2 - CH^3$ ou trois groupements méthyles, ou un groupement méthyle et éthyle, et si on les substituait dans le reste de la molécule, on aurait à faire la substitution dans l'éthane $CH^3 - CH^3$ qui ne donne pas d'isomères avec le propyle, chacun de ses six atomes d'hydrogène étant équivalent; quant à la substitution des autres résidus elle conduirait aux schémas que nous avons envisagés.

Ayant ainsi construit tous les arrangements possibles, nous voyons que les schémas (2), (3), (6), (7), (8), sont identiques; ils sont, en effet, superposables l'un à l'autre, mais ils

sont différents du schéma (1). Ils constituent donc un isomère du premier corps envisagé; les schémas (4) et (9) sont superposables à (1), ils lui sont donc identiques; le schéma (5) n'est ni superposable à (1) ni superposable à (2), c'est donc un troisième isomère.

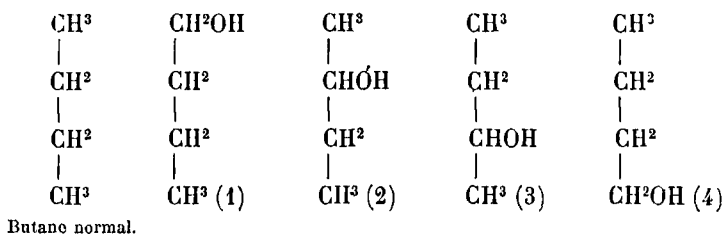
Nous avons, en résumé, trois édifices moléculaires qui ne sont pas superposables, nous en concluons que le pentane présente trois isomères :



Cherchons maintenant quel est le nombre d'alcools que nous pouvons obtenir avec le butane par exemple.

Nous prenons les carbures isomères correspondant à ce butane, nous faisons émigrer, dans chacun d'eux, successivement l'oxyhydrogène alcoolique sur chacun des atomes de carbone et nous cherchons quels sont les schémas ainsi construits qui ne sont pas superposables.

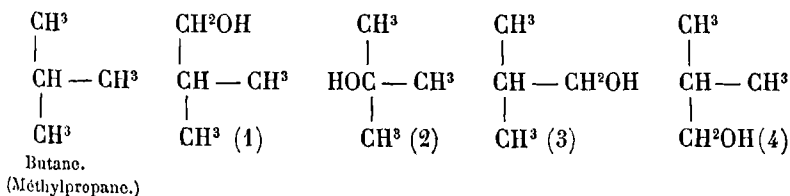
Nous avons autant d'isomères qu'il y a d'édifices différents :



Nous voyons que (2) n'est pas superposable à (1), c'est un isomère; en revanche (3) est superposable à (2) et (4) est superposable à (1).

Le butane normal ne donne donc naissance qu'à deux alcools.

Considérons maintenant le butane suivant le méthylpropane ; nous avons :



Le schéma (2) n'est pas superposable à (1), c'est un isomère; (3) et (4) sont superposables à (1).

Le butane non normal donne donc deux alcools isomères; comme le butane normal en donnait également deux il ne pourra y avoir que quatre alcools butyliques $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$.

Ce que nous venons de faire pour les alcools, nous pouvons le faire pour toute autre fonction et pour les isomères de compensation¹. Il n'est pas sans intérêt de faire remarquer que l'on arrive ainsi à un nombre fini d'isomères et que la théorie atomique a là une pierre de touche sérieuse. Il suffirait en effet que le nombre d'isomères fût dépassé pour que les bases sur lesquelles elle repose pussent être ébranlées.

Cependant le nombre d'isomères ainsi établi ne correspond pas à la réalité; il est plus grand dans des cas déterminés que ne l'indique le calcul que nous venons de faire, mais ces isomères dépendent non du mode d'attache des carbones, non de la forme de la chaîne des atomes de carbone, mais de la forme même de la molécule dans l'espace.

Nous arrivons ainsi à la stéréochimie.

STÉRÉOCHIMIE

La stéréochimie s'occupe de la forme réelle de l'édifice moléculaire dans l'espace; son nom vient de deux mots grec: *stereos* (solide) et *chemia* (chimie).

On peut établir la forme de l'édifice moléculaire, construit autour d'un atome de carbone, par deux méthodes absolument distinctes; l'une repose sur la notion de l'isomérisation et l'autre sur la notion du pouvoir rotatoire.

1. En général on ne tient pas compte des isomères de compensation dans le calcul des isomères.

L'isomérisie nous conduit à cette notion que dans une molécule, les atomes sont, les uns par rapport aux autres, dans des positions fixes; en effet, si dans une molécule carbonée les atomes occupaient à chaque instant des positions différentes, on ne concevrait pas comment il pourrait y avoir deux corps possédant la même formule et doués de propriétés différentes. Or le propre de l'isomérisie étant de résulter de deux édifices différents construits avec les mêmes matériaux, nous sommes obligés de rejeter l'hypothèse de la mobilité absolue des atomes dans la molécule.

Peut-être les atomes ne sont-ils pas dans une position fixe les uns par rapport aux autres et ne sont-ils pas à l'état d'immobilité absolue, mais alors ils sont astreints, au bout d'une période donnée, à passer par une position moyenne déterminée, et cette propriété permet, au point de vue des déductions, de les considérer comme à l'état de repos.

Cela admis, envisageons les combinaisons résultant de la substitution du méthane par un reste R univalent $\text{CH}^3 - \text{R}$, l'expérience nous apprend que quel que soit l'atome d'hydrogène remplacé par le reste R, on n'obtient jamais qu'un seul dérivé; ainsi il n'y a qu'un seul méthane bromé $\text{CH}^3 - \text{Br}$, un seul éthane $\text{C}_2\text{H}^5 - \text{CH}^3$, un seul phénylméthane $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}^3$.

De même, l'expérience nous montre qu'il n'y a qu'un seul dérivé bisubstitué du méthane. $\text{CH}^2 \begin{matrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{matrix}$;

Par exemple, il n'y a qu'un seul méthane bibromé. $\text{CH}^2 \begin{matrix} \text{Br} \\ \text{Br} \end{matrix}$,

Un seul diméthylméthane $\text{CH}^2 \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$,

Un seul alcool éthylique $\text{CH}^2 \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{OH} \end{matrix}$,

etc., le nombre de ces exemples est presque infini.

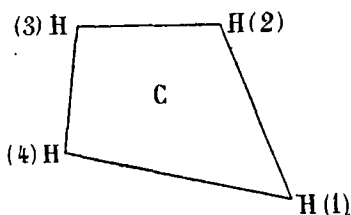
Ces deux données nous suffisent pour établir la forme de l'édifice créé dans l'espace autour d'un atome de carbone.

Nous pouvons, en effet en déduire que :

1° **Les atomes d'hydrogène constituant la molécule du méthane doivent être à égale distance du carbone.**

En effet, supposons le contraire, et représentons par un

quadrilatère irrégulier les lignes qui relient les atomes d'hydrogène fixés au carbone, nous avons la figure ci-dessous :



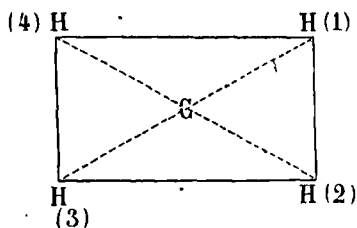
Or dans cette figure, suivant que l'on remplacera par un même reste l'un des atomes d'hydrogène ou l'autre, on obtiendra des corps différents, car les deux molécules formées par substitution ne sont pas superposables et les deux corps ne seront pas identiques. On doit donc rejeter cette figure, car elle conduit à une notion contraire à celle de l'expérience qui n'admet qu'un seul dérivé.

On pourrait supposer, il est vrai, pour expliquer la formation d'un seul dérivé de substitution, que l'un des atomes d'hydrogène est plus apte à réagir que l'autre, mais l'on peut opérer avec certitude sur deux atomes d'hydrogène différents et on obtient toujours le même corps. Prenons, par exemple, le méthane bromé et supposons que ce soit l'atome d'hydrogène (1) qui soit remplacé par le brome; nous le nitrons, le groupement nitré se place en (2), (3) ou (4), peu importe; nous traitons ce dérivé bromé dans des conditions déterminées par l'hydrogène naissant, nous enlevons ainsi le brome et nous transformons notre groupe AzO^2 en groupe AzH^2 , nous pouvons ensuite transformer ce dernier en groupe alcool puis en dérivé bromé. Le brome évidemment n'occupera pas la place (1), mais l'une quelconque des places (2), (3), (4). Or le méthane bromé ainsi obtenu est identique au composé que nous avons supposé être substitué en (1), donc les positions sont équivalentes.

La thermochimie a fait voir, du reste, que dans le méthane le remplacement successif de chacun des atomes d'hydrogène par un même résidu, le méthyle, dégage la même quantité de chaleur, ce qui conduit à les considérer comme équivalents, et

ceci ne peut s'expliquer qu'en admettant que les quatre atomes d'hydrogène sont à égale distance du carbone.

2° Les atomes qui constituent l'édifice moléculaire construit autour d'un atome de carbone ne sont pas dans le même plan¹. — Pour le démontrer, supposons un instant que ces atomes soient dans le même plan. D'après ce que nous venons de dire, les atomes d'hydrogène sont astreints à être à égale distance du carbone; ils peuvent, d'après cette donnée, être aux angles d'un rectangle, le carbone étant au centre de ce rectangle.



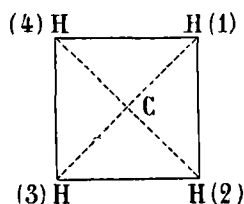
S'il en est ainsi, les atomes d'hydrogène sont équivalents, et nous n'aurons qu'un seul dérivé monosubstitué; quel que soit l'atome d'hydrogène que l'on remplace par un même radical, les figures obtenues sont superposables, c'est-à-dire que les composés obtenus sont identiques. Cela cadre bien avec l'expérience.

Mais voyons ce qu'il advient pour les dérivés bisubstitués. Suivant que l'on remplacera les atomes d'hydrogène 1 et 2 par un même radical ou les atomes 2 et 3, les corps obtenus seront différents. Les deux schémas ne sont pas superposables. Dans l'un, en effet, les deux substitutions ont porté sur le petit côté du rectangle et dans l'autre sur le grand côté.

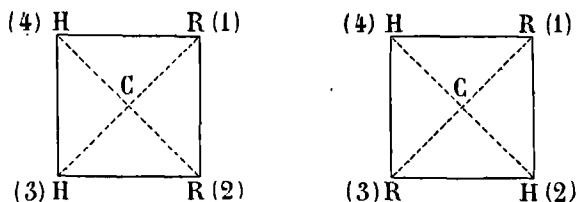
Or comme l'expérience nous montre qu'il n'y a qu'un seul dérivé bisubstitué du méthane, l'hypothèse est absurde et doit être rejetée.

1. Il s'agit ici du centre de gravité de ces atomes; les atomes occupant un volume déterminé de l'espace ne peuvent, *a priori*, être contenus dans un plan.

Nous pouvons supposer qu'au lieu d'un rectangle nous ayons un carré :



ici alors, si nous faisons la substitution en (1) et (2) et en (2) et (3), nous aurons deux corps identiques, les schémas étant superposables, mais si nous faisons la substitution en (1) et (2) et en (1) et (3),

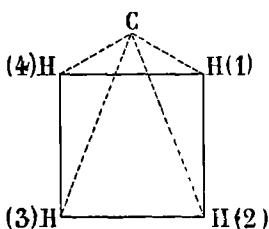


nous avons de nouveau deux figures qui ne sont pas superposables, ce qui conduirait à deux isomères dans les dérivés bisubstitués du méthane, hypothèse contraire aux faits.

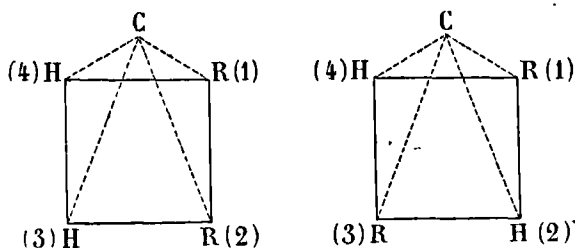
Nous avons épuisé la série des figures planes qui auraient pu représenter l'édifice moléculaire construit autour d'un atome de carbone. Comme aucune d'elles ne permet de rendre compte des faits, il s'ensuit que *les centres de gravité des atomes constituant l'édifice élevé autour d'un atome de carbone ne sont pas dans le même plan que ce dernier.*

Admettons donc ce point et supposons que le centre de gravité des atomes d'hydrogène soit dans un plan, le carbone étant dans un autre plan, nous allons trouver que : **le carbone ne peut pas être en dehors de l'édifice formé autour de lui par les autres atomes.**

Soit le carbone C situé à égale distance de chacun des atomes d'hydrogène et en dehors du plan de ces atomes :



Ce schéma répond bien à la condition de ne donner qu'un seul dérivé monosubstitué, mais il donnera naissance par deux substitutions faites avec un même élément R à deux dérivés distincts; les deux schémas ci-dessous montrent en effet l'existence possible de ces deux isomères, car ils ne sont pas superposables.

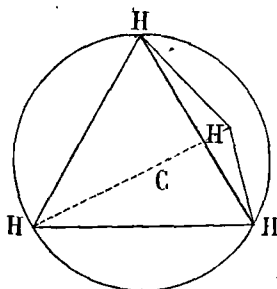


Nous n'avons plus alors qu'une hypothèse à faire, l'atome de carbone et les atomes d'hydrogène forment une figure dans l'espace, et l'atome de carbone est au centre de cette figure puisque chaque atome d'hydrogène est à égale distance du carbone.

Réalisons donc cette hypothèse, plaçons le carbone au centre d'une sphère, puis cherchons sur cette sphère quatre points qui soient à égale distance les uns des autres; ils sont aussi à égale distance du centre puisqu'ils sont situés sur la sphère. Voyons si cette figure dans l'espace satisfait aux données expérimentales.

Pour mettre en relief la figure, unissons les atomes d'hy-

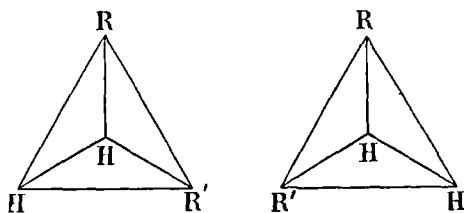
drogène par des lignes, nous obtenons ainsi un tétraèdre régulier inscrit dans une sphère :



Petit cercle contenant la base du tétraèdre, le quatrième sommet de ce dernier touchant la sphère est de l'autre côté du plan du tableau.

Le carbone étant au centre du tétraèdre, il est d'abord évident que, quel que soit le sommet substitué, il n'y aura qu'un seul dérivé possible, le tétraèdre étant régulier.

Remplaçons maintenant deux des sommets quelconques par deux résidus R et R' ; quels que soient les sommets sur lesquels nous opérons cette substitution, nous avons toujours deux schémas superposables.



Il suffira de mettre l'arête RR' sur l'arête RR' pour que les deux figures coïncident.

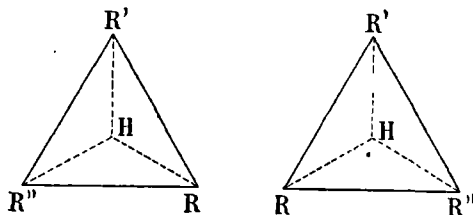
Le tétraèdre présente cette propriété que, quels que soient les sommets sur lesquels ait porté la substitution, les deux résidus R et R' sont toujours sur une même arête.

Donc le tétraèdre régulier rend compte de ces faits expérimentaux :

1° De ne fournir qu'un seul dérivé monosubstitué du méthane ;

2° De ne donner qu'un seul dérivé bisubstitué du même méthane.

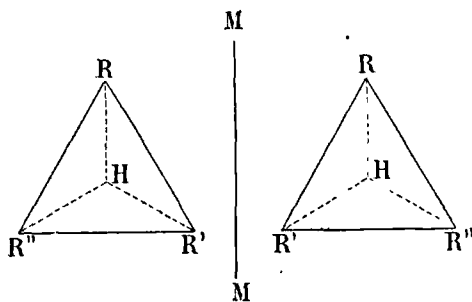
Mais, poussons plus loin la substitution et remplaçons, dans le méthane, trois atomes d'hydrogène par trois restes différents, R R' R''; nous allons voir que nous pouvons faire deux tétraèdres qui possèdent les mêmes éléments mais qui ne sont pas superposables :



Si, en effet, nous essayons de faire coïncider ces deux tétraèdres, par exemple, en appliquant l'arête R'R de l'un sur l'arête R'R de l'autre, nous voyons que R' de l'un vient sur H de l'autre et réciproquement.

Ces deux schémas n'étant pas superposables, nous sommes conduits, si la formule tétraédrique est vraie, à admettre l'existence de deux isomères du méthane trisubstitué par des restes différents.

Remarquons que ces deux isomères sont formés des mêmes parties, ils devront donc, *a priori*, avoir des propriétés très voisines. Remarquons encore que les deux schémas obtenus sont l'image l'un de l'autre dans un miroir :

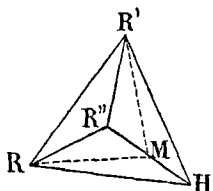


Ils sont, comme on dit, *énantiomorphes*, ce qui veut dire de forme contraire (*énantios*, en grec, signifie contraire, et *morphè*, forme).

Enfin ces deux figures ne possèdent plus de plan de symétrie¹.

1. On appelle *plans de symétrie du tétraèdre* les plans contenant une arête et divisant l'autre arête en deux parties égales, ces plans passent par conséquent par le centre de gravité de l'atome de carbone central.

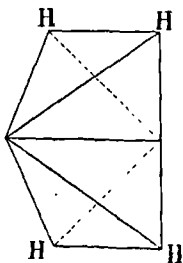
Si en effet nous faisons passer un plan $R'R'M$ par une arête quelconque du tétraèdre de façon à ce qu'elle divise l'arête opposée en deux portions égales, la partie située à droite de ce plan n'est pas identique à la partie qui est située à gauche.



Si RMR' est ce plan, à gauche, en regardant l'arête $R'R'$, nous avons R'' , et à droite, à égale distance H , il n'y a donc pas là de plan de symétrie, et nous pourrions montrer qu'il en est de même pour tous les plans analogues contenant une arête du tétraèdre.

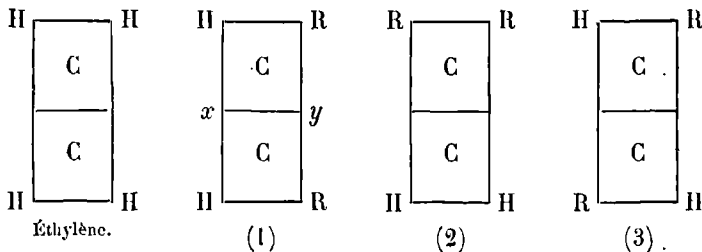
Ainsi donc, la seule notion de l'isomérisie qui nous a conduit à admettre la forme tétraédrique pour la molécule du méthane, nous a, de plus, permis, en admettant cette forme, de prévoir l'existence d'isomères très voisins, images l'un de l'autre dans un miroir et ne possédant pas de plans de symétrie. Nous verrons que ces trois qualités appartiennent aux corps doués de la propriété de faire tourner le plan de polarisation, aux isomères que l'on désigne sous le nom d'*isomères optiques*.

ISOMÉRIE FUMARIQUE ET MALÉIQUE. — Considérons maintenant le cas où la molécule contient deux atomes de carbone échangeant entre eux deux valences, c'est-à-dire possède une fonction carbure éthylénique; nous pouvons représenter ce fait en mettant en contact deux arêtes de deux tétraèdres.



Éthylène.

Ne considérons, pour simplifier les figures, que la projection des plans contenant les atomes d'hydrogène ; nous allons créer ainsi, en remplaçant deux atomes d'hydrogène de l'éthylène par deux résidus R, trois schémas différents :



Les schémas (1) et (2) sont des isomères ordinaires, puisqu'ils ont les atomes R, R attachés à deux atomes de carbone différents; les schémas (3) et (1) possèdent les mêmes groupements attachés aux mêmes atomes de carbone, mais ne sont pas superposables; leur forme dans l'espace, leur forme solide n'est pas la même : ce sont des isomères stéréochimiques.

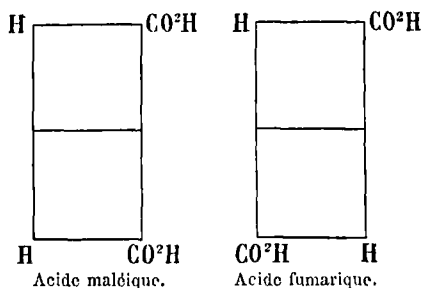
Remarquons que les corps ainsi constitués possèdent au moins un plan de symétrie; dans la figure (1), il y en a un perpendiculaire au plan du tableau passant par la ligne xy et un autre qui est contenu dans le plan du tableau; dans la figure (3) c'est le plan passant par les arêtes HR et contenu dans le plan du tableau.

L'application pure et simple du tétraèdre nous conduit donc à prévoir l'existence de deux isomères stéréochimiques dans les dérivés bisubstitués de l'éthylène.

Elle nous montre de plus que ces corps possèdent un plan de symétrie, et nous allons voir tout à l'heure que l'existence de ce plan supprime toute action sur la lumière polarisée, supprime, en un mot, le pouvoir rotatoire.

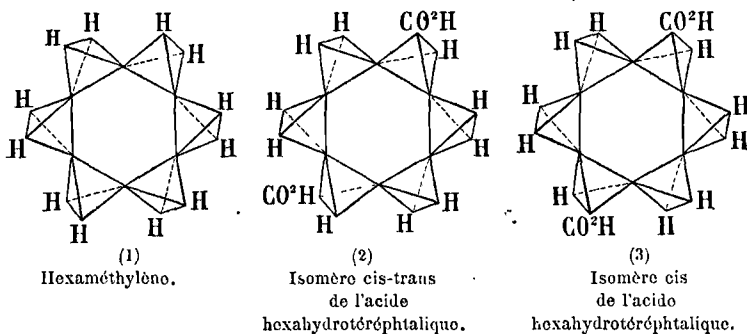
Or, ces dérivés existent; pour n'en citer qu'un exemple bien connu, signalons les acides fumarique et maléique qui résultent du remplacement de deux atomes d'hydrogène de

l'éthylène par deux groupements fonctionnels acide — CO^2H .
Donnons *a priori* leurs formules de constitution :



nous verrons, à propos de leur histoire, comment on établit les formules de ces acides et quelles sont leurs propriétés. Il nous suffit de savoir maintenant, que la prévision à laquelle nous avons été conduits en considérant comme tétraédrique l'édifice moléculaire du carbone est vérifiée.

Nous pouvons enfin envisager les chaînes cycliques, par exemple celles dans lesquelles six atomes de carbone sont réunis entre eux de façon à former une chaîne continue et nous arrivons encore à la notion de l'existence d'isomères stéréochimiques, comme le montrent les schémas des *acides hexahydro-téréphtaliques* dont nous donnons les formules ci-dessous.



Le schéma (1) représente une chaîne de six atomes de carbone possédant leur maximum de saturation d'hydrogène; le schéma (3) représente cette même chaîne où nous avons remplacé deux atomes d'hydrogène par deux groupements acides

CO^2H et où cette substitution a été faite sur les angles solides qui se trouvent en avant du plan du tableau; dans la figure (2), la même substitution a été faite sur les mêmes atomes de carbone, mais une des substitutions a été faite sur l'angle solide situé en avant du plan du tableau et l'autre sur l'angle solide situé en arrière de ce plan.

Nous avons ainsi deux figures qui ne sont pas superposables bien que constituées par les mêmes parties rangées sur les mêmes atomes de carbone. Ce sont deux isomères stéréochimiques, les deux schémas (2) et (3) représentent les deux acides hexahydrotéréphtaliques qui sont connus depuis les beaux travaux de M. Baeyer.

On désigne sous le nom d'isomère *cis* celui qui a les deux groupements fonctionnels acides d'un même côté du plan du tableau, et l'on donne le nom d'isomère *cis-trans* à celui qui les possède au-dessus et au-dessous de ce même plan.

C'est, en somme, la même isomérisie que dans la série éthylénique; l'isomère *cis* correspondant à l'acide maléique, on le désigne quelquefois sous le nom d'*isomère maléiforme*; l'isomère *cis-trans*¹ correspond à l'acide fumarique, on le désigne sous le nom de *fumariforme*.

Toutes les conclusions qui découlent de la forme tétraédrique de la molécule se trouvent donc vérifiées.

Nous allons maintenant montrer qu'on arrive à cette même notion du tétraèdre par un tout autre ordre d'idées, par la seule considération de la théorie du pouvoir rotatoire.

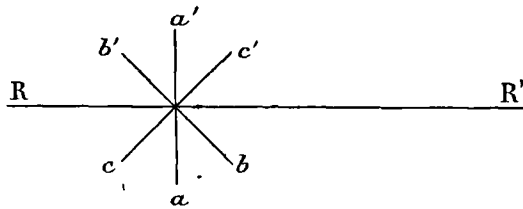
Disons un mot de la théorie du pouvoir rotatoire.

Notions de polarisation rectiligne. — DÉFINITIONS. — On admet que la lumière est due aux vibrations de l'éther. Un rayon de lumière naturelle est constitué par des vibrations perpendiculaires à la direction du rayon et qui s'effectuent dans l'infinité des plans qu'on peut faire passer par ce rayon.

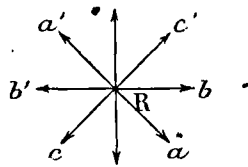
Si RR' est un rayon lumineux, ses vibrations sont perpen-

1. On dit le plus généralement par abréviation *trans* au lieu de *cis-trans*; il est bien évident que l'isomère *cis* est identique à l'isomère *trans*.

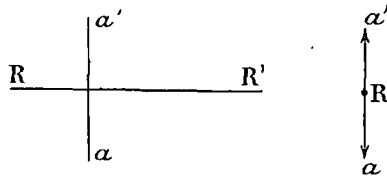
diculaires à cette direction, et on peut les représenter par aa' , bb' , cc' .



Si nous considérons la trace R de ce rayon RR' pénétrant perpendiculairement au plan du tableau, les vibrations seront représentées par les droites aa' , bb' , cc' , etc., que l'on peut faire passer par cette trace. Ces droites représentent les traces des plans perpendiculaires au plan du tableau et passant par la direction du rayon :

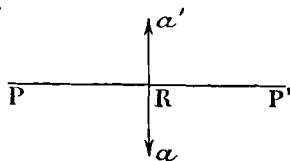


POLARISATION RECTILIGNE. — Dans un rayon de lumière polarisée, les vibrations s'effectuent encore perpendiculairement à la direction du rayon, mais dans un seul des plans qu'on peut faire passer par la direction de ce rayon, ce que nous représentons, en employant le même moyen graphique que tout à l'heure, par les deux figures ci-dessous :



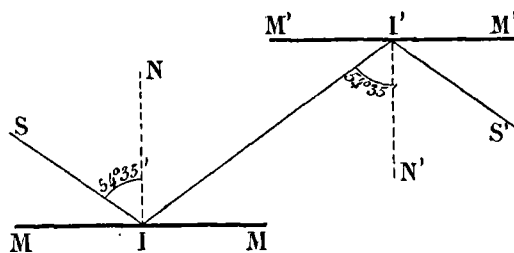
La polarisation a donc eu pour effet de contraindre les vibrations se faisant dans tous les azimuts à s'effectuer dans un seul

de ces azimuts, par exemple dans le plan $aR a'$ perpendiculaire au plan du tableau et passant par la trace aa' .



Si aa' est la vibration contenue dans le plan du tableau, PRP' représente la trace du plan de polarisation perpendiculaire au plan du tableau : en effet Fresnel a fait l'hypothèse, vérifiée ensuite par l'expérience, que dans un faisceau de lumière polarisée, les vibrations s'effectuent perpendiculairement au *plan de polarisation*. Le plan de polarisation est donc défini par ce fait qu'il contient le rayon polarisé et qu'il est perpendiculaire au plan de vibration : c'est le plan représenté par la trace PRP' .

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Si l'on reçoit un rayon lumineux SI sur un miroir MM et sous l'incidence de $54^{\circ} 35'$ avec la normale, on obtient un rayon réfléchi II' . Recevons ce rayon sur un autre miroir $M'M'$ parallèle au premier, et de telle manière que l'angle d'incidence soit encore $54^{\circ} 35'$, et faisons tourner le miroir supérieur $M'M'$ autour de II' comme axe, le rayon



réfléchi $I'S'$ a cette fois une intensité variable suivant l'angle que font les deux plans d'incidence SIN , $II'N'$, on remarque que l'intensité du rayon $I'S'$ est maxima quand les deux plans d'incidence ou plans de polarisation des deux miroirs sont parallèles ; cette intensité va sans cesse en décroissant pour devenir nulle au moment où les deux plans sont perpendiculaires l'un sur l'autre. Le rayon II' , qui jouit ainsi de la propriété d'être éteint

par la rotation du plan $N'I$, est dit *polarisé*; le miroir MM qui lui communique cette propriété est dit *polariseur*; enfin le miroir $M'M'$ qui permet de le reconnaître est appelé *analyseur*.

Voici *l'appareil de Biot* qui sert pour cette démonstration.

La variation de l'intensité lumineuse du rayon réfléchi par le miroir analyseur s'explique de la manière suivante.

Désignons d'abord sous le nom de *plan d'incidence* le plan déterminé par le rayon incident et la normale du miroir polariseur, et sous celui de *plan d'émergence* le plan qui contient le rayon polarisé et le rayon émergent.

La réflexion sur le premier miroir nous a donné un rayon polarisé dans le plan d'incidence et dont les vibrations s'effectuent perpendiculairement à ce plan. Considérons une de ces vibrations; elle fait avec le plan d'émergence des angles qui varient de 0° à 90° pour les diverses positions du second miroir. Cette vibration peut être décomposée en deux autres : l'une perpendiculaire au plan d'émergence et l'autre contenue dans ce plan. Mais, le rayon réfléchi par l'analyseur est polarisé dans le plan d'émergence, c'est-à-dire qu'il ne peut être constitué que par des vibrations perpendiculaires à ce plan. Il en résulte que la composante correspondante fournie par la vibration que nous avons considérée entrera seule dans la constitution du rayon réfléchi sur le second miroir.

Or, si le plan d'incidence et le plan d'émergence coïncident, la composante qui y est contenue s'annule tandis que la composante perpendiculaire et avec elle l'intensité du rayon réfléchi atteint la valeur maxima. Si, au contraire, les plans d'incidence et d'émergence font entre eux un angle droit, la composante perpendiculaire au plan d'émergence, qui seule

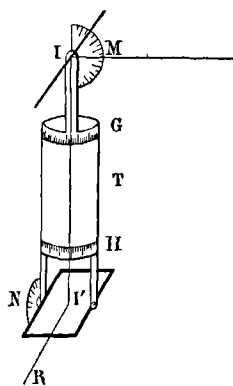
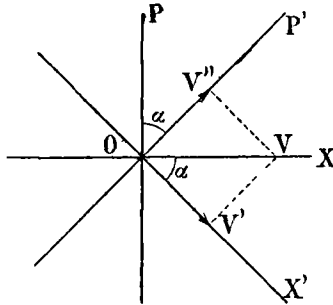


FIG. 37. — Appareil de Biot. T, tube métallique portant deux anneaux gradués G et H; I et I', miroirs; N et M, cercles divisés en degrés et minutes destinés à mesurer l'inclinaison des miroirs; R I I', plan de polarisation; I' I, rayon polarisé; l'anneau G permet, tout en conservant l'angle d'incidence de $5^\circ 35'$, de donner au plan de polarisation du rayon émergent toutes les positions par rapport au plan de polarisation primitif.

peut former le rayon réfléchi, s'annule et le rayon est éteint.

La théorie rend très bien compte de ce phénomène. Soit OP



la projection du plan de polarisation sur le premier miroir, MM et OP' la projection du plan de réflexion sur le second miroir M'M'. La vibration du rayon polarisé dans le plan OP s'effectuera dans un plan perpendiculaire suivant OX. Si nous en exprimons l'amplitude par OV, cette vibration pourra se décomposer suivant OP' et OX' en deux autres : OV' et OV''. Mais nous avons vu que la vibration est toujours perpendiculaire au plan de polarisation, il en résulte que seule la vibration OV' interviendra dans la formation du rayon réfléchi sur le second miroir et que la vibration OV'', comprise dans ce plan, sera sans effet, c'est-à-dire sera annihilée.

Nous pouvons chercher quelle est l'intensité de la lumière réfléchie par rapport à l'intensité du rayon incident.

L'angle des deux plans d'incidence et d'émergence POP' étant α , l'angle VOV' lui est égal, et l'on a $OV' = OV \cos \alpha$.

D'autre part, on admet que les intensités sont proportionnelles aux carrés des amplitudes, ces dernières étant représentées par OV et OV'; on a donc :

$$\frac{I}{I'} = \frac{V^2}{V'^2 \cos^2 \alpha} = \frac{1}{\cos^2 \alpha}$$

Si nous admettons que l'intensité du rayon incident est égale à 1, nous avons :

$$I' = \cos^2 \alpha$$

Faisons $\alpha = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$

Si $\alpha =$	0°	90°	180°	270°
I' devient	1	0	1	0

L'intensité I' du rayon réfléchi est donc égale à celle du rayon incident quand les plans d'incidence et d'émergence coïncident ($\alpha = 0$ et $\alpha = 180$), elle est au contraire nulle quand ces plans sont perpendiculaires ($\alpha = 90^\circ$ et $\alpha = 270$).

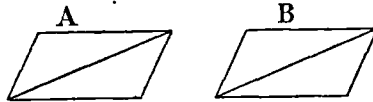
POLARISATION PAR RÉFRACTION. — Mais on peut polariser un rayon autrement que par réflexion. En effet, certains cristaux, le spath d'Islande en particulier, jouissent de la propriété de donner deux rayons réfractés, l'un appelé *rayon ordinaire* parce qu'il suit les lois de Descartes (lois de la réfraction ordinaire), l'autre *rayon extraordinaire* parce qu'il n'y obéit pas. De plus, ces rayons au sortir du spath sont polarisés dans deux plans perpendiculaires, et on peut facilement reconnaître cette propriété en les recevant sur un miroir analyseur sous l'angle de polarisation; on voit ainsi que le rayon extraordinaire est polarisé dans un plan perpendiculaire à la section principale¹ tandis que le rayon ordinaire est polarisé dans un plan parallèle à cette section. Or quand un rayon est polarisé dans un plan, on admet et on démontre que ses vibrations s'effectuent perpendiculairement à ce plan.

De ce qui précède, nous devons donc retenir que les vibrations du rayon extraordinaire s'effectuent dans le plan même de la section principale du spath. Cela posé, considérons un cristal de spath et imaginons qu'au moyen d'un artifice spécial on élimine le rayon ordinaire pour ne laisser subsister que l'extraordinaire, le cristal ainsi modifié s'appelle un *nicol*.

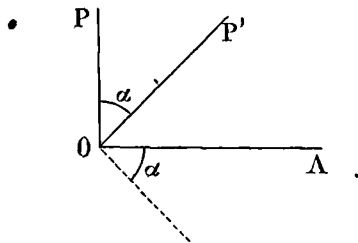
Considérons deux nicols représentés par leurs sections principales A et B. Si ces deux sections sont parallèles, la vibration qui s'effectue dans le plan A pourra traverser la section B qui est pour ainsi dire le prolongement du premier cristal, et l'intensité du rayon lumineux ne sera pas réduite. Supposons que les deux sections fassent un angle de 90° , les vibrations qui tomberont sur le nicol B étant perpendiculaires au plan de la section principale ne pourront plus passer, il y aura obscurité. On dit alors que les nicols sont à l'extinction. On conçoit que si l'angle varie de 0° à 90° , l'intensité de la lumière passant à tra-

1. La section principale est définie par un plan d'incidence normal à une face et contenant l'axe.

vers le nicol B diminuera progressivement suivant la même loi que tout à l'heure. Dans cette expérience, le nicol A a polarisé la lumière comme précédemment le miroir MM, le nicol B a fonctionné comme le miroir M'M', nous appellerons le premier nicol *polariseur* et le second nicol *analyseur*.



Supposons maintenant que les deux nicols soient à l'extinction et représentons les plans de leurs sections principales par OP, OA. Que faudrait-il pour faire reparaitre la lumière sans toucher aux nicols ?



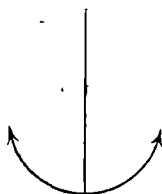
Il faudrait faire tourner le plan OP dans lequel s'effectue la vibration au sortir du polariseur. En effet, supposons que le plan OP tourne d'un angle α , la direction n'est plus perpendiculaire sur OA, par conséquent l'extinction ne subsiste plus¹ et il passe une certaine quantité de lumière déterminée par la valeur de cet angle. Or, certaines substances jouissent de la propriété de faire tourner le plan OP sans qu'il soit nécessaire de toucher aux nicols, on dit que ces substances sont douées du pouvoir rotatoire.

POLARISATION ROTATOIRE. — Si entre deux nicols à l'extinction, c'est-à-dire deux nicols dont les sections principales sont à angle droit, nous introduisons, par exemple, une solution sucrée, nous voyons réapparaître immédiatement la lumière,

1. Remarquons en passant qu'on pourrait facilement mesurer cet angle α en tournant l'analyseur jusqu'à ce que l'extinction fût rétablie de nouveau, OA' serait alors perpendiculaire à OP', et l'angle AOA', dont on a tourné l'analyseur, serait précisément l'angle α .

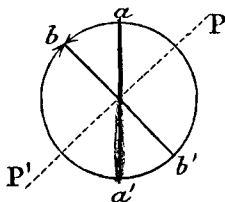
la solution sucrée a produit le même effet que si nous avions fait tourner l'un des nicols, elle a donc produit un effet de rotation. On dit que la solution sucrée possède le *pouvoir rotatoire*.

Fresnel a donné une théorie du pouvoir rotatoire. Il part de ce principe qu'une vibration rectiligne peut être considérée comme résultant de la composition de deux vibrations circulaires inverses.



Vibration rectiligne se dédoublant en deux vibrations circulaires.

La rotation du plan de polarisation est due à ce que l'un des rayons circulaires va plus vite que l'autre. La recombinaison de ces deux vibrations détermine la position du plan de polarisation qui est perpendiculaire au plan de la vibration.



Ainsi la vibration aa' rectiligne s'est dédoublée en deux vibrations circulaires $a'b'a$ et $a'ba$; elles se recomposent après le passage dans le milieu actif en une vibration rectiligne bb' , et la trace du plan de polarisation est représentée par PP' perpendiculaire à bb' .

Si l'un des rayons, le droit par exemple, marche plus vite que le gauche, le pouvoir rotatoire sera gauche; si c'est le gauche, au contraire, qui possède la plus grande vitesse, le pouvoir rotatoire sera droit, la recombinaison en une vibration rectiligne se faisant à droite ou à gauche, en sorte que le plan de polarisation est déplacé dans le même sens. Dans les cristaux, cette différence de vitesse des deux rayons ne peut s'expliquer

qu'en admettant que la partie droite du cristal n'est pas semblable à la partie gauche, et que l'un des deux rayons éprouve des obstacles réguliers dans sa marche, et nous pouvons à ce propos citer la phrase de Pasteur, le milieu formé par le cristal est dissymétrique à la façon d'une hélice, par exemple, et ne possède pas de plan de symétrie.

On peut démontrer ainsi que tout milieu actif sur la lumière polarisée est forcément dissymétrique, c'est-à-dire ne possède pas de plan de symétrie.

Démontrons, d'abord, qu'il ne peut pas posséder de plan de symétrie passant par la direction du rayon lumineux.

Si, en effet, il y avait un plan de symétrie passant par le rayon lumineux, la partie gauche serait semblable à la partie droite dans le milieu considéré, et il n'y aurait pas de raison pour que la vitesse des deux circulaires fût différente. Ils auraient donc même marche, et par conséquent leur recombinaison se ferait dans le plan de symétrie. Il n'y aurait pas de rotation du plan de la lumière polarisée, et par conséquent pas de pouvoir rotatoire, ce qui est précisément contraire à la donnée primitive. **Donc un milieu actif ne peut pas posséder de plan de symétrie passant par la direction du rayon lumineux.**

On peut démontrer exactement de la même façon **qu'il ne peut pas non plus posséder de plan de symétrie perpendiculaire à la direction de ce rayon.**

On peut encore démontrer qu'un cristal actif ne peut pas avoir de plans de symétrie. Examinons, en effet, un cristal appartenant au système cubique et possédant le pouvoir rotatoire. Ses cristaux agissent sur la lumière polarisée dans toutes les directions. Or c'est le cristal qui peut renfermer le plus de plans de symétrie; comme il est actif dans tous les sens, il s'ensuit qu'il n'en possède pas, ce qui serait contraire à la notion même du pouvoir rotatoire¹.

On en conclut que :

1° Dans les cristaux actifs qui à l'état dissous ne possèdent pas le pouvoir rotatoire, celui-ci a pour seule cause la structure

1. On sait que ces cristaux possèdent l'hémiédrie non superposable.

cristalline dissymétrique, l'arrangement dissymétrique des molécules cristallines dans le cristal (Biot).

2° *Dans les corps liquides dissous ou gazeux, le pouvoir rotatoire est dû uniquement à la forme dissymétrique de la molécule chimique.*

3° *Dans les corps qui possèdent le pouvoir rotatoire à l'état cristallin et à l'état de dissolution, le pouvoir rotatoire est dû simultanément à la dissymétrie de la molécule cristalline et à la dissymétrie de la molécule chimique.*

Voyons les propriétés d'un corps dissymétrique.

Le propre d'un corps dissymétrique est d'avoir une image qui ne lui est pas superposable, telle est, par exemple, la main gauche; vue dans une glace, elle donne une image qui représente la main droite, or la main droite et la main gauche ne sont pas superposables. On dit que de tels objets sont énantiomorphes.

M. Pasteur a formulé un certain nombre de propositions relatives au pouvoir rotatoire.

1° Le groupement des atomes dans la molécule d'un corps actif ne peut se faire que suivant un ordre dissymétrique.

2° A un corps de dissymétrie droite correspond un corps de dissymétrie gauche; par exemple, à un tétraèdre irrégulier droit correspond un tétraèdre irrégulier gauche.

3° Toutes les propriétés de deux inverses optiques sont les mêmes, sauf leur action sur la lumière polarisée, qui est égale mais de sens contraire; ils ont même solubilité, même densité, mêmes réactions chimiques¹.

4° Deux inverses optiques ont la propriété de se combiner à molécules égales pour donner naissance à un corps qui ne possède plus de pouvoir rotatoire et que l'on désigne sous le nom de *racémique*. Si l'on mélange, en solution aqueuse, une mo-

1. Cependant ceci ne paraît pas absolu; MM. Jungfleisch et Leidié ont montré que la solubilité des acides tartriques droit et gauche n'étaient pas la même, et il importe d'attirer l'attention là-dessus car c'est un fait incompatible avec la théorie. M. Chabrié a montré également que leur toxicité était différente. Mais ceci n'a rien qui doive nous surprendre, l'organisme étant un milieu possédant des agents chimiques dissymétriques et nous savons qu'un solvant actif dissout deux énantiomorphes en quantités inégales.

lécute d'acide tartrique droit et une molécule d'acide gauche, on obtient une molécule d'acide tartrique racémique. Ce corps est *inactif par compensation*; les pouvoirs rotatoires des deux acides qui entrent dans sa molécule, étant égaux et de sens contraire, s'annulent.

5° Les racémiques sont dédoublables en leurs composants actifs. Ainsi, en partant de l'acide tartrique racémique, on peut revenir à l'acide droit et à l'acide gauche.

Dédoublement des racémiques en composés actifs. — Il y a pour cela trois méthodes qui sont dues toutes les trois à Pasteur.

La première est basée sur l'existence ordinaire d'une facette hémihédrique dans les composés doués du pouvoir rotatoire moléculaire et qui sont susceptibles de cristalliser, et sur ce fait que les sels des acides bibasiques racémiques sont capables de se dédoubler à partir d'une température donnée en leurs composants droit et gauche; on combine le corps acide qui est à l'état de racémique et que l'on veut séparer en composés droit et gauche avec deux bases différentes. On trie à la loupe un cristal sur lequel on a reconnu une facette hémihédrique, soit par exemple une facette hémihédrique droite. On amorce la solution du sel avec le cristal choisi, et le sel droit cristallise; on le sépare. Le sel gauche cristallise alors, soit spontanément, soit, mieux, en l'amorçant avec un cristal de sel gauche choisi comme tout à l'heure. Il faut opérer à une température déterminée pour provoquer le dédoublement du racémique qui se comporte à basse température comme une espèce unique, indédoubleable.

En mettant l'acide organique en liberté au moyen d'un acide minéral, on obtiendra un corps de pouvoir rotatoire droit ou gauche suivant que l'on aura opéré sur le sel droit ou gauche.

La deuxième méthode est basée sur ce fait que les isomères optiques d'un même acide combinés à une base active donnent des sels dont la solubilité est bien différente¹.

Supposons que nous voulions séparer l'acide valérique racémique en ses composants droit et gauche, nous allons par

1. Rappelons-nous que lorsqu'il s'agit d'une base inactive, la solubilité des sels droit et gauche est la même.

exemple le combiner à la strychnine droite. L'un des isomères donnera un valérate de strychnine moins soluble, on le séparera, et le résidu mis à cristalliser donnera, à son tour, l'inverse optique du premier; il sera facile de remonter de ces sels aux acides générateurs. Cette méthode est réversible, c'est-à-dire que si on désire séparer les isomères optiques qui constituent une base racémique, on peut la combiner avec un acide actif. Ici encore la solubilité des sels est différente, et l'on pourra profiter de cette propriété pour isoler les sels de la base racémique qui sera ainsi dédoublée. M. Ladenburg a mis à profit cette propriété pour dédoubler, la conicine racémique faite par synthèse, en isomères, droit et gauche. En combinant la base artificielle avec l'acide tartrique droit et en l'amorçant avec un cristal de tartrate droit de conicine droite, ce sel s'est déposé du racémique; on l'a isolé et le tartrate droit de la conicine gauche s'est ensuite déposé et a permis d'isoler la conicine gauche.

Enfin la troisième méthode est la plus générale. Certains micro-organismes tels que le *penicillium glaucum*, l'*aspergillus niger*, les levures et certaines bactéries, mis dans un milieu où ils sont susceptibles de se développer, utilisent pour leur nourriture un composé racémique synthétique. Or il se trouve qu'ils choisissent de préférence l'une des deux molécules qui constituent le racémique. Tantôt ils détruisent le dérivé droit et laissent le dérivé gauche, tantôt, au contraire, ils détruisent le gauche et laissent le droit.

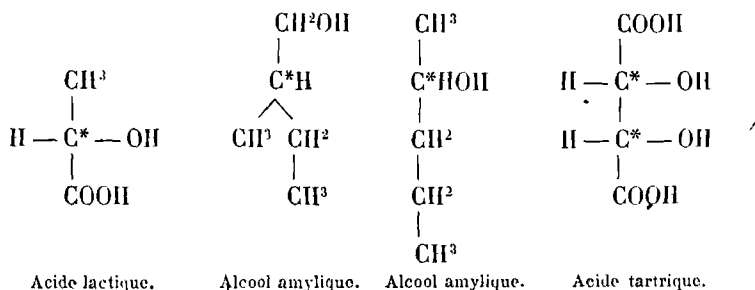
Si l'un des deux isomères existe dans la nature, c'est de préférence celui-là qu'ils détruiront. Ainsi la levure de bière mise en présence de lévulose racémique (fructose) détruit le lévulose gauche qu'elle peut rencontrer dans le sucre interverti ou dans certains fruits et laisse alors le lévulose droit. Il faut cependant arrêter la fermentation à un moment donné, car elle finirait par détruire aussi le corps droit.

Lorsque Pasteur fit ses mémorables recherches, les formules de constitution qui devaient découler de la quadrivalence du carbone mise en relief par MM. Kekulé et Couper n'étaient pas encore en cours, et les remarques de Pasteur s'appli-

quaient à la molécule tout entière. Il appartenait à MM. Le Bel et Van't Hoff de montrer que, si les diverses parties de la molécule contribuent à créer la dissymétrie, il suffit qu'elle renferme un seul carbone dissymétrique pour que, par ce fait seul, le corps possède le pouvoir rotatoire.

Ainsi une molécule qui contient un atome de carbone, dont les quatre capacités de saturation sont satisfaites par des restes différents, doit posséder le pouvoir rotatoire. Or, la formule de constitution nous indique que tel ou tel corps possède un atome ainsi constitué, et nous prévoyons immédiatement qu'il aura le pouvoir rotatoire.

Pasteur, de ce qu'un corps est doué du pouvoir rotatoire, déduit que ce corps a une molécule dissymétrique; MM. Le Bel et Van't Hoff, au contraire, prévoient, étant donnée sa constitution, qu'il aura le pouvoir rotatoire. Soient, par exemple, les formules ci-dessous :



Examinons dans la formule de l'acide lactique le carbone marqué d'un astérisque; il est uni à un groupe CH^3 , à un atome d'hydrogène, à un oxhydryle et à un groupement COOH ; ses quatre valences sont saturées par des restes différents; il est dissymétrique, le corps doit avoir le pouvoir rotatoire. On sait, en effet, qu'il existe un acide lactique droit, un acide lactique gauche, et un acide racémique inactif par compensation.

Prenons la formule (2), le carbone marqué d'un astérisque est uni à un atome d'hydrogène, à un groupe CH^2OH , à un méthyle CH^3 et à un éthyle $\text{CH}^2\text{-CH}^3$; cet atome est dissymétrique, le corps doit avoir le pouvoir rotatoire. On a trouvé en effet que l'alcool amylique qui répond à cette formule donne un alcool droit, un gauche et un racémique.

Nous pourrions poursuivre ainsi sur les autres exemples.

A l'époque où MM. Le Bel et Van't Hoff émirent cette hypothèse, un certain nombre de corps qui possédaient des carbones asymétriques n'avaient pas le pouvoir rotatoire et d'autres qui passaient pour posséder le pouvoir rotatoire, n'avaient pas de carbones asymétriques. Ces deux savants étudièrent tous ces corps, dédoublèrent, au moyen des méthodes de Pasteur, les racémiques, et montrèrent que l'on devait attribuer à une impureté le pouvoir rotatoire des corps qui n'avaient point de carbone asymétrique.

Aujourd'hui, cette hypothèse peut être considérée comme une loi.

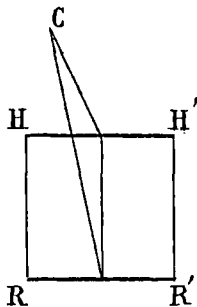
Voilà, exposée succinctement, la théorie du pouvoir rotatoire; montrons comment elle conduit à la notion du tétraèdre et suivons le même ordre d'idées que pour la démonstration de l'existence de ce dernier en partant de l'isomérisie.

1° Les centres de gravité des atomes constituant un édifice moléculaire autour d'un atome de carbone ne peuvent pas être dans le même plan que ce dernier.

En effet, s'ils étaient dans un plan, celui-ci serait plan de symétrie puisqu'il n'y aurait rien ni à droite ni à gauche, et il ne pourrait pas y avoir de corps doués de pouvoir rotatoire, ce qui est contraire à l'expérience.

2° L'atome de carbone ne peut être situé ni au-dessus ni au-dessous du plan supposé contenir les centres de gravité des molécules unies au carbone.

Si cela était, en effet, un atome de carbone uni à deux restes



différents devrait posséder le pouvoir rotatoire; il est, en effet,

aisé de voir au moyen de la figure qu'un dérivé bisubstitué du méthane n'aurait pas de plan de symétrie et par conséquent serait doué du pouvoir rotatoire, ce qui est contraire à l'expérience.

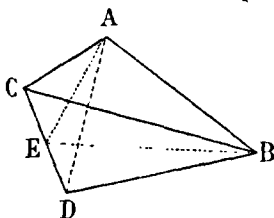
Jusqu'aujourd'hui, on n'a jamais pu constater le pouvoir rotatoire sur un corps constitué de cette façon. Nous n'avons donc plus qu'une seule hypothèse, l'atome de carbone est environné par les centres de gravité des molécules qui lui sont combinées.

3° L'atome de carbone ne peut pas être situé dans l'intérieur d'un tétraèdre irrégulier.

Supposons, en effet, qu'il en soit ainsi; si le tétraèdre est tout à fait irrégulier, il n'aura pas de plan de symétrie, et le méthane lui-même étant dissymétrique posséderait le pouvoir rotatoire.

Il faut donc que le tétraèdre possède au moins un plan de symétrie.

Considérons une molécule constituée ainsi:



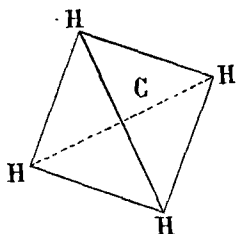
AEB étant le plan de symétrie et divisant l'arête CD en deux parties égales, les radicaux A,C,D,B étant identiques représentent, par exemple, des atomes d'hydrogène.

Si dans un tel tétraèdre nous remplaçons D par un reste R, nous détruisons le plan de symétrie, et le corps devrait prendre le pouvoir rotatoire, de sorte que, dans certains dérivés monosubstitués du méthane, on devrait trouver des corps doués du pouvoir rotatoire: Or on n'a jamais rien constaté de tel.

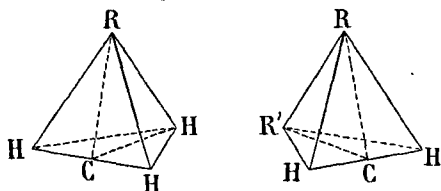
On pourrait, il est vrai, supposer que l'introduction d'un tel radical, en détruisant le plan de symétrie primitif, puisse, par une transformation de la molécule, en rétablir un, mais alors ce serait admettre la variation perpétuelle de l'édifice carboné,

variation inadmissible, car les restes A et B étant égaux doivent rester à la même distance de l'atome de carbone ou éprouver des variations identiques qui ne troubleraient pas la symétrie.

4° L'atome de carbone est situé au centre d'un tétraèdre régulier.

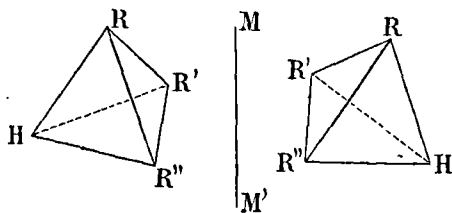


Nous voyons alors qu'en remplaçant un atome d'hydrogène par un reste R, puis par deux restes R, R', il y aura toujours des plans de symétrie détruisant le pouvoir rotatoire.



les plans RCH et RR'C qui contiennent l'arête RH et l'arête RR' et divisent l'arête HH en deux parties égales sont plans de symétrie; ils ont, en effet, à gauche et à droite et à égale distance, un atome d'hydrogène.

Si au contraire nous faisons une troisième substitution par un troisième radical R'' différent; nous n'avons plus de plan de symétrie; nous avons un tétraèdre dissymétrique qui alors possède son énantiomorphe.



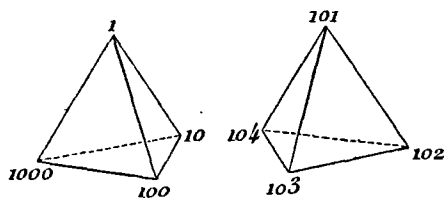
Les deux tétraèdres sont dissymétriques et ne sont plus superposables : l'un est droit, il possédera le pouvoir rotatoire droit; l'autre est gauche, il possédera le pouvoir rotatoire gauche.

Ainsi, par deux voies toutes différentes, nous arrivons à cette notion que les centres de gravité des atomes d'hydrogène qui constituent le méthane sont aux quatre sommets d'un tétraèdre régulier le carbone étant au centre.

Il importe de bien remarquer que ce sont ces sommets, ces angles solides qui sont les directions d'attraction, et que les lignes qui constituent le tétraèdre n'ont d'autre but que de montrer ces sommets.

La conception du tétraèdre telle que nous venons de l'exposer a reçu, dans ces derniers temps, un nouvel appui des travaux de M. Guye.

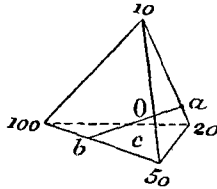
Considérons avec lui deux tétraèdres faits de telle façon que l'un ait à ses sommets des masses égales à 1, 10, 100, 1000, et l'autre des masses égales à 101, 102, 103, 104.



Il est bien évident que de ces deux tétraèdres, le plus dissymétrique est le premier. Or, comme le pouvoir rotatoire est lié à la dissymétrie moléculaire et n'en est qu'une conséquence, plus le tétraèdre sera dissymétrique, plus le pouvoir rotatoire sera grand et le premier de ces tétraèdres devra posséder un pouvoir rotatoire plus grand que le second.

Dans une première approximation M. Guye envisage les masses des corps liés au carbone asymétrique et les suppose condensées à chacun des sommets du tétraèdre. Il cherche alors où se trouve le centre de gravité de la molécule en composant deux à deux les masses considérées comme des forces.

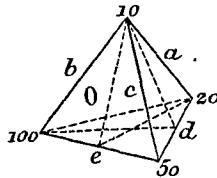
Soit, par exemple, le tétraèdre ci-dessous :



En composant les forces 10 et 20, on trouve un point d'application a qui partage la ligne 10-20 en parties inversement proportionnelles, de même en composant 100 et 50 on trouve un point b qui est le point d'application de la résultante des deux forces 100-50; composons maintenant a et b , nous allons avoir le point d'application de la résultante de toutes les forces qui sont fixées aux sommets des tétraèdres, ce point sera situé en O.

Pour définir la position de ce point O, servons-nous des plans de symétrie du tétraèdre primitivement régulier, c'est-à-dire des plans qui, contenant une arête, divisent l'arête opposée en deux parties égales, et désignons ces plans par l'arête qui y est contenue; soit à nommer le plan AEd , ce plan coupant l'arête d et contenant l'arête a sera désigné sous le nom de plan de symétrie a .

En appliquant cette façon de dénommer les plans à notre tétraèdre nous trouvons que le point O est situé entre les plans a et b et du côté 100, c'est-à-dire du côté de la masse maxima¹.



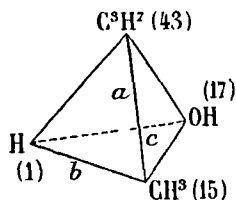
1. En abaissant de ce centre de gravité O des perpendiculaires $d^1, d^2, d^3, d^4, d^5, d^6$, sur les six plans de symétrie primitifs du tétraèdre, et en les multipliant l'un par l'autre, on a le produit d'asymétrie $P = d^1 \times d^2 \times d^3 \times d^4 \times d^5 \times d^6$. On voit que ce produit répond bien aux données du problème; si l'un des termes d^1, d^2, d^3 , etc., devient nul, il n'y a pas de pouvoir rotatoire. Cela veut dire que le centre de gravité se trouve dans un des six plans de symétrie qui devient alors plan de symétrie réel. Si l'un des termes change de signe, le produit change de signe, c'est-à-dire que si le centre de gravité passe au delà d'un des plans qui le détermine, une des distances comptée comme signe + ou - changera son signe.

Cela dit, voici les deux lois qui relient le pouvoir rotatoire à ces masses.

1° *Toutes les fois que le remplacement d'un élément ou d'un radical par un autre dans la molécule laisse le centre de gravité du même côté des plans de symétrie du carbone actif, le pouvoir rotatoire du dérivé substitué ainsi obtenu doit conserver le même signe.*

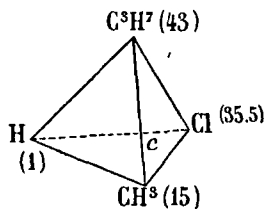
2° *Si par suite de la surcharge d'un des sommets, le centre de gravité primitivement contenu entre deux plans passe au delà d'un de ces plans, le pouvoir rotatoire changera de signe; par exemple s'il est négatif, il deviendra positif.*

Voyons quelques applications. Soit un alcool amylique secondaire lévogyre :



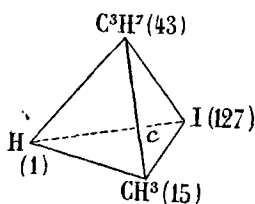
son centre de gravité se trouve situé entre les deux plans de symétrie primitifs a , b , et du côté de C^3H^7 .

Si dans cet alcool nous remplaçons $OH = 17$ par $Cl = 35,5$, le pouvoir rotatoire doit diminuer et s'approcher de 0° car le centre de gravité tend à venir dans le plan primitif de symétrie b . L'expérience montre en effet que l'alcool ayant, à l'origine, un pouvoir rotatoire de $8^\circ,7$ pour 22 centimètres, le pouvoir rotatoire du chlorure est de $0^\circ,22$ pour une longueur de 20 centimètres :



Si nous remplaçons le chlore par l'iode, le centre de gravité de la molécule doit passer au delà du plan b qui coupe l'arête

C^3H^7 — I en deux; il doit donc y avoir changement de signe du pouvoir rotatoire; en effet l'iodure obtenu est dextrogyre : on a trouvé $+ 1^{\circ},18$.



Les cas ne sont pas toujours aussi simples; en effet, nous avons supposé condensées aux sommets du tétraèdre les masses des chaînes carbonées; or, il est bien évident que ce n'est là qu'une approximation, puisque les atomes de carbone sont à une certaine distance les uns des autres, et l'on comprend très bien qu'il en résulte une perturbation due à l'éloignement des atomes de carbone.

Nous nous arrêterons là; ce qui précède suffit pour faire comprendre le grand intérêt qui s'attache à ce genre de recherches.

Conclusion. — Nous admettons donc que la forme de l'édifice moléculaire construit autour d'un atome de carbone est telle que les atomes ou les restes de molécules qui le constituent soient placés aux sommets des angles solides d'un tétraèdre régulier¹; cependant, le plus souvent, en pratique, nous emploierons la formule plane. Nous savons en effet que nous ne pouvons avoir d'isomérisie que lorsqu'un atome de carbone dans la molécule est substituée par quatre radicaux différents, et nous aurons alors une isomérisie à pouvoir rotatoire, toutes les propriétés physiques et chimiques étant les mêmes à part leur action sur la lumière polarisée.

Si nous avons une liaison éthylénique, c'est-à-dire l'échange de deux valences entre deux atomes de carbone voisins, ou si

1. C'est seulement le méthane ou les dérivés du méthane dont les quatre atomes d'hydrogène sont remplacés par quatre restes semblables qui présentent la forme régulière. Il ne faut pas, en effet, oublier qu'une substitution faite dans le méthane par un reste quelconque altère la forme tétraédrique, mais cette altération est régulière et le corps ainsi formé conserve toujours au moins trois plans de symétrie.

la chaîne des atomes de carbone se ferme, nous pourrions alors avoir une isomérisie stéréochimique, et nous serons obligés de recourir au tétraèdre ou à sa projection pour la comprendre. C'est seulement dans ces cas que nous n'utiliserons pas les formules planes¹ d'ailleurs plus simples.

A l'isomérisie se rattachent la polymérisie et la tautomérisie.

POLYMÉRIE

On désigne sous le nom de polymère d'un corps un autre corps qui donne à l'analyse les mêmes chiffres que le premier, mais dont la grandeur moléculaire est deux, trois ou n fois plus grande. En un mot, un polymère résulte de l'union en une même molécule de deux, trois ou n molécules du composé primitif.

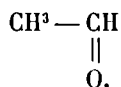
On distingue deux sortes de polymérisie :

- 1° Celle qui permet le retour au type primitif;
- 2° Celle qui ne le permet pas.

POLYMÉRIE AVEC RETOUR AU TYPE PRIMITIF

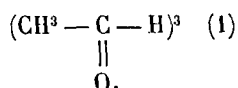
Quand une molécule s'unit avec une autre molécule, l'union peut se faire soit par le carbone, soit par les atomes déjà unis au carbone, par exemple par l'intermédiaire de l'oxygène ou de l'azote.

Quand l'union se fait par le carbone, elle est indestructible, le corps ne revient plus à la forme primitive. Quand, au contraire, elle se fait par l'oxygène ou l'azote, il y a possibilité de retour au type primitif. Prenons par exemple l'aldéhyde ordinaire :

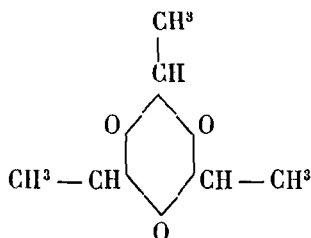


1. Nous verrons encore un autre genre d'isomérisie stéréochimique qui ne dépend plus du carbone mais de l'azote lorsque nous en serons à l'étude des oximes aromatiques.

Sous l'influence de certains agents, traces d'acide chlorhydrique, de chlorure de zinc etc., elle triple sa molécule et donne un corps qui répond par sa grandeur moléculaire à



L'union s'est faite par l'oxygène de la façon suivante :



Chaque atome d'oxygène a rompu sa double liaison avec le carbone et les trois molécules se sont soudées comme l'indique la formule. La distillation seule suffit à ramener en partie ce corps à l'état d'aldéhyde ordinaire, à l'état de molécule simple $\text{CH}^3 - \text{CHO}$.

Le chloral (aldéhyde trichloré), sous l'influence de l'acide sulfurique, se transforme de même lentement en un polymère solide, le parachloral $(\text{CCl}^3 - \text{CH} = \text{O})^3$ qui a une constitution analogue et qui, par distillation, revient à la molécule mère $\text{CCl}^3 - \text{CH} = \text{O}$.

POLYMÉRIE SANS RETOUR AU TYPE PRIMITIF

Au contraire, quand le carbone s'est uni au carbone il n'y a plus possibilité de revenir au type primitif. Si l'on chauffe vers le rouge de l'acétylène $\text{CH} \equiv \text{CH}$, il se condense, comme l'a montré M. Berthelot, en donnant le triacétylène $(\text{CH} \equiv \text{CH})^3$ qui n'est autre chose que le benzène. Mais celui-ci, par quelque procédé que ce soit, ne revient plus au type acétylène, l'union s'étant faite par le carbone. Nous pourrions citer de nombreux

1. Il existe deux isomères de ce type qui sont d'ordre stéréochimique comme l'a montré M. Friedel; nous en ferons l'étude à propos des aldéhydes. ♪

exemples d'une polymérie de ce genre, tel est l'aldol polymère de l'aldéhyde; mais nous nous arrêterons là.

TAUTOMÉRIE

Ce mot nouveau indique la possibilité pour un corps d'exister sous deux formes différentes, ou de se comporter de deux façons différentes suivant le réactif sur lequel il agit.

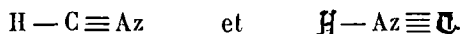
Prenons l'acide cyanhydrique (méthanenitrile), il a pour formule $H - C \equiv Az$, il donne avec les métaux des dérivés métalliques qui devraient être $M - C \equiv Az$, le sel de potassium et d'argent étant $K - C \equiv Az$ et $Ag - C \equiv Az$.

Or, quand on veut faire réagir ces deux sels sur un dérivé iodé des carbures saturés, CHI^3 par exemple, on n'obtient pas le même corps; l'un préparé avec le cyanure de potassium est $CHI^3 - C \equiv Az$, il renferme un groupement nitrile; l'autre obtenu avec le cyanure d'argent est au contraire $CHI^3 - Az \equiv C$: c'est une *carbylamine*, corps totalement différent du nitrile.

Comment comprendre cette réaction?

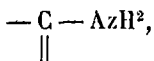
Ou bien le cyanure d'argent dérivant de l'acide cyanhydrique n'a pas la formule que nous lui avons donnée, mais bien la suivante $C \equiv Az - Ag$, ou bien il a la formule primitive, mais, au moment de réagir, il s'est comporté comme s'il possédait la seconde. C'est pour exprimer ces faits qu'on a créé le mot de tautomérie.

L'acide cyanhydrique s'est comporté comme s'il avait deux formes stables à l'état de sel, deux formes tautomériques :

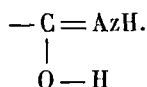


Prenons encore un autre exemple :

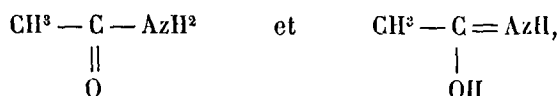
Le groupement fonctionnel amide a pour formule :



le groupement fonctionnel correspondant aux éthers imidés est :



On voit qu'en déplaçant dans cette dernière formule l'atome d'hydrogène qui est lié à l'oxyhydryle et en le fixant sur le groupe =AzH, on tombe sur le groupement fonctionnel amide : on dira que le second groupement est tautomère du premier. En réalité, si nous considérons les corps



le second n'est stable qu'à condition de remplacer l'atome d'hydrogène fixé à l'oxyhydryle par un reste de carbure saturé. Le passage d'une forme tautomère à une autre a reçu le nom de *desmotropie* et le mot *desmotrope* devient ainsi synonyme de tautomère.

Il reste, une fois toutes ces notions connues, à déterminer la place du ou des groupements fonctionnels dans les chaînes carbonées, c'est-à-dire à établir la formule de constitution.

ÉTABLISSEMENT DE LA FORMULE DE CONSTITUTION

Nous possédons la formule brute qui nous a été donnée par l'analyse et la détermination de la grandeur moléculaire; nous connaissons, d'autre part, la fonction chimique du corps, il reste à déterminer la place de cette fonction chimique dans la molécule et la forme de la chaîne carbonée.

On arrive à ce résultat en cherchant à transformer le corps que l'on étudie en un autre de constitution déjà connue, ou bien à le scinder en une série de produits dont la constitution a été déjà établie au moyen de la synthèse.

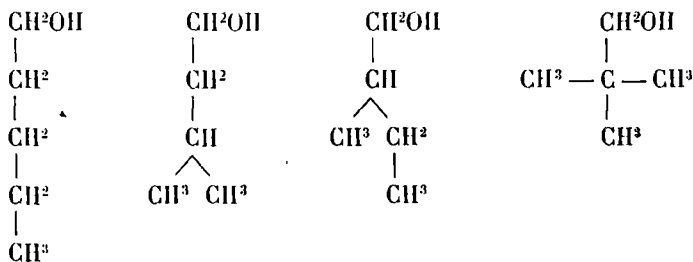
Supposons que nous nous trouvions en présence d'un alcool amylique $C^3H^{12}O$ de constitution inconnue. Nous allons l'oxyder; si l'alcool donne un acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone, c'est que l'alcool est primaire, c'est-à-dire que la fonction alcool est à l'extrémité d'une chaîne.

En effet, le groupement fonctionnel acide $\begin{array}{c} OH \\ | \\ -C=O \end{array}$ n'ayant

qu'une valence libre ne peut être attaché qu'à un seul atome de carbone. Comme la fonction de notre alcool s'est transformée en fonction acide, il s'ensuit que notre groupement fonctionnel alcool n'était attaché qu'à un seul atome de carbone, et nous pou-

vons écrire ce que nous connaissons de notre corps $\begin{array}{c} CH^2OH \\ | \\ C. \end{array}$

Le calcul du nombre d'isomères montre qu'il ne peut exister que quatre alcools primaires qui répondent à la formule $C^3H^{12}O$ ce sont :

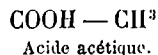
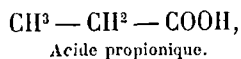


Or, les acides correspondant à ces alcools ont été préparés synthétiquement et sont connus; le produit de notre oxydation sera donc comparé avec ces quatre acides, identifié avec l'un d'eux, d'où l'on déduira la formule de l'alcool correspondant. Si l'acide obtenu est

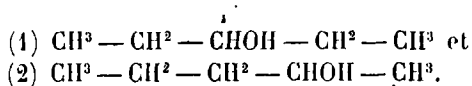


Supposons que notre alcool n'ait pas donné par oxydation d'acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone, mais seulement les acides propionique et acétique, cela veut dire que la fonction alcool n'est pas primaire.

Mettons les deux acides en regard :



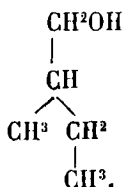
Ils représentent la chaîne de notre alcool qui a été coupée entre le deuxième et le troisième atome de carbone. La fonction alcoolique, disparue dans l'oxydation, se trouvait dans le corps primitif, sur l'un des deux atomes de carbone qui portent maintenant les fonctions acides; nous avons ainsi pour notre alcool deux formules possibles :



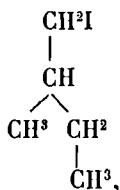
Nous n'aurons qu'à chercher auquel de ces deux alcools se rapporte le nôtre. Si, par exemple, il possédait le pouvoir rotatoire, ce serait certainement la formule (2) qui lui appartiendrait, car le corps (1) est inactif par nature, le carbone alcoolique étant uni à deux restes semblables $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 -$ et possédant dès lors un plan de symétrie.

Ces deux exemples suffiront à montrer combien est délicat l'établissement d'une formule de constitution; mais cette formule une fois établie avec certitude, elle sert de point de départ à l'établissement d'une nouvelle série de corps.

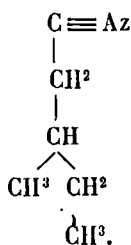
Supposons, en effet, que nous ayons établi avec certitude la formule de l'alcool :



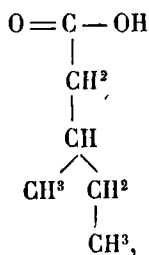
Nous pourrions remplacer l'oxhydryle par un atome d'iode univalent; nous aurons :



puis nous remplacerons I par CAz, ce qui donne :



Nous saponifierons le nitrile formé et nous aurons l'acide



dont la constitution pourra nous servir de base pour établir celle des corps renfermant six atomes de carbone.

Voilà comment on arrive à établir la constitution d'un corps organique; cette constitution est représentée par une formule, et cette formule synthétise toutes les réactions que ce corps est capable de donner.

L'ensemble des procédés qui servent à créer les fonctions et à trouver leurs réactions constitue l'étude de la chimie organique.

DIVISION DE LA CHIMIE ORGANIQUE

La chimie organique forme un tout qu'il est bien difficile de classer. Pendant longtemps on l'a divisée en deux grands groupes : la série grasse et la série aromatique.

La première contenait les corps se rattachant aux graisses, aux corps gras, et la seconde renfermait la série benzénique, à laquelle on avait donné le nom de série aromatique parce qu'un grand nombre de corps odorants naturels en faisaient partie; tels sont : l'*aldéhyde cinnamique*, principe constitutif de l'essence de cannelle; le *salicylate de méthyle*, formant la majeure partie de l'essence de *gaultheria procumbens*; telle est encore la *vanilline*, principe odorant de la vanille. C'était là une classification naturelle, et il se trouve que cette classification a pu être utilisée pendant de longues années. Aujourd'hui elle est insuffisante et fautive; c'est ainsi que des corps qui sont très aromatiques, comme le *citral*, devraient, d'après leur odeur, être rangés dans la série aromatique, tandis que leur formule de constitution en fait nettement des corps voisins des graisses; de plus, un grand nombre de dérivés, comme le pyrrol, le thiophène, etc., ne trouvent leur place ni dans une classe, ni dans l'autre.

On peut aujourd'hui diviser la chimie organique en deux grands chapitres, l'un renfermant les corps à chaîne carbonée ouverte et l'autre les corps à chaîne carbonée fermée, cette fermeture pouvant du reste se faire par un atome d'oxygène, de soufre, d'azote ou de tout autre élément polyvalent.

Le premier chapitre peut être désigné sous le nom de *série acyclique* et renferme l'ancienne série grasse. Le second peut prendre le nom de *série cyclique*, et renferme, outre la série aromatique, tous les corps à *chaîne fermée*.

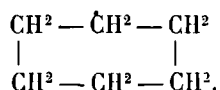
Qu'est-ce donc qu'une chaîne fermée?

Lorsqu'on considère une chaîne d'atomes de carbone normale renfermant, par exemple, six atomes de carbone,



on a un corps à chaîne ouverte, appartenant par conséquent à la série acyclique.

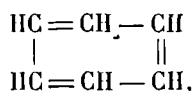
Si nous enlevons simultanément à chacun des méthyles terminaux un atome d'hydrogène, chacun des atomes de carbone pourra saturer sa valence libre par celle de l'autre, et l'on aura ainsi une *chaîne fermée* :



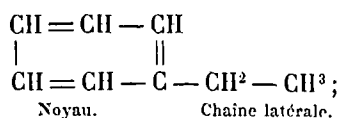
Par la simple raison que cette chaîne est fermée, elle va présenter des propriétés différentes de celles que possède la chaîne ouverte. D'abord elle ne donnera plus naissance à un alcool primaire puisqu'elle ne renferme plus de méthyle; de plus, la symétrie de la molécule est changée; en effet, chacun de ses six atomes de carbone est équivalent, et elle ne donnera qu'un seul dérivé de substitution.

Ce corps n'est donc plus assimilable au corps à chaîne linéaire.

Nous pouvons à cet anneau enlever six atomes d'hydrogène en respectant la quadrivalence du carbone et obtenir :



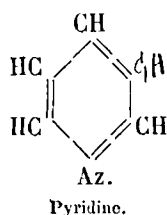
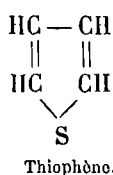
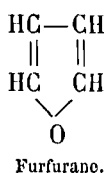
Le corps ainsi formé est lui-même une chaîne fermée, mais possède une série de réactions sur lesquelles nous nous étendrons à propos de la série cyclique et qui le font considérer comme un *noyau*; les doubles liaisons entre les atomes de carbone ont augmenté sa stabilité, il donnera naissance à des fonctions spéciales, phénol, amine phénolique et se comportera, dans la plupart des réactions, comme un corps saturé. A ce noyau peut être rattachée une série de restes hydrocarbonés, dérivés des carbures acycliques; ces restes, soudés aux noyaux, sont appelés *chaînes latérales* :



elles possèdent, en réalité, les propriétés des chaînes ouvertes, les fonctions qui y sont créées sont identiques à celles de la série *acyclique*; mais la fonction du noyau n'a pas disparu et l'on range ces corps, dans la série cyclique.

La fermeture d'une chaîne carbonée peut encore se faire par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre, etc. ; les corps ainsi créés n'en possèdent pas moins un noyau, c'est-à-dire ont une stabilité spéciale et peuvent être le point de départ d'une série considérable de dérivés.

Tels sont, par exemple le furfurane, le thiophène et la pyridine :



Il est bon d'ajouter que l'idée de noyau exige pour être bien comprise une étude approfondie de l'un d'eux. On acquiert la notion de l'existence des noyaux lorsqu'on voit certains corps s'introduire en entier et d'un seul coup dans les réactions, se comportant jusqu'à un certain point comme des éléments; de plus, la molécule qu'ils forment présente en général une grande stabilité et donne naissance à des fonctions spéciales différentes de celles des corps en chaîne ouverte.

PLAN DE L'OUVRAGE

Nous étudierons d'abord la *série acyclique*, puis la *série cyclique*. Dans la série acyclique, nous décrirons en premier lieu les *corps à fonction simple* en partant des carbures comme fonction de support et en allant des substitutions simples aux substitutions complexes, c'est-à-dire en étudiant d'abord les fonctions hologénées, puis la fonction alcool, puis la fonction aldéhyde, enfin la fonction acide.

Nous verrons ensuite les fonctions azotées simples, amine

et nitrile, puis les fonctions résultant de l'association de l'oxygène et de l'azote dans une même molécule : amide et oxime.

Nous aborderons ensuite les fonctions dérivées : éthers-oxydes, éthers-sels. Enfin, nous terminerons en étudiant les fonctions simples qui renferment d'autres éléments que ceux que nous venons de mentionner.

Viennent ensuite les *associations de fonctions* ou *fonctions complexes*, nous les traiterons dans le même ordre que tout à l'heure :

Corps renfermant une fonction alcool et des fonctions carbure non saturé, corps renfermant plusieurs fonctions alcool.

Corps à fonction aldéhyde et à fonction carbure non saturé.

Corps à fonction aldéhyde et à fonction alcool.

Corps renfermant plusieurs fonctions aldéhydiques.

Corps à fonction acide et à fonction carbure non saturé.

Corps à fonction acide et à fonction alcool.

Corps à fonction acide et à fonction aldéhyde.

Corps renfermant plusieurs fonctions acide, et ainsi de suite.

Pour la série cyclique :

Nous étudierons les noyaux purement carbonés, puis les fonctions spéciales dues au noyau : *phénol*, *amine phénolique*, nous passerons alors en revue, dans l'ordre que nous avons indiqué, pour la série acyclique, chacun des groupements fonctionnels existant dans les chaînes latérales rattachées au noyau ainsi que les corps résultant de l'association des fonctions du noyau avec celles de la série grasse.

Nous ferons un chapitre à part des chaînes fermées saturées d'hydrogène ou résultant de la fixation de l'hydrogène sur les noyaux carbonés et désignés sous le nom d'hydrures aromatiques.

Nous examinerons ensuite les noyaux renfermant, comme maille de la chaîne fermée, un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote.

Nous terminerons enfin par l'étude des corps qui se rattachent à ces noyaux azotés : les alcaloïdes.

PREMIÈRE PARTIE

FONCTIONS SIMPLES

CARBURES D'HYDROGÈNE

On désigne sous le nom de carbures d'hydrogène les composés qui ne renferment que du carbone et de l'hydrogène dans leur molécule.

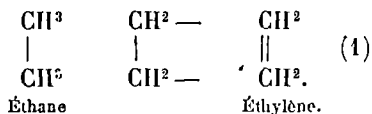
Cherchons, en partant des carbures saturés, combien nous pouvons obtenir, théoriquement de fonctions carbure.

Prenons d'abord le méthylméthane (éthane)



Si, par la pensée, nous enlevons simultanément à chacun des atomes de carbone un atome d'hydrogène, nous donnons à ces deux atomes de carbone une valence libre qu'ils peuvent saturer réciproquement.

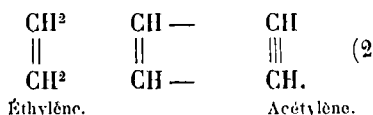
Exprimons ce fait en mettant deux tirets entre les atomes de carbone :



Ce carbure n'est plus saturé d'hydrogène puisqu'il a perdu H^2 . Tous les carbures qui présenteront ainsi une double liaison entre deux atomes voisins posséderont les mêmes propriétés que ce premier terme, ils auront la même fonction. Comme le premier terme est l'éthylène, on appelle cette fonction, *fonction éthylénique*.

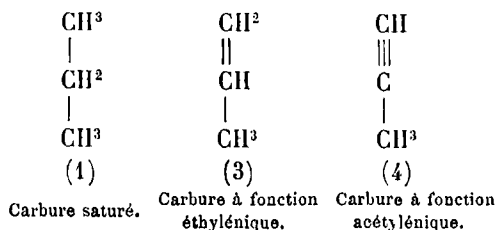
Nous pouvons répéter ce même raisonnement sur l'éthylène

ainsi formé et enlever encore aux deux atomes de carbone voisins, deux atomes d'hydrogène; nous aurons le corps $\text{CII}\equiv\text{CII}$.

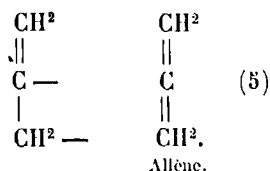


Pour exprimer que les deux atomes de carbone échangent ainsi trois valences, on met entre eux trois tirets. Les corps qui posséderont deux atomes de carbone échangeant entre eux trois capacités de saturation, auront la même fonction : on la désigne sous le nom de *fonction acétylénique*, l'acétylène étant le premier terme qui la possède.

Nous ne pouvons aller plus loin car, avec ce même carbure, nous arrivons au carbone. Prenons maintenant un corps à trois atomes de carbone et usons du même raisonnement; voici les schémas auxquels nous sommes conduits :



mais le second enlèvement d'hydrogène dans la formule (3) au lieu de se faire sur les mêmes atomes de carbone peut porter sur les deux autres, et nous avons :

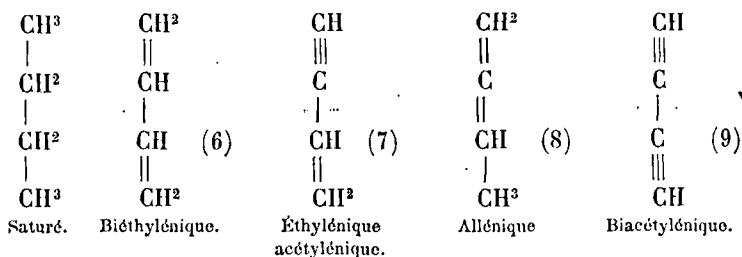


Les carbures (3) et (4) possèdent le même groupement fonctionnel que (1) et (2), c'est-à-dire ont un groupement fonctionnel carbure éthylénique et un groupement fonctionnel carbure acétylénique. Le groupement (5) est un nouveau groupement fonctionnel, le *groupement allénique*, dont l'allène est

le premier terme. En enlevant deux atomes d'hydrogène, d'abord à deux carbones voisins, nous créons une *fonction éthylénique* (3), puis en répétant l'enlèvement de l'hydrogène sur les atomes de carbone contigus (5) nous avons une seconde fonction éthylénique (5) : c'est le total qui forme la *fonction allénique*; elle résulte en somme de deux fonctions carbure éthylénique ayant un atome de carbone commun.

Il n'y a pas d'autres groupements fonctionnels carbure non saturé que ceux-là. Une molécule pourra posséder deux, trois groupements fonctionnels éthyléniques, elle pourra posséder des groupements fonctionnels éthyléniques et acétyléniques, ou acétyléniques et alléniques, mais cela ne constitue pas une nouvelle fonction, chaque groupement fonctionnel pris isolément possédera les mêmes propriétés que s'il était seul dans la molécule.

Montrons par un exemple qu'il ne peut pas y avoir d'autres fonctions carbure non saturé et que toutes se rapportent aux trois types que nous venons d'établir. Pour cela, choisissons le carbure saturé en C⁴, le butane, et faisons-lui subir tous les enlèvements possibles d'hydrogène en respectant la quadrivalence du carbone nous obtenons :



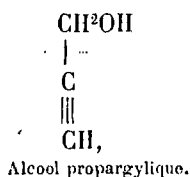
Indiquons par un trait pointillé la séparation des fonctions et nous voyons qu'elles se rapportent toutes aux trois fonctions que nous avons établies plus haut.

Donc, quelle que soit la complexité d'un carbure de la série acyclique, on pourra toujours le décomposer, au point de vue fonctionnel, en chacun de ces trois groupements; et si nous connaissons les propriétés de chacun d'eux, nous pourrions les reporter, par la pensée, dans la molécule tout entière qui jouira

de chacune de leurs propriétés, comme si elle ne renfermait qu'une seule fonction. Ainsi, comme nous le verrons plus loin, les carbures à fonction acétylénique vraie précipitent le chlorure cuivreux ammoniacal; le carbure (7), qui est à la fois acétylénique et éthylénique, doit posséder cette propriété, et il la possède en effet.

Il se produit parfois, il est vrai, entre deux groupements fonctionnels, des relations inattendues, mais aujourd'hui la plupart de ces relations sont connues et, du reste, elles ne masquent jamais le caractère fondamental de la fonction.

Cette façon d'étudier la chimie par groupements fonctionnels présente un grand avantage; car, quelle que soit l'association des diverses fonctions dans une molécule, nous pourrons les considérer isolément et en déduire les propriétés de la molécule tout entière; soit, par exemple, le corps



il possède une fonction alcoolique et une fonction carbure acétylénique. Par sa fonction alcoolique, il donnera des éthers, par sa fonction carbure acétylénique, il se combinera au chlorure cuivreux ammoniacal et son histoire sera faite par l'association des propriétés de chacun de ces groupements.

Avant de commencer l'étude des carbures saturés d'hydrogène, exposons les principales règles de la nouvelle nomenclature telle qu'elle a été adoptée par le Congrès de Genève¹.

1. En 1892, un congrès international, sous la présidence de M. Friedel, réunissait à Genève des savants appartenant à diverses nationalités pour discuter un projet de nomenclature présenté par une sous-commission française. Ce sont les résolutions adoptées par ce congrès que nous exposons; voici les noms des savants qui ont assisté à ce congrès :

MM. Armstrong (Londres); Arnaud (Paris); von Beyer (Munich); Barbier (Lyon); Béhal (Paris); Bouveault (Lyon); Cauzzaro (Rome); Cazenouve (Lyon); A. Combes (Paris); Cossa (Turin); Delacre (Gand); Fileti (Turin); Émile Fischer (Würtzbourg); Franchimont (Leyde); Friedel (Paris); Gladstone (Londres); Græbe (Genève); Guye (Genève); Haller (Nancy); Hanriot (Paris); Hantzsch (Zurich);

Les fonctions dont il ne sera pas fait mention auront leur nomenclature spéciale au chapitre qui les concerne.

NOUVELLE NOMENCLATURE DE LA SÉRIE ACYCLIQUE

ADOPTÉE PAR LE CONGRÈS DE GENÈVE

La nomenclature adoptée par le Congrès de Genève repose tout entière sur la nomenclature des carbures saturés. Ceux-ci nommés, les diverses fonctions en dérivent par l'addition de différents suffixes qu'on a pris comme caractéristiques de ces fonctions. On a conservé pour les quatre premiers termes des carbures saturés les noms empiriques : *méthane*, *éthane*, *propane*, *butane*; les autres indiquent le nombre des atomes de carbone contenus dans la molécule et sont terminés en *ane* : pentane, hexane, heptane.

Pour nommer un carbure saturé appartenant à la série acyclique, on considère la chaîne la plus longue possible des atomes de carbone et on la prend pour la base du nom; on y adjoint les résidus carbonés que l'on désigne sous le nom de chaînes latérales :

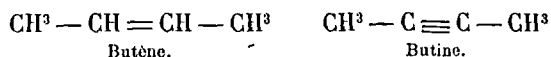
le corps $\text{CH}^3 - \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$ sera le méthylbutane;

$$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}^3 \end{array}$$

le carbure $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{C} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$ sera le méthyléthylheptane.

$$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}^3 \quad \text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$$

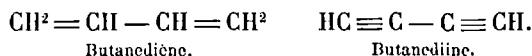
1° On termine les noms des carbures éthyléniques en *ène*, ceux des carbures acétyléniques en *ine* :



Si ces carbures possèdent plusieurs fois la même fonction,

Istrati (Bucarest); Lo Bel (Paris); Lieben (Vienne); Maquenne (Paris); von Meyer Leipzig; Monnier (Genève); Nietzki (Bâle); Nœlting (Mulhouse); Paterno (Palerme); Amé Pictet (Genève); Ramsay (Londres); Skraup (Graz); Tiemann (Berlin).

on fait précéder le suffixe caractéristique des mots di, tri ou tétra, indiquant le nombre de fois que la fonction se présente :



Si le carbure possède à la fois des fonctions différentes, on ajoutera au radical chacun des suffixes qui caractérisent ces fonctions, ainsi le corps $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{CH}$ sera le buténine; en somme, *ène* veut dire qu'on a enlevé au carbure saturé deux atomes d'hydrogène à deux carbones voisins; *ine* indique qu'on en a enlevé quatre.

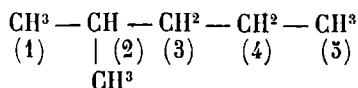
2° Les noms des résidus sont formés en ajoutant *yle* à la terminaison du carbure considéré : ainsi le butane C^4H^{10} donne un résidu univalent C^4H^9 , le butanyle, qui, par contraction, devient *butyle*; le butène C^4H^8 donne un résidu C^4H^7 , le *butényle*; le butine C^4H^6 donne un résidu C^4H^5 , le *butinyle*. De même le méthane CH^4 donne le *méthyle* $\text{CH}^3 -$, le *méthylène* $\text{CH}^2 =$ le *méthényle* $\text{CH} \equiv$.

Cette terminaison *yle* indique simplement qu'on a enlevé un atome d'hydrogène au corps considéré.

Le carbure, tel que nous l'avons nommé tout à l'heure, n'est pas encore défini complètement, il faut indiquer la place où se font les substitutions, ce que l'on fait au moyen de chiffres.

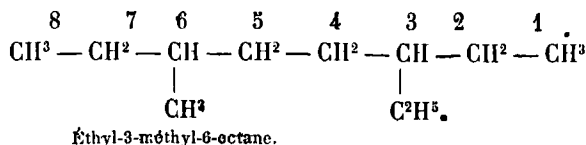
3° On prend pour base du numérotage la chaîne fondamentale et l'on attribue le chiffre 1 au carbone qui est le plus voisin d'une chaîne latérale.

Ainsi le méthylpentane ci-dessous sera numéroté comme suit :

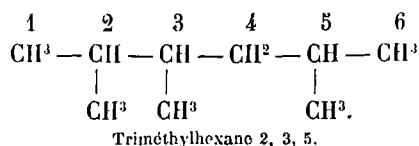


Ce sera le méthylpentane 2.

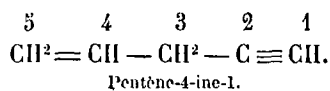
S'il y a deux chaînes à égale distance, on commence le numérotage par le carbone voisin de la plus longue chaîne :



Si les deux chaînes sont égales, on prend la troisième chaîne, si elle existe, pour trancher le différend :



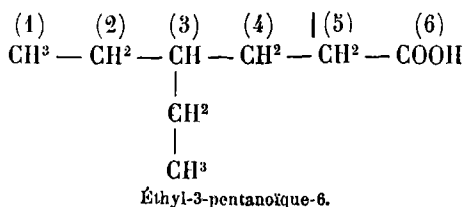
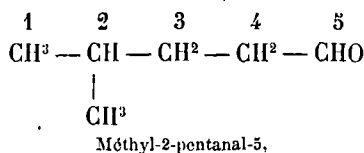
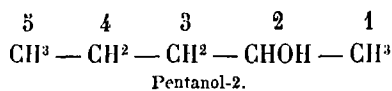
S'il n'y a pas de chaîne latérale, on prend pour base du numérotage les fonctions carbure non saturé, la plus compliquée l'emportant sur l'autre :



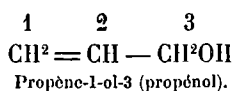
En possession de ces données, rien n'est plus facile que de faire la nomenclature tout entière de la série grasse, il s'agit d'ajouter au nom du carbure les suffixes :

ol pour la fonction alcool,
al pour la fonction aldéhyde,
oïque pour la fonction acide,
one pour la fonction acétone,

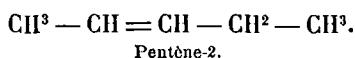
et le nom entier de la fonction pour les autres; par exemple nitrile, oxime, amidine, etc.



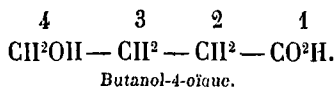
Si le corps dérive d'un carbure non saturé, on le rapporte au nom de ce carbure :



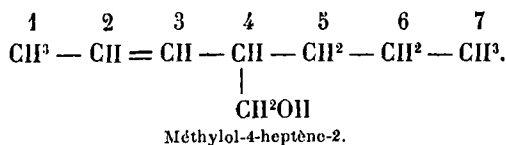
Au lieu d'indiquer la place des fonctions carbure par deux chiffres, on en prend un seul, et toujours le plus faible :



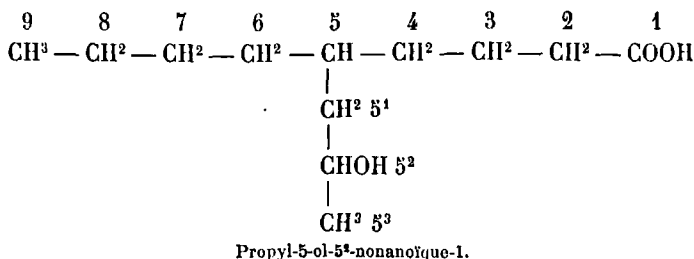
Si la chaîne est droite, c'est-à-dire ne contient pas de chaîne latérale, on prend pour carbone 1 celui qui est le plus substitué :



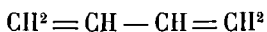
Si les chaînes latérales portent des fonctions, on les rattache avec ces fonctions au carbure fondamental :



Si la chaîne latérale est longue et si elle possède une fonction, on la numérote en mettant un indice pour indiquer la place de cette fonction dans cette même chaîne :



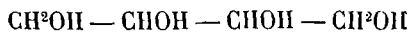
Enfin, si un corps possède plusieurs fois la même fonction, on ajoute au nom de cette fonction les préfixes bi ou tri :



Butanodiène.



Propanetriol 1, 2, 3.

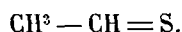


Butanetetrol 1, 2, 3, 4.

Les dérivés sulfurés sont nommés parallèlement aux dérivés oxygénés, on met seulement en suffixe *thi* pour rappeler que le corps est sulfuré :



Éthanethiol.



Éthanethial.

On comprend qu'il est facile de nommer tous les corps possibles; les noms ne sont pas toujours euphoniques, et dans les fonctions complexes, ils deviennent même très compliqués; mais, en revanche, ils indiquent toute la constitution du corps, et de plus, ce qui est peut-être la seule raison qui ait conduit à créer la nouvelle nomenclature, on ne peut les construire que d'une seule façon. Ils n'ont ainsi qu'un seul nom, avantage extrêmement précieux pour les recherches bibliographiques, alors qu'aujourd'hui un même corps est parfois désigné sous dix noms différents.

CARBURES SATURÉS D'HYDROGÈNE

Nous avons vu que les carbures qui peuvent renfermer le maximum d'hydrogène répondent à la formule $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$.

Nomenclature. — Leurs noms sont terminés en *ane*, et, pour les quatre premiers termes, ce sont des noms empiriques dont le radical, tiré du grec, rappelle l'origine. A partir du quatrième terme, le radical du nom du carbure est tiré du nombre grec exprimant le nombre d'atomes de carbone qu'il renferme.

Nous avons ainsi :

le	méth	ane	CH_4
l'	éth	ane	C^2H^6
le	prop	ane	C^3H^8
le	but	ane	C^4H^{10}
le	pent	ane	C^5H^{12}
l'	hex	ane	C^6H^{14}
l'	hept	ane	C^7H^{16}
l'	oct	ane	C^8H^{18}
le	non	ane	C^9H^{20}
le	déc	ane	$\text{C}^{10}\text{H}^{22}$

etc., etc.

A partir du quatrième terme il peut y avoir des isomères.

État naturel. — Le méthane, le premier terme de ces carbures, se forme par la décomposition du bois sous l'eau. On a pu isoler des pétroles d'Amérique des carbures saturés depuis le méthane jusqu'à l'hexadécane $\text{C}^{16}\text{H}^{34}$; enfin, l'action de la chaleur sur un grand nombre de matières organiques bois, houille, bitume, résines, donne toujours naissance à une certaine quantité d'hydrocarbures saturés.

Préparations. — On prépare les carbures saturés :

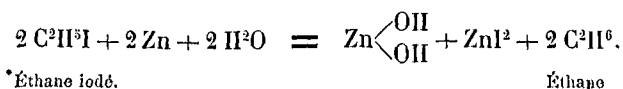
1° *Au moyen des alcools ou de leurs dérivés;*

2° *Au moyen des acides;*

3° *Au moyen d'un dérivé quelconque.*

LE MOYEN DES ALCOOLS OU DE LEURS DÉRIVÉS. — *Obtention de carbures renfermant le même nombre d'atomes de carbone que le dérivé alcoolique employé.* — Lorsqu'on chauffe à 200° les iodures alcooliques ¹ avec de l'eau et du zinc, on obtient le carbure renfermant le même nombre d'atomes de carbone que le dérivé organique employé.

Ainsi en chauffant l'iodure d'éthyle (éthane iodé) avec le zinc et l'eau, on obtient l'éthane :



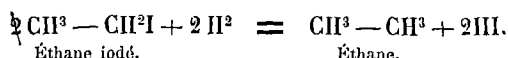
1. On désigne sous le nom d'iodures alcooliques les dérivés iodés des carbures saturés. On les nomme ainsi parce qu'on peut les obtenir par l'action de l'acide iodhydrique sur les alcools.

Voici comment on peut rendre compte de la réaction.

A chaud, le zinc réagit sur l'eau, en donnant naissance à de l'oxyde de zinc et à de l'hydrogène :



Cet hydrogène réagit sur l'éthane iodé avec formation d'éthane et d'acide iodhydrique :



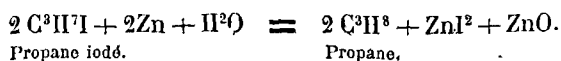
L'acide iodhydrique formé réagit enfin sur l'oxyde de zinc en donnant de l'iodure de zinc et de l'eau :



Au moyen du couple zinc-cuivre. — On peut effectuer cette même réaction à froid en remplaçant le zinc par le couple zinc-cuivre de MM. Gladstone et Tribe. Nous allons décrire en quelques mots la préparation de ce couple à cause de son emploi fréquent dans l'étude des carbures. On prend du zinc en lames très minces que l'on enroule et que l'on introduit dans un matras de façon à ce que celui-ci en soit plein. On y ajoute de l'eau acidulée par l'acide sulfurique au centième, de façon à décaper les lames de zinc. Au bout de quelque temps on enlève l'eau acide et on la remplace par une solution de sulfate de cuivre à 2 p. 100. Le cuivre se précipite sur le zinc et on laisse en contact jusqu'à ce que la précipitation soit complète, ce que l'on reconnaît à la décoloration de la liqueur; on décante alors le liquide et l'on peut ajouter de nouveau une solution de sulfate de cuivre; après décoloration, on décante de nouveau et on lave le couple formé, avec de l'eau distillée d'abord, puis avec de l'alcool concentré.

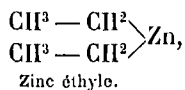
Veut-on le mettre en action, on y ajoute l'iodure alcoolique et de l'alcool.

La réaction se passe comme tout à l'heure; le propane iodé, par exemple, donne le propane :



Au moyen des dérivés organométalliques. — On peut encore faire cette réaction au moyen d'une variante de la même méthode en décomposant par l'eau les dérivés organométalliques.

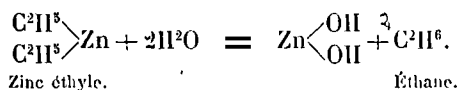
Dans l'éthane $\text{CII}^3\text{—CII}^3$, on peut remplacer un atome d'hydrogène par un reste univalent, et dans deux molécules d'éthane, nous pouvons remplacer deux atomes d'hydrogène par un reste bivalent; ainsi le zinc bivalent peut donner la combinaison suivante :



dans laquelle le zinc remplace deux atomes d'hydrogène de deux molécules d'éthane.

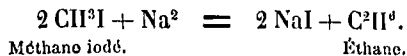
Comme ce composé renferme un métal et des radicaux organiques, on l'appelle *dérivé organométallique*.

Ces composés zinciques, qui s'enflamment à l'air, sont décomposés par l'eau à froid avec une énergie extrême, en donnant le carbure saturé correspondant; le zinc éthyle donne l'éthane :

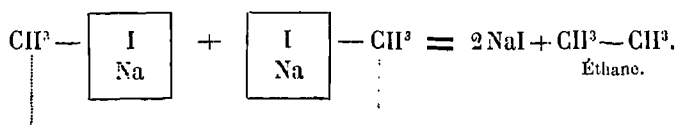


Pour réaliser cette décomposition, on fait tomber goutte à goutte le dérivé organométallique sur de l'eau contenue dans un petit ballon presque plein et rempli d'acide carbonique; la décomposition est instantanée et le gaz se dégage à l'état de pureté dès que l'acide carbonique a été chassé.

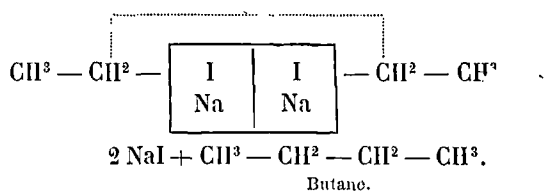
MÉTHODES PERMETTANT D'OBTENIR UN CARBURE PLUS RICHE EN CARBONE QUE LE DÉRIVÉ ALCOOLIQUE EMPLOYÉ. — *Au moyen des iodures alcooliques et du sodium (Wurtz).* — Le sodium réagit, en tubes scellés et à chaud, sur les iodures alcooliques en leur enlevant de l'iode et en doublant leur molécule. Ainsi le méthane iodé, chauffé en tube scellé à 150° avec un excès de sodium, donne de l'éthane :



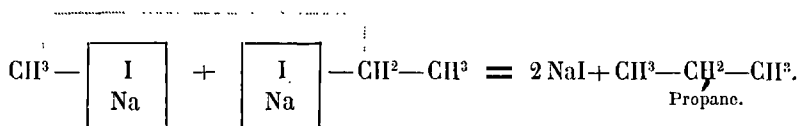
Voici le mécanisme de la réaction : le sodium, en enlevant un atome d'iode au méthane iodé, donne naissance à un reste CII^3 — univalent ; celui-ci, ne pouvant pas exister à l'état de liberté, sature sa valence libre par un autre reste CII^3 et l'on obtient ainsi le diméthyle ou éthane :



Partant d'un dérivé renfermant un atome de carbone, on obtient un carbure saturé en renfermant deux ; l'éthane iodé donne de même le diéthyle ou butane :



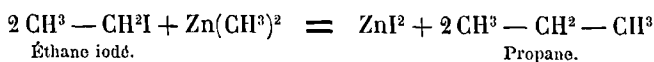
Cette méthode permet donc de préparer les carbures renfermant un nombre pair d'atomes de carbone. Elle permet encore d'obtenir les carbures renfermant un nombre impair d'atomes de carbone. En effet, si l'on fait réagir le sodium sur un mélange d'éthane iodé et de méthane iodé, on obtient la soudure des deux restes, comme le montre la formule :



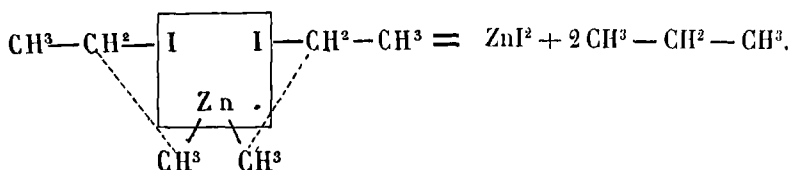
Le méthyle univalent a saturé la valence libre de l'éthyle et donné le *propane*. Ici c'est un procédé d'obtention et non de préparation ; on ne peut séparer qu'avec la plus grande difficulté le propane des produits accessoires dont nous comprenons facilement la formation. En effet la réaction n'étant pas instantanée, le sodium réagit sur le méthane iodé CH^3I pour donner l'éthane $\text{CII}^3 - \text{CII}^3$; de même il réagit sur l'éthane iodé

$\text{CH}^3 - \text{CH}^2\text{I}$ pour donner le butane $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$, de sorte que le produit de la réaction est composé d'éthane, de propane et de butane, corps voisins qu'il est très difficile de séparer.

Au moyen des iodures alcooliques et des dérivés organométalliques du zinc. — On peut cependant préparer synthétiquement les carbures renfermant un nombre impair d'atomes de carbone en faisant réagir sur les iodures alcooliques les dérivés organo-métalliques du zinc. Ainsi, en faisant réagir sur l'éthane iodé le zinc-méthyle, on obtient le propane; voici la réaction :

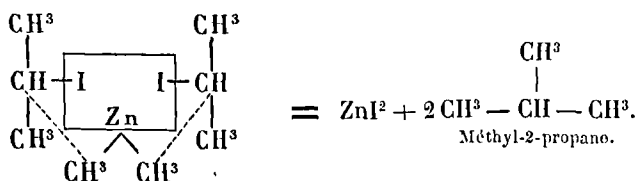


développons-la, nous avons :



Au moment où l'iode se fixe sur le zinc, celui-ci abandonne son méthyle univalent qui prend la place de l'iode univalent. Pour effectuer cette réaction, on fait tomber, goutte à goutte, le dérivé organométallique dans l'iodure alcoolique dissous dans l'éther anhydre ou dans le benzène; la réaction se fait à froid et le gaz obtenu est pur.

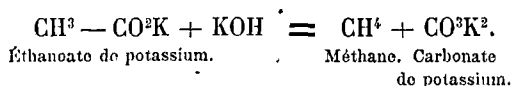
On peut par cette méthode obtenir également les carbures à chaîne arborescente à l'état de pureté. En effet, si nous faisons réagir sur le propane iodé-2 le zinc-méthyle, nous obtenons un méthylpropane;



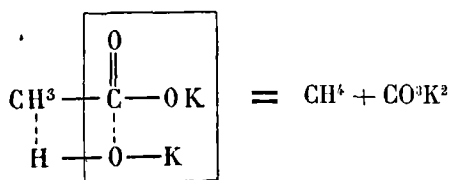
2° AU MOYEN DES ACIDES. — *Par la décomposition pyrogénée des sels alcalins en présence d'alcali.* — Les sels alcalins des acides

monobasiques chauffés avec un excès d'alcali donnent naissance aux carbures saturés.

Ainsi, l'acétate de sodium $C^2H^3NaO^2$ fournit le formène CH^4 ; le carbure obtenu renferme donc un atome de carbone de moins que l'acide d'où l'on est parti :



Voici le mécanisme de la réaction :

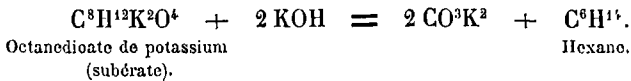


Le groupement méthyle, par perte de son groupement fonctionnel acide, a une valence libre; il prend l'atome d'hydrogène apporté par la potasse et donne le méthane; le groupement fonctionnel $O=C-OK$, ayant une valence libre, s'unit au reste univalent $-O-K$ et donne du carbonate neutre de potassium.

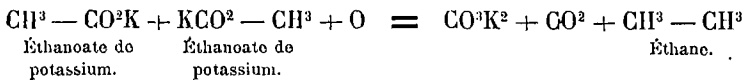
Pour faire l'opération, on mélange intimement le sel de potassium desséché avec de la chaux sodée ou potassée et l'on chauffe le mélange vers le rouge sombre dans une cornue en verre peu fusible. La chaux n'entre pas dans la réaction, mais empêche la masse de fondre, et par là elle facilite le dégagement du gaz et empêche l'attaque du verre.

Le gaz obtenu n'est pas tout à fait pur, la potasse agissant à haute température comme agent d'oxydation; de plus, la réaction ne se fait pas très bien avec les termes correspondant au propane et au butane. En revanche, un acide bibasique, c'est-à-dire un corps possédant deux groupements fonctionnels acide, l'acide subérique (octanedioïque), $C^8H^{14}O^4$, donne un bon résultat.

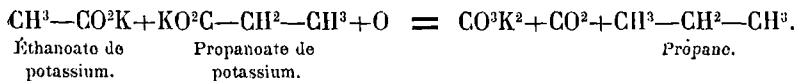
tat et permet d'obtenir facilement le carbure saturé renfermant deux atomes de carbone de moins, l'hexane :



On obtient encore les carbures saturés par l'électrolyse des sels des acides monobasiques, le carbure obtenu ne correspond pas, règle générale, à l'acide employé, mais résulte de l'union des deux restes de carbure unis au groupement fonctionnel acide (Kolbe et Frankland); ainsi l'éthanoate de potassium donne l'éthane; le propanoate de potassium donne le butane :



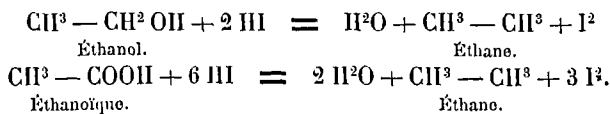
En employant deux molécules acides différentes, on obtient un carbure renfermant les deux restes de carbure unis au groupement fonctionnel acide :



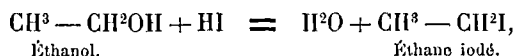
Mais comme il est facile de le concevoir, le carbure obtenu n'est pas pur et peut renfermer de l'éthane C^2H^6 et du butane C^4H^{10} .

3° AU MOYEN D'UN COMPOSÉ QUELCONQUE. — *Par l'hydrogénation iodhydrique.* — M. Berthelot a donné une méthode tout à fait générale qui permet d'obtenir, en partant d'un composé quelconque, le carbure saturé correspondant.

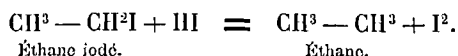
Pour cela, on chauffe en tube scellé à 280°, avec un grand excès d'une solution saturée d'acide iodhydrique, le corps organique sur lequel on veut opérer et l'on obtient le carbure saturé correspondant; ainsi l'alcool ordinaire (éthanol) et l'acide acétique (éthanoïque) donnent l'éthane :



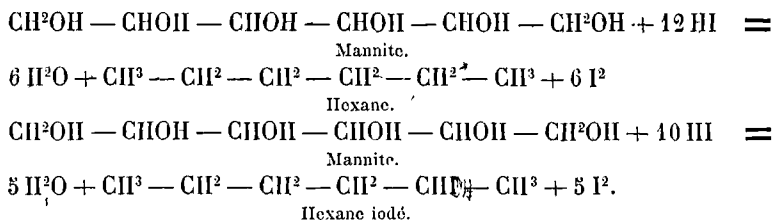
Le mécanisme de la réaction est le suivant : dans une première phase l'éthanol engendre de l'éthane iodé :



puis, l'acide iodhydrique réagit sur cet éthane iodé et donne de l'iode et de l'éthane :



Nous voyons donc qu'il se forme de l'éthane iodé, et en effet dans l'opération, on retrouve toujours des dérivés iodés des carbures saturés; la mannite (hexanehexol) donne de l'hexane et de l'hexane iodé :



Ce procédé doit être regardé, généralement, comme un mode de formation; il est cependant employé pour la préparation de l'hexane et de l'hexane iodé. Il présentait, avant que nous n'eussions les méthodes si variées de détermination du poids moléculaire, une grande importance, car il permettait de déterminer le nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule et la forme de la chaîne carbonée. Considérons, en effet, la mannite; on ne pouvait pas prendre sa densité de vapeur puisque ce corps n'est pas susceptible de distiller, mais la formation de l'hexane indiquait que ce corps renfermait six atomes de carbone; en effet, s'il en avait renfermé douze, on aurait obtenu le carbure saturé en C¹², le dodécane, l'acide iodhydrique ne provoquant jamais la rupture des chaînes carbonées ouvertes.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Les premiers termes sont gazeux, puis, ces carbures sont liquides à partir du terme en C⁵, et enfin ils sont solides à partir du terme en C¹⁷.

On remarque qu'entre deux homologues¹, il y a un écart d'environ 30° dans les points d'ébullition.

Les carbures saturés d'hydrogène possèdent des odeurs peu prononcées et sont peu ou pas solubles dans l'eau. En revanche, les dérivés organiques, en particulier le chloroforme et le sulfure de carbone, les dissolvent bien.

Ils sont inaltérables sous l'action de l'air et de la lumière.

De tous les carbures possédant la même teneur en carbone, celui qui bout le plus haut est le carbure normal, c'est-à-dire celui dont la chaîne n'est pas ramifiée; puis vient celui dont la chaîne est la moins ramifiée.

Le tableau suivant fera ressortir ces propriétés.

POINTS D'ÉBULLITION DE QUELQUES CARBURES SATURÉS			
Série normale.		Bout à	
Méthane	CH_4	—	160°
Éthane	C_2H_6	non déterminé	
Propane	C_3H_8	—	17°
		Série non normale.	Bout à
Butane	$\text{C}_4\text{H}_{10} + 1^\circ$	Méthylpropane $(\text{CH}_3)_3 \equiv \text{CH}$	— 17°
Pentane	$\text{C}_5\text{H}_{12} + 36^\circ$	Méthylbutane $(\text{CH}_3)_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	+ 30°5
Hexane	$\text{C}_6\text{H}_{14} + 68^\circ$		
Heptane	$\text{C}_7\text{H}_{16} + 98^\circ$		
Octane	$\text{C}_8\text{H}_{18} + 125^\circ$		

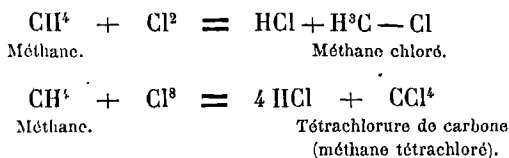
Ces quelques exemples suffiront. En général, l'écart du point d'ébullition de deux corps homologues possédant la même fonction et la même chaîne carbonée fondamentale est d'environ 21°. Cet écart va du reste en diminuant légèrement à mesure que le carbone s'accumule dans la molécule. On voit que les carbures saturés ne rentrent pas dans la règle et présentent un écart plus grand.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — La fonction carbure saturé n'est qu'une fonction de support, caractérisée par des propriétés négatives. Ce n'est que par substitution, que par remplacement de ses atomes d'hydrogène qu'on peut la modifier. C'est, du reste, l'introduction d'atomes ou de groupements divers d'atomes dans ces carbures saturés qui crée les fonctions.

1. On désigne sous le nom d'homologues deux corps qui ne diffèrent que par CH_2 et qui possèdent la même chaîne d'atomes de carbone.

Action du chlore et du brome. — Le chlore et le brome en présence de la lumière solaire¹, réagissent avec énergie sur les premiers termes et il faut diluer les gaz avec un gaz inerte pour modérer la réaction. On emploie pour cela l'acide carbonique ou l'azote.

Par cet artifice, on peut remplacer dans le méthane successivement 1, 2, 3, 4 atomes d'hydrogène par autant d'atomes de chlore ou de brome :

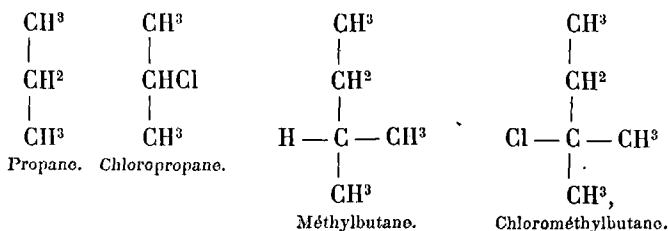


Avec les termes supérieurs, la réaction est beaucoup moins violente, elle est même lente à se faire.

L'iode ne réagit pas directement sur les carbures saturés et nous pouvons le concevoir facilement: en effet, il serait nécessaire d'opérer à haute température pour commencer l'attaque et si l'iode réagissait, il se formerait de l'acide iodhydrique. Or, à cette température, l'acide iodhydrique réagit sur les dérivés iodés pour les transformer en carbures saturés comme nous l'avons vu à propos de la préparation de ces carbures : l'effet total serait donc nul.

Le méthane et l'éthane ne peuvent donner avec le chlore ou le brome qu'un seul dérivé monosubstitué; où se placent ces éléments lorsqu'ils peuvent donner plusieurs isomères? En règle générale, ils attaquent le carbone secondaire plutôt que le primaire, le carbone tertiaire plutôt que le secondaire.

Ainsi, avec les carbures ci-dessous, on obtiendra :

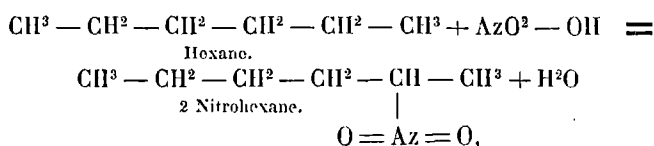


1. La chaleur ou l'étincelle électrique provoque également la combinaison.

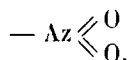
mais ce ne sont pas là des réactions intégrales, et l'on n'obtient pas ainsi immédiatement les corps purs, mais des mélanges.

Action de l'acide azotique. — Pendant longtemps on a cru que le propre des dérivés cycliques était de donner directement des dérivés nitrés sous l'influence de l'acide azotique, ce que ne faisaient pas les dérivés acycliques.

M. Konovaloff a montré que dans des conditions déterminées, ceux-ci se nitrent parfaitement. Ainsi; en chauffant, en tube scellé, les carbures saturés liquides à 130°-140° avec de l'acide azotique de densité 1,073, on obtient de bons rendements en dérivés nitrés :



l'oxyhydre acide s'unit à un atome d'hydrogène du carbure pour donner de l'eau et l'atome de carbone, ayant une valence libre, par perte de cet atome d'hydrogène, sature cette valence par le reste univalent :



Le reste nitré suit les mêmes règles de fixation que les atomes d'halogène, chlore et brome; il se place plutôt sur les carbones secondaires que sur les primaires et plutôt sur les tertiaires que sur les secondaires.

Étudions maintenant rapidement les premiers termes de cette série.

MÉTHANE

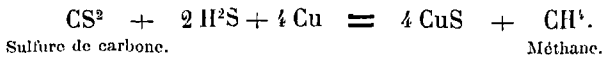
Syn.: Gaz des marais, formène, hydrure de méthyle.

État naturel. — Il se forme, comme nous l'avons dit, dans la fermentation tourbeuse.

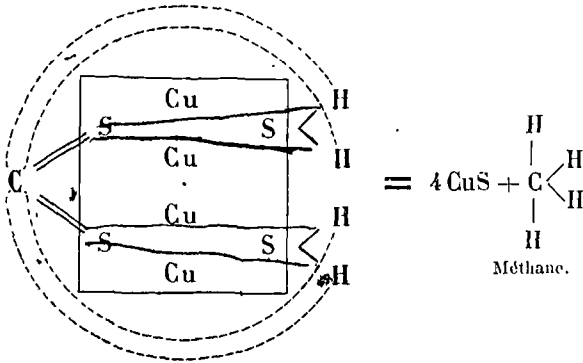
C'est lui qui constitue le grisou, ce gaz qui se dégage de certaines houillères et donne avec l'air un mélange explosif occasionnant tant de catastrophes.

L'action de la chaleur sur un grand nombre de corps organiques en fournit une certaine quantité; c'est ce qui explique sa présence dans le gaz d'éclairage.

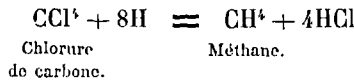
Synthèses. — On l'obtient synthétiquement (Berthelot) en faisant passer un mélange de sulfure de carbone et d'hydrogène sulfuré sur du cuivre chauffé vers le rouge sombre; la réaction est la suivante :



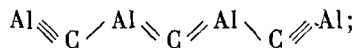
Le sulfure de carbone et l'hydrogène sulfuré abandonnent simultanément leur soufre au cuivre et donnent du méthane.



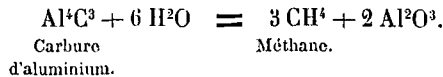
On peut encore en faire la synthèse en traitant le tétrachlorure de carbone par le couple zinc-cuivre dont l'effet n'est autre que de donner de l'hydrogène naissant.



M. Moissan a indiqué dans ces derniers temps une synthèse remarquable du méthane; elle consiste dans la décomposition du carbure d'aluminium sous l'influence de l'eau: le carbure d'aluminium Al^4C^3 . peut être représenté par la formule :



sous l'influence de l'eau, il donne la réaction suivante :

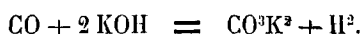


Ces méthodes synthétiques ne peuvent pas servir pour la préparation du méthane. On s'adresse, si on veut l'obtenir à l'état de pureté relative, à la décomposition de l'acétate de sodium par la chaleur ou mieux à la décomposition du zinc-méthyle par l'eau si l'on veut l'avoir à l'état de pureté absolue.

Préparation. — On mélange intimement au mortier deux parties d'acétate de sodium, deux parties d'hydrate de potassium et trois parties de chaux vive; on introduit le tout dans une cornue en verre vert à laquelle on adapte, au moyen d'un bouchon, un tube deux fois recourbé et plongeant dans une éprouvette à gaz placée sur l'eau saturée de sel.

On chauffe et le gaz se dégage régulièrement. Il peut renfermer de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

L'oxyde de carbone se forme grâce à une combustion incomplète, due à la potasse, de l'acétate mis en expérience. L'hydrogène se forme par la réaction de l'oxyde de carbone sur la potasse d'après l'équation



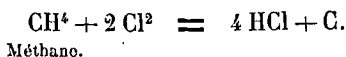
Il se forme du carbonate neutre de potassium $\text{O} = \text{C} \begin{matrix} \text{OK} \\ \text{OK} \end{matrix}$ et de l'hydrogène.

Pour avoir le méthane tout à fait pur, il faut donc employer la décomposition du zinc-méthyle $\text{Zn} \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$ par l'eau, et, mieux encore la méthode de MM. Gladstone et Tribe, au moyen du couple zinc-cuivre comme nous l'avons mentionné plus haut.

Propriétés physiques. — Gaz incolore, inodore, insipide, soluble dans environ vingt fois son poids d'eau à la température ordinaire, moins soluble dans l'eau salée; l'alcool en dissout environ la moitié de son poids à la température ordinaire. Il brûle avec une flamme peu éclairante. Son mélange avec l'air détone sous l'influence d'une étincelle ou au contact d'une flamme. Si l'oxygène est en excès, il se fait de l'acide carbonique; dans le cas contraire, il se fait de l'oxyde de carbone dont le pouvoir toxique augmente encore les funestes effets produits par la détonation de ce mélange gazeux dans les houillères.

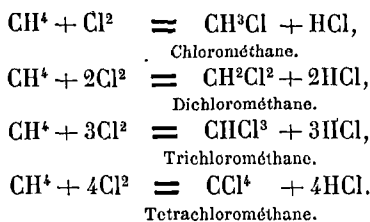
Le chlore réagit avec explosion sur le méthane lorsqu'on

expose le mélange au soleil ou à l'action d'une étincelle électrique; on obtient du charbon si le mélange est fait sans précaution :



Méthane.

Si, au contraire, on dilue les gaz, avant le mélange, avec de l'acide carbonique, et si l'on opère avec des proportions variables de chlore, on obtient la série des substitutions suivantes :



Le brome réagit de même.

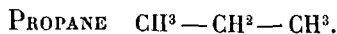
L'iode n'a pas d'action.



Syn. : Hydrure d'éthyle, diméthyle.

On le trouve dans les gaz qui se dégagent de certains puits de pétrole, particulièrement en Pensylvanie

Le procédé le plus pratique pour le préparer à l'état de pureté consiste à traiter l'éthane iodé par le couple zinc-cuivre de MM. Gladstone et Tribe. C'est un gaz incolore et inodore, liquéfié par M. Cailletet à la température de + 4° sous une pression de 46 atmosphères.



Syn. : Hydrure de propyle.

On le prépare en traitant le 2-iodopropane (iodure d'isopropyle) $\text{CH}^3 - \text{CHI} - \text{CH}^3$ par le zinc et l'eau.

C'est un gaz qui se liquéfie à - 17°.

Butanes. — Les carbures que nous avons étudiés jusqu'ici ne présentent point d'isomères; les butanes, au contraire, nous en fournissent deux : le *butane normal* $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$ et l'*isobutane* ou méthylpropane $\text{CH}^3 - \text{CH} - \text{CH}^3$.



Le *butane normal* est un gaz se liquéfiant à -4° ; le *méthylpropane* est gazeux et ne se liquéfie que vers -17° .

Nous passerons sous silence les autres carbures saturés qui ne présentent rien de saillant dans leur histoire, mais nous mentionnerons un certain nombre de produits employés dans l'industrie et qui sont formés par des mélanges de carbures saturés, tels sont l'ozokérite, les paraffines et les vaselines.

Ozokérite, paraffines, vaselines. — On désigne sous le nom d'*ozokérite*, de *cire fossile*, un produit naturel que l'on trouve sous forme de filons dans les terrains pétrolifères de Pensylvanie et de Roumanie, et qui provient évidemment du résidu laissé par du pétrole dont la partie la plus volatile s'est évaporée lentement à travers la couche de terre qui surmonte ces dépôts. Cette ozokérite est du reste identique aux paraffines que l'on peut retirer de certains pétroles¹ fournis par les mêmes localités. On prépare les paraffines en agitant le résidu de ces pétroles avec de l'acide sulfurique concentré, puis en lavant à l'eau pour enlever l'acide sulfurique. On soumet enfin le produit à la cristallisation en le refroidissant. Les cristaux sont essorés, exprimés et au besoin sont purifiés par fusion en présence de noir animal ou de coke.

La paraffine est un mélange complexe de carbures saturés, elle est plus légère que l'eau; elle possède suivant sa provenance et sa préparation des points de fusion et des densités variables, sa densité croît avec son point de fusion, tandis qu'une paraffine fondant à 21° a pour densité 0,874, une paraffine fondant à 63° a pour densité 0,917. La paraffine du commerce renferme souvent 1 p. 100 d'oxygène. La paraffine possède, comme son nom l'indique, peu d'affinités chimiques (*parum*, peu, *affinis*, affinité); elle n'est pas attaquée par l'acide sulfurique concentré ou fumant, mais elle peut donner, sous l'influence des éléments halogènes (Cl et Br), des produits de substitution.

La *vaseline* ou *pétroléine* est constituée par des paraffines inférieures comme points de fusion aux paraffines que nous venons d'envisager.

1. Tous les pétroles ne fournissent pas de paraffine.

On distingue dans le commerce trois sortes de vaselines : la vaseline naturelle, la vaseline artificielle, et la vaseline liquide ou huile de vaseline.

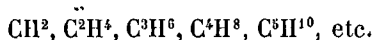
La première s'obtient surtout au moyen des pétroles d'Amérique. Le résidu de la distillation du pétrole est chauffé dans des marmites en fonte sous une cheminée à fort tirage de façon à le débarrasser des parties les plus volatiles et filtré à chaud plusieurs fois sur du noir animal. La vaseline naturelle est une masse onctueuse, blanchâtre ou jaunâtre fondant vers 40°, insoluble dans l'eau, la glycérine, soluble dans le chloroforme, le sulfure de carbone, les huiles fixes et volatiles. Elle est constituée par un mélange de carbures saturés, les uns solides, les autres liquides, elle est entièrement volatile.

Les vaselines artificielles sont préparées en mélangeant la paraffine et l'huile lourde de pétrole purifiée ou encore en mélangeant une partie de paraffine solide et 3 parties d'huile de vaseline. Ces vaselines fondent incomplètement au-dessous de 50°.

Enfin l'huile de vaseline est fournie par les pétroles de Galicie, c'est l'huile lourde qui correspond à ces pétroles. C'est un liquide neutre, incolore et inoxydable au contact de l'air.

CARBURES ÉTHYLÉNIQUES

Comme les carbures saturés d'hydrogène répondent à la formule C^nH^{2n+2} , les carbures éthyléniques qui dérivent de ceux-ci par perte de deux atomes d'hydrogène auront pour formule C^nH^{2n} . Si nous appliquons cette formule, en faisant croître atome par atome la teneur en carbone, nous avons la série des carbures répondant aux formules suivantes :



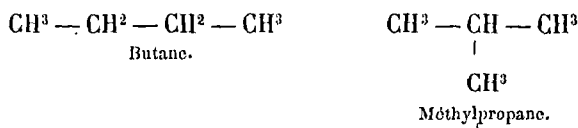
Nomenclature. — Ces carbures tirent leur nom du carbure saturé correspondant en changeant *ane* en *ène*; ainsi, au méthane correspond le méthène ou méthylène; à l'éthane, l'éthène ou éthylène; au propane, le propène, etc. . .

Envisageons d'abord le premier terme, le méthène $CH^2 =$;

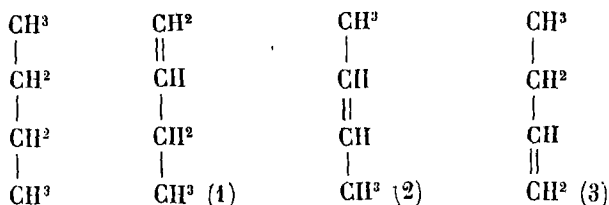
si ce composé pouvait exister à l'état de liberté, nous aurions l'exemple d'un atome de carbone bivalent en chimie organique. Or nous avons posé ce principe que, le carbone était toujours quadrivalent. Le corps en question ne doit pas pouvoir exister, à moins qu'il ne sature ses deux valences par un reste semblable. Quels que soient, en effet, les efforts tentés pour préparer $\text{CII}^2=$, on n'a pas réussi à l'isoler, on obtient toujours $\text{CII}^2 = \text{CH}^2$, c'est-à-dire l'éthène (éthylène).

Établissement du nombre d'isomères. — Voyons comment on trouve le nombre de carbures éthyléniques correspondant à une formule donnée, par exemple à C^4H^8 .

Nous établissons d'abord, comme nous l'avons fait plus haut, le nombre de carbures saturés ayant la même teneur en carbone, c'est-à-dire en C^4H^{10} , nous en trouvons deux :

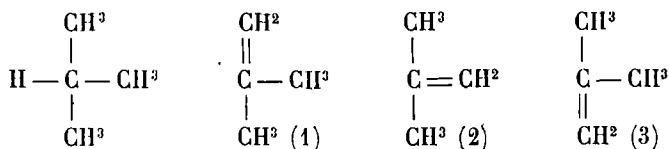


Nous faisons alors, émigrer successivement la fonction éthylénique entre deux carbones voisins et nous cherchons les schémas qui ne sont pas superposables; ainsi, avec le butane, nous avons :



(1) et (2) ne sont pas superposables; l'un renferme deux méthyles CH^3 , l'autre n'en renferme qu'un; mais (3) est superposable à (1). Il suffit, en effet, de retourner le schéma et d'appliquer le CH^2 sur le CII^2 pour que les deux chaînes se superposent. Nous trouvons donc qu'au butane normal correspondent deux bu-

tènes (butylènes); de même l'isobutane (méthylpropane) ne nous donne qu'un seul carbure à fonction éthylnique :

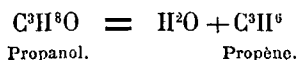


Nous voyons que (1), (2) et (3) sont identiques, les édifices sont en effet superposables; il n'y a donc qu'un seul carbure éthylnique correspondant au méthylpropane (isobutane). Telles sont les indications de la théorie.

On ne peut obtenir que trois butylènes¹. Ces trois butylènes sont connus.

Il importe de remarquer la précision absolue à laquelle conduit ce calcul de l'isomérisie et quelle pierre de touche il constitue pour la notation dite atomique. Il suffirait, en effet, que ce nombre d'isomères fût dépassé pour qu'on fût obligé d'en changer les bases. Un nombre inférieur d'isomères ne lui porte pas atteinte puisque certains édifices moléculaires peuvent être instables.

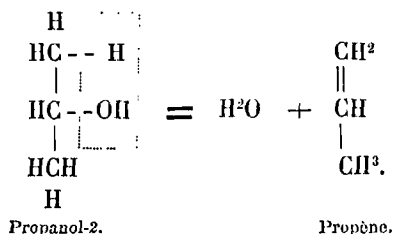
Préparations. — 1° *Par la déshydratation des alcools.* — On traite un alcool monoatomique² par un agent déshydratant c'est-à-dire par un corps avide d'eau. Celui-ci peut être de l'acide sulfurique, du chlorure de zinc, de l'acide borique anhydre ou de l'anhydride phosphorique. Soit, par exemple, l'alcool isopropylique (propanol 2); chauffé avec du chlorure de zinc en excès, il donne du propylène (Friedel et Silva) :



1. On n'a pas fait entrer ici en considération les isomères stéréochimiques, le butylène (2) pouvant donner une isomérisie de cet ordre.

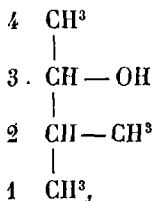
2. *Monoatomique*, mot impropre qui veut dire univalent, renfermant une seule fonction alcoolique.

Voici le mécanisme de la réaction :

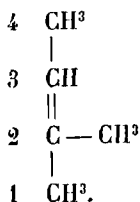


L'oxhydryle — OH est enlevé en même temps qu'un atome d'hydrogène au carbone voisin; il se forme ainsi de l'eau : les deux atomes de carbone contigus ayant chacun une valence libre échangent cette capacité de saturation en créant une fonction éthylénique.

Mais la fonction alcoolique peut posséder dans son voisinage deux et même trois atomes de carbone. Il s'agit de savoir quel est l'atome d'hydrogène qui contribue à former de l'eau avec l'oxhydryle; pour cela, il existe une règle à peu près absolue. L'hydrogène est toujours enlevé au carbone voisin qui renferme le moins d'hydrogène; ainsi, dans le méthyl 2-pentanol (alcool isoamylique secondaire),



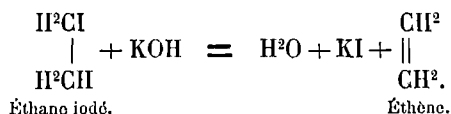
L'hydrogène sera enlevé au carbone (2) et non au carbone (4), de sorte que nous obtiendrons le méthyl-2-butène-2 :



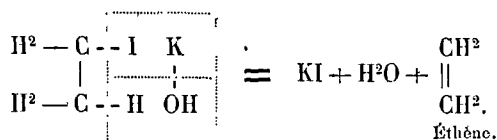
2°. *Au moyen des dérivés halogénés des carbures saturés.* — On chauffe à 140°-150° les dérivés monohalogénés des carbures

saturés avec de la potasse dissoute dans l'alcool. On opère soit dans des tubes de verre scellés à la lampe, soit dans un autoclave.

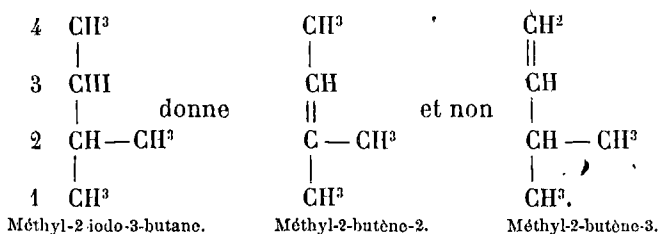
L'iodure d'éthyle (éthane iodé) donne, dans ces conditions, l'éthylène (éthène) :



L'atome d'iode est enlevé par le potassium et l'oxyhydrogène s'unit à l'atome d'hydrogène voisin pour donner de l'eau. Les deux carbones ayant chacun une valence libre se saturent réciproquement :



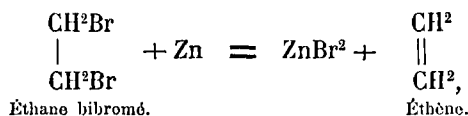
Quel est, dans une molécule complexe, l'atome d'hydrogène qui s'en va? Comme tout à l'heure, c'est encore celui qui est attaché au carbone le plus substitué; ainsi le méthyl-2-iodo-3-butane donnera le méthyl-2-butène-2 :



Dans cette réaction, les dérivés iodés sont plus facilement attachés que les dérivés bromés, et ceux-ci plus facilement que les dérivés chlorés.

On emploie la solution de soude dans l'alcool afin de permettre le contact, les dérivés halogénés correspondant aux alcools étant solubles dans ce véhicule, comme du reste la potasse ou la soude.

3° *Au moyen des dérivés bihalogénés des carbures saturés.* — On les prépare encore en faisant réagir le sodium, ou mieux la poudre de zinc sur les dérivés bihalogénés des carbures saturés dont les deux atomes d'halogène sont côte à côte : l'éthane dibromé donne ainsi l'éthène.



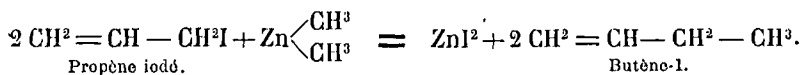
le métal enlève simultanément l'élément halogène aux deux carbones voisins qui, ayant ainsi, chacun une valence libre, la saturent réciproquement.

En opérant avec le zinc, on fait la réaction en présence de l'alcool (éthanol).

Ce procédé est précieux, car nous verrons que l'on obtient précisément ces dérivés halogénés dans la séparation des carbures; or, il est utile de pouvoir remonter du dérivé halogéné isolé à l'état de pureté, au carbure générateur.

4° *Au moyen des dérivés halogénés à fonction éthylénique.* — On prépare un certain nombre de carbures éthyléniques en faisant réagir sur les dérivés monohalogénés des carbures éthyléniques, les composés organométalliques du zinc.

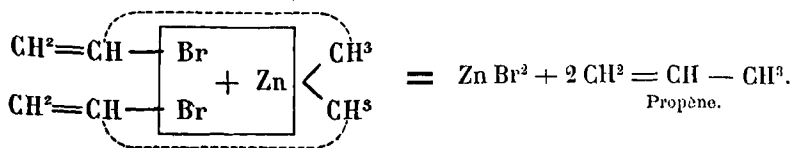
Ainsi le propène iodé (*iodure d'allyle*) réagit sur le zinc-méthyle en donnant le butène-1 :



On voit que c'est là le premier terme qu'on puisse obtenir par cette méthode; mais on obtient les homologues en remplaçant le zinc-méthyle par le zinc-éthyle, propyle, butyle, etc.

5° *Au moyen des dérivés halogénés de la fonction éthylénique.* — On peut partir d'un carbure éthylénique qui possède l'élément halogène fixé sur l'un des atomes de carbone créant la fonction éthylénique; ainsi l'éthène bromé (bromure de

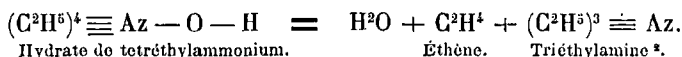
vinyle) réagit sur le zinc-méthyle pour donner le propylène :



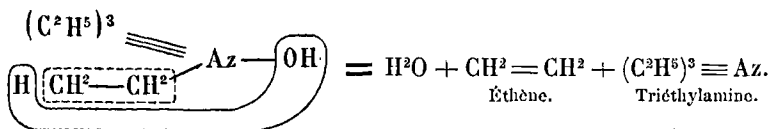
Enfin, il existe deux méthodes qui doivent être plutôt regardées comme modes d'obtention que comme procédés de préparation.

La première consiste à décomposer par la chaleur les hydrates d'ammonium quaternaires.

6° *Au moyen des hydrates d'ammonium quaternaires.* — Dans l'hydrate d'ammonium AzH^4-OH^1 , on peut remplacer par la pensée les quatre atomes d'hydrogène liés à l'azote par quatre restes de carbure univalents; les corps ainsi obtenus sont appelés *hydrates d'ammonium quaternaires*. Ce sont ces corps qui, sous l'influence de la chaleur, donnent de l'eau, une base dérivée de l'ammoniaque, et un carbure éthylénique. Ainsi, l'hydrate de tétréthylammonium se décompose de la façon suivante :



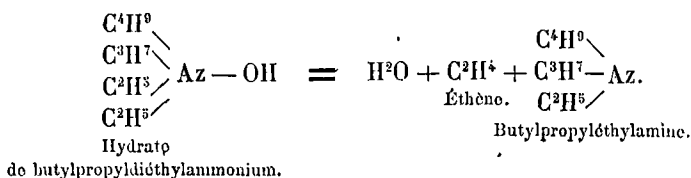
L'oxyhydre empruntant un atome d'hydrogène à un des restes de carbure donne de l'eau et, en même temps que le carbure éthylénique engendré se détache, l'azote passe à l'état trivalent :



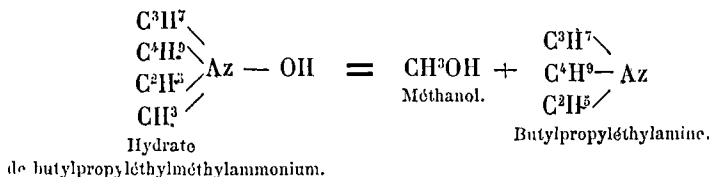
Quand il y a des restes de carbures différents, c'est celui

1. Le corps AzH^4-OH n'existe pas à l'état libre.
2. Ammoniaque AzH^3 dont les trois atomes d'hydrogène sont remplacés par trois restes éthyliques C^2H^5 univalents.

qui est le moins carboné qui donne le carbure éthylénique; la réaction se passe comme le montre l'équation :

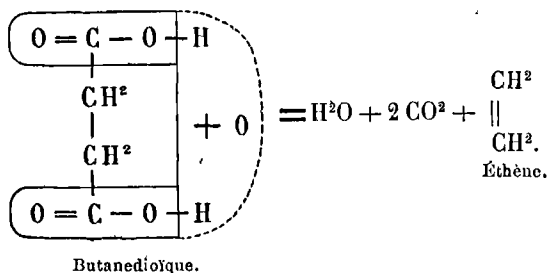


On avait ainsi espéré préparer le méthylène avec les ammoniums renfermant un reste méthyle, mais, dans ce cas particulier, la molécule d'eau se fixe sur le reste C^2H^5 et donne du méthanol (alcool méthylique)



7° *Par l'électrolyse des acides bibasiques.* — L'électrolyse des acides de la série succinique donne naissance à des carbures éthyléniques; ainsi l'acide succinique (butanedioïque), lui-même, donne l'éthène.

En somme, l'électrolyse détermine l'oxydation des deux atomes d'hydrogène des oxhydrides, ce qui provoque le départ de deux molécules d'acide carbonique, et le carbure éthylénique se dégage :



Les homologues de l'acide butanedioïque donnent les homologues de l'éthène.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Les carbures éthyléniques sont

gazeux, liquides ou solides. Les premiers termes jusqu'au pentène sont gazeux, puis du pentène à l'octodécylène, ils sont liquides et enfin solides.

Ils ont un point d'ébullition situé toujours plus haut que celui du carbure saturé renfermant le même nombre d'atomes de carbone et possédant la même chaîne.

De même, parmi les divers carbures isomères, celui qui possède le point d'ébullition le plus élevé est le carbure normal, le point d'ébullition étant situé d'autant plus bas, pour un même nombre d'atomes de carbone, que la chaîne est plus ramifiée.

Ces carbures sont insolubles dans l'eau, excepté l'éthylène; ils sont miscibles avec la plupart des solvants organiques : alcool, éther, chloroforme, benzène, etc.

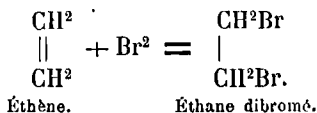
ÉTAT NATUREL. — Ils existent à l'état naturel dans les pétroles de Bakou et les naphites de Burmah. La fleur de camomille (*anthemis nobilis*) renferme un carbure éthylénique, l'*anthémène*.

Ils se produisent, en général, dans toutes les réactions pyrogénées appliquées aux substances organiques, aussi les trouve-t-on dans le gaz d'éclairage.

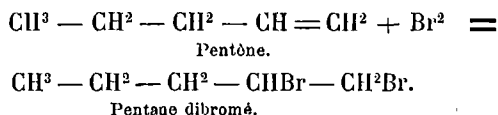
PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — Au point de vue chimique, le caractère fondamental des carbures éthyléniques est de ne pas être saturés. Sous des influences faibles, les deux atomes de carbone de la fonction éthylénique rompent une de leurs liaisons et par les deux capacités de saturation libres peuvent fixer deux restes univalents en donnant des *combinaisons d'addition*. Les carbures saturés ne pouvaient se modifier que par remplacement de leurs atomes d'hydrogène par des restes équivalents, c'est-à-dire ne pouvaient donner que des *dérivés de substitution*; au contraire, les carbures à fonction éthylénique forment des *combinaisons d'addition*.

1° *Action des éléments halogènes.* — Le chlore, le brome et même l'iode dans certains cas, se fixent directement sur la fonction éthylénique. Comme ces éléments sont univalents et que la fonction éthylénique a deux valences libres, celles-ci fixent simultanément un atome d'halogène. Ainsi le brome

réagit à froid sur l'éthylène pour donner du bromure d'éthylène :



De même l'amylène normal (pentène) donne le bromure d'amylène :

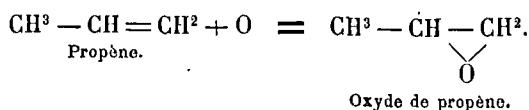


Avec le chlore et le brome, la réaction se fait à froid. Elle est généralement très rapide. Les radiations solaires facilitent parfois la combinaison ; comme, par exemple, dans l'action de l'iode sur l'éthylène, qui donne de l'iodure d'éthylène $\text{C}^2\text{H}^4\text{I}^2$.

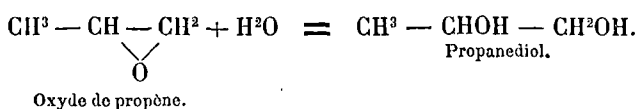
On peut régénérer les carbures éthyléniques de ces dérivés halogénés soit par une des méthodes que nous avons déjà données, soit en les chauffant à 275° en présence d'eau, de cuivre et d'iodure de potassium (Berthelot). Il se forme néanmoins, dans cette réaction, un peu de carbure saturé.

2° *Action de l'oxygène.* — L'oxygène libre ne réagit pas sur ces carbures si ce n'est au rouge ou au contact d'une flamme, et il les détruit complètement ; mais l'action des agents oxydants est particulièrement intéressante, entre autres celle du permanganate de potassium et de l'acide chromique.

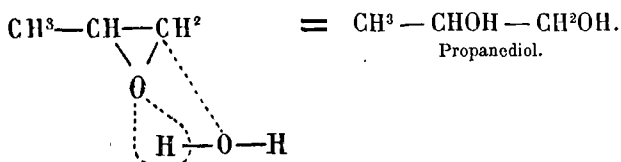
Le permanganate de potassium en solution aqueuse à 4 ou 2 p. 100, réagit sur la fonction éthylénique pour donner naissance à deux fonctions alcool, à un *glycol* (Wagner). La réaction se passe en deux phases : dans la première, l'oxygène se fixe simplement sur la fonction éthylénique pour donner des corps nommés *oxydes d'éthylène* ; ainsi le propène donne naissance à l'oxyde de propène :



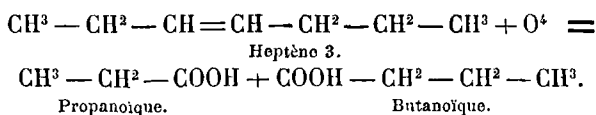
Dans une seconde phase, l'eau se fixe sur ces oxydes qui ne sont pas stables dans ces conditions et donne le glycol (propylène glycol);



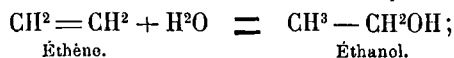
Sous l'influence de l'eau, l'oxygène rompt sa liaison avec le carbone voisin et fixe un atome d'hydrogène venant de la molécule d'eau. L'atome de carbone voisin ayant une valence libre fixe l'oxyhydre :



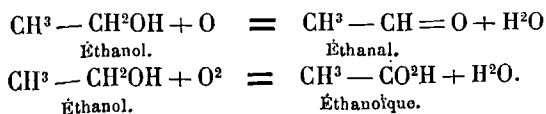
Si l'oxydation est énergique, c'est-à-dire si l'on emploie une solution de permanganate plus concentrée et en excès, il y a généralement formation de deux acides monobasiques avec rupture à l'endroit de la fonction éthylénique :



L'acide chromique n'agit pas de la même façon; pour comprendre son action, il faut décomposer la réaction en deux phases : dans la première, l'acide chromique agit comme hydratant à la façon de l'acide sulfurique et donne naissance à un alcool primaire, secondaire ou tertiaire :

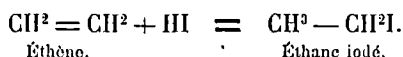


dans la seconde phase, il agit comme oxydant et transforme cet alcool, partie en aldéhyde ou cétone, suivant l'alcool en présence, partie en acide :



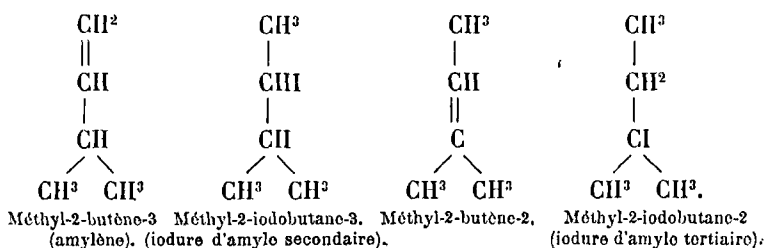
3° *Action des hydracides halogénés.* — Les acides iodhydrique, bromhydrique et chlorhydrique peuvent se fixer sur les carbures éthyléniques. C'est l'acide iodhydrique qui réagit le plus facilement, puis vient l'acide bromhydrique, enfin l'acide chlorhydrique : on est parfois obligé de chauffer les solutions concentrées de ces hydracides avec le carbure éthylénique. Il se forme dans cette réaction les dérivés monohalogénés des carbures saturés.

Ainsi, l'acide iodhydrique réagit sur l'éthène pour donner de l'éthane iodé (iodure d'éthyle) :

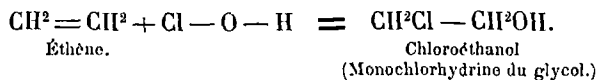


La double liaison étant rompue, un des carbones fixe l'atome d'iode univalent, l'autre fixe l'atome d'hydrogène.

Lorsque le carbure possède une chaîne longue, l'élément halogène se fixe toujours sur le carbone le moins hydrogéné; ainsi les deux pentènes suivants donnent les deux pentanes iodés représentés par les schémas :

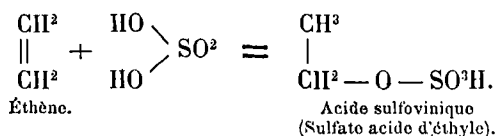


4° *Action de l'acide hypochloreux* $\text{Cl} - \text{O} - \text{H}$. — L'acide hypochloreux réagit à froid sur les carbures éthyléniques en présence de l'eau, pour donner naissance à des corps à la fois alcool et dérivé chloré; ainsi l'éthylène donne la réaction suivante :



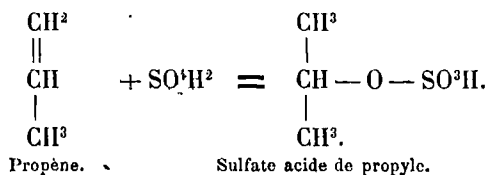
la double liaison du carbure éthylénique étant rompue, le chlore se fixe sur l'un des atomes de carbone et l'autre fixe l'oxhydyle.

5° *Action de l'acide sulfurique* SO^4H^2 . — L'acide sulfurique concentré dissout les carbures éthyléniques; avec l'éthylène, la dissolution est lente. Il se forme dans cette réaction un dérivé (*éther*) de l'acide sulfurique; l'éthylène donne l'acide sulfovinique (Berthelot) :



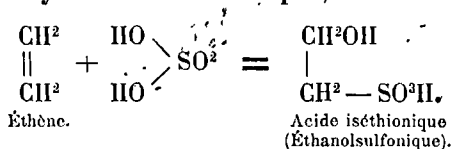
l'union de la molécule acide s'est faite par l'intermédiaire de l'oxygène.

Le reste sulfurique se fixe toujours sur le carbone le moins hydrogéné comme le montre l'équation suivante :



Ces dérivés sont très importants, car, sous l'influence de l'eau, ils régénèrent l'acide sulfurique et donnent naissance aux alcools. C'est à propos de ces corps que nous étudierons le mécanisme de cette réaction. Si l'on remplace l'acide sulfurique ordinaire par de l'acide sulfurique de Nordhausen, la réaction ne se passe plus de même. On obtient bien des corps répondant à la même formule, mais leur constitution est différente. Cette fois, en effet, il se détache un oxhydryle de la molécule acide qui sature l'un des atomes de carbone de la fonction éthylénique, en créant une fonction alcool, et l'autre atome de carbone s'unit directement au soufre du reste de la molécule acide.

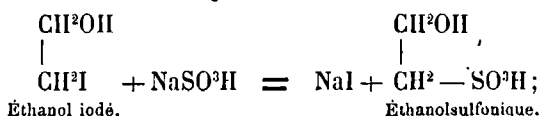
Prenons l'éthylène comme exemple; nous aurons :



Ces composés sont désignés sous le nom d'*acides iséthio-*

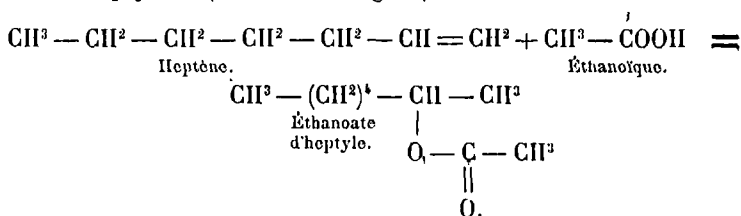
niques. Ils sont très stables vis-à-vis de l'eau, ce qui les distingue de leurs isomères les sulfovinates.

On peut, du reste, établir leur constitution, au moyen des dérivés iodés des alcools et des bisulfites. Ainsi l'éthanol iodé (iodhydrine du glycol) donne de l'acide éthylène-iséthionique sous l'influence du bisulfite de sodium :



l'iode enlève le sodium du bisulfite et le carbone fixe le reste univalent $-\text{SO}^3\text{H}$. Le corps ainsi formé est identique à celui qu'on obtient dans l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'éthylène.

6° *Action des acides organiques.* — L'acide acétique réagit sur les carbures éthyléniques à la température de 300°-320° pour donner naissance aux éthers acétiques des alcools correspondant aux carbures employés; ainsi l'heptène-1 donne l'éthanoate d'heptyle-2 (Béchal et Desgrez) :



La fonction éthylénique s'ouvre; l'acide acétique (éthanoïque) perd l'atome d'hydrogène de l'oxhydryle qui se fixe sur le groupe CH^2 et le reste univalent CH^3CO^2 sature le second atome de carbone qui a une valence libre.

Le reste de la molécule acide se fixe, comme dans le cas des restes de molécules d'acides minéraux, sur le carbone le moins hydrogéné.

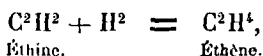
Formation des polymères. — Sous l'influence des agents de condensation: chlorure de zinc, acide sulfurique, etc., les carbures éthyléniques donnent naissance à des polymères, dimères ou trimères; ainsi l'isobutylène (méthylpropène) C^4H^8

donne successivement, sous l'influence du chlorure de zinc, le di-isobutylène C^8H^{16} et le tri-isobutylène $C^{12}H^{24}$.

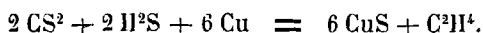


Syn. : Éthylène.

Synthèses. — M. Berthelot a réalisé sa synthèse en hydrogénant l'acétylure cuivreux au moyen du zinc et de l'ammoniaque et en opérant à la température de 40° :

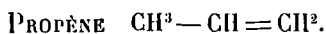


ou encore en faisant passer, en proportions ménagées, le sulfure de carbone et l'hydrogène sulfuré sur le cuivre chauffé au rouge sombre :



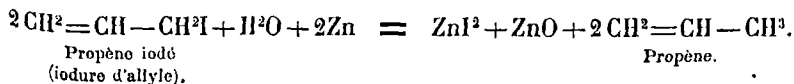
Préparation. — On introduit dans un ballon de 2 à 3 litres 25 grammes d'alcool et 150 grammes d'acide sulfurique. On chauffe à 160° - 170° et on laisse couler peu à peu un mélange d'une partie d'alcool et de deux parties d'acide sulfurique. Il se dégage de l'éthylène qu'on lave dans de l'acide sulfurique qui retient l'alcool et l'éther, puis dans la soude qui absorbe l'acide carbonique et l'acide sulfureux, puis, de nouveau, dans l'acide sulfurique pour le dessécher.

Propriétés physiques. — C'est un gaz incolore, d'odeur spéciale, bouillant, lorsqu'il est liquéfié, à -150° ; il est assez soluble dans l'eau et plus encore dans l'alcool. Hydraté au moyen de l'acide sulfurique, il donne l'alcool ordinaire.



Syn. : Propylène.

On le prépare en traitant l'iodure d'allyle (propène iodé) soit par le zinc et l'acide acétique, soit par le couple zinc-cuivre; l'hydrogène dégagé dans cette réaction ne se fixe pas sur la fonction éthylénique mais remplace simplement l'atome d'iode :



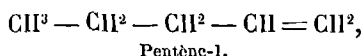
C'est un gaz qui, liquéfié, bout à -93° .

Le *butylène normal-1* (butène 1) $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$ bout à -5° .

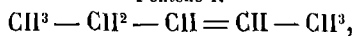
Le *butylène normal-2*, $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3$ bout à 1° .

L'*isobutylène* (méthyl-2-propène) $(\text{CH}^3)^2 = \text{C} = \text{CH}^2$ bout à -6° .

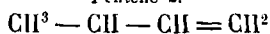
Parmi les cinq isomères de l'amylène, qui sont :



Pentène-1.



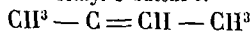
Pentène-2.



|



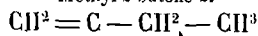
Méthyl-2-butène-3.



|



Méthyl-2-butène-2.

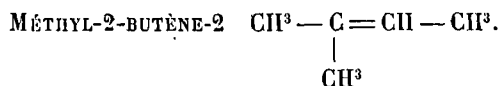


|



Méthyl-2-butène 1.

le quatrième seul mérite de nous arrêter parce qu'il a reçu une application thérapeutique et parce que sa préparation qui semble anormale va nous paraître simple avec ce que nous savons déjà.



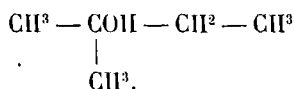
Syn. : Pental, amylène, triméthyléthylène.

Ce corps est désigné en thérapeutique sous le nom très impropre de *pental*, qui semblerait indiquer que c'est un aldéhyde. C'est lui qui forme la majeure partie de l'amylène ordinaire, qu'on a désigné sous le nom de triméthyléthylène. C'est, en effet, de l'éthylène dont trois atomes d'hydrogène ont été remplacés par trois restes méthyle.

Pour obtenir ce corps, on traite l'alcool amylique ordinaire par le chlorure de zinc; on laisse en contact vingt-quatre heures et l'on distille au bain de sable ou d'huile dans une bouteille de

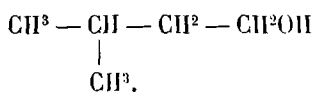
fer; il distille un mélange de carbures, parmi lesquels le plus abondant est le triméthyléthylène.

Pour l'obtenir à l'état pur, on traite le produit distillé par de l'acide sulfurique étendu d'un demi-volume d'eau, en refroidissant avec soin : le triméthyléthylène se dissout. On sépare la solution sulfurique; on la verse dans l'eau froide et on distille. Il passe à la distillation le carbure cherché et de l'alcool amylique tertiaire :

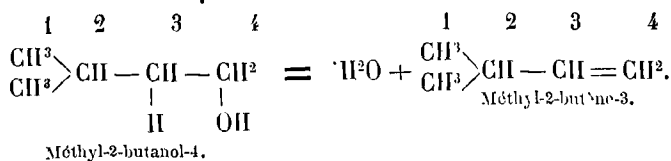


Ce dernier chauffé, avec de l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau, régénère du triméthyléthylène pur.

Or la formation de ce triméthyléthylène peut paraître, à première vue, anormale; l'alcool amylique, en effet, est formé essentiellement par le méthyl-2-butanol-4



qui, par déshydratation sous l'influence du chlorure de zinc, devrait donner le méthyl-2-butène-3 :

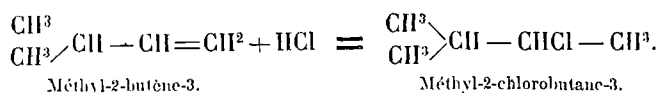


Or, on obtient surtout le méthyl-2-butène-2 (*pental*); comment expliquer cette réaction?

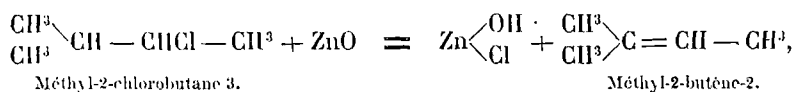
Dans la première phase, c'est bien ainsi que les choses se passent; il se forme selon la réaction normale le méthyl-2-butène-3, mais l'eau formée réagit sur le chlorure de zinc et donne de l'oxyde de zinc¹ et de l'acide chlorhydrique. Cet acide chlorhydrique se fixe sur le carbure éthylnique, le chlore

1. Ou un oxychlorure.

se plaçant sur le carbone le moins hydrogéné, et nous avons :



Une fois ce corps formé, l'oxyde de zinc réagit sur lui à la façon des alcalis et lui enlève une molécule d'acide chlorhydrique. L'hydrogène, suivant la règle ordinaire, est pris au carbone le moins hydrogéné, et nous avons ainsi le triméthyléthylène :



de sorte que le produit final est le résultat de deux réactions consécutives dont nous ne saisissons que la dernière.

Le pental est un liquide d'odeur spéciale, bouillant à 37°, ayant pour densité 0,6783 à 0°.

Il est recommandé comme anesthésique et passe pour ne présenter aucun des inconvénients du chloroforme; son usage cependant ne s'est pas répandu.

Les autres carbures éthyléniques ne présentent rien de remarquable.

CARBURES ACÉTYLÉNIQUES

Carbures possédant un groupement fonctionnel acétylénique $\text{R} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{R}'$ dans lequel R et R' peuvent être représentés par des atomes d'hydrogène ou des restes carbonés univalents.

Les carbures qui ne renferment qu'une seule fonction acétylénique répondent à la formule générale $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}$, étant formés par l'enlèvement de quatre atomes d'hydrogène aux carbures saturés.

Nomenclature. — Il n'y avait pas à proprement parler, avant le Congrès de Genève, de nomenclature des carbures acétyléniques; en effet, certains d'entre eux tiraient leur nom de l'acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone, les autres de l'alcool correspondant. Le tableau ci-dessous, dans

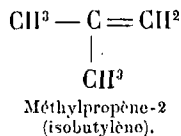
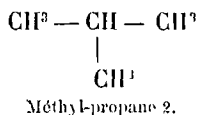
lequel nous mettons les noms anciens et les noms nouveaux, fera ressortir l'avantage de ces derniers.

Anciens noms.	Nouveaux noms.	Carbures saturés correspondants.
C^2H^2 acétylène	éth ine	éth ane.
C^3H^4 allylène	prop ine	prop ane.
C^4H^6 crotonylène	but ine	but ane.
C^5H^8 valérylène	pent ine	pent ane.
C^6H^{10} hexoylène	hex ine	hex ane.
C^7H^{12} œnanthylidène	hept ine	hept ane.

A partir du quatrième terme, il y a des isomères; ceux-ci sont moins nombreux que ceux des carbures éthyléniques renfermant le même nombre d'atomes de carbone, et cela est facile à concevoir; la fonction acétylénique exige, en effet, pour se former deux carbones primaires ou secondaires, c'est-à-dire n'ayant subi qu'une ou deux substitutions carbonées et possédant, par conséquent, encore deux ou trois atomes d'hydrogène, tandis que la fonction éthylénique peut encore être créée avec un carbone tertiaire; ainsi, le méthylpropane-2 $CH^3 - CH - CH^3$

$$\begin{array}{c} | \\ CH^3 \end{array}$$

peut donner naissance à un carbure possédant une fonction éthylénique, mais non à un carbure acétylénique :



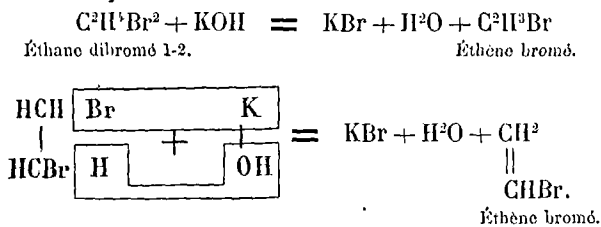
Il y aura donc moins de carbures à fonction acétylénique que de carbures à fonction éthylénique correspondant à un carbure saturé donné.

Préparations. — 1° *Au moyen des dérivés bihalogénés des carbures saturés.* — On les prépare en traitant un dérivé bihalogéné par la potasse en solution alcoolique, ou mieux par la potasse sèche.

Ainsi le bromure d'éthylène (éthane bibromé) chauffé à

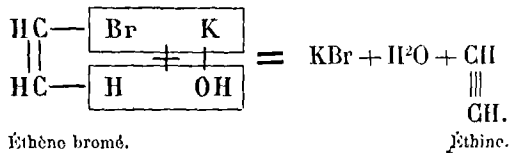
150° avec de la potasse en solution alcoolique, donne naissance à l'acétylène.

La réaction se passe en deux phases. Dans la première, la potasse réagit sur le composé et lui enlève une molécule d'acide bromhydrique en donnant du bromure de potassium, de l'eau et un carbure éthylénique monobromé; dans le cas particulier, l'éthylène bromé :

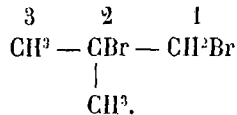


Le potassium enlève le brome à l'un des atomes de carbone qui a ainsi une valence libre, l'oxhydrole enlève à l'autre atome de carbone un atome d'hydrogène, et lui donne ainsi une valence libre; les deux atomes de carbone voisins saturent réciproquement leur capacité de saturation.

Dans la seconde phase, la potasse réagit exactement de la même façon pour donner naissance à du bromure de potassium, à de l'eau et au carbure acétylénique :

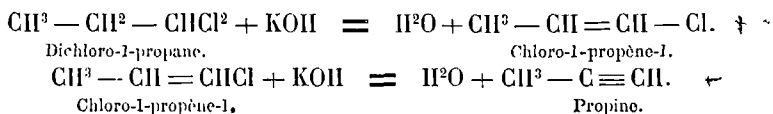


Il est évident que la réaction n'est pas possible lorsque le dérivé bromé primitif ne possède pas d'atome d'hydrogène à l'un de ses atomes de carbone, comme dans le méthyl-2-dibromo 1-2-propane :



2° Au moyen des dérivés bihalogénés correspondant aux aldéhydes ou aux cétones. — On peut partir, pour préparer ces

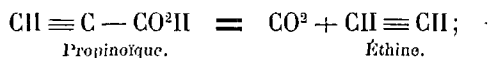
carbures, des dérivés halogénés des carbures saturés qui contiennent deux atomes d'halogène au même atome de carbone¹; la condition, pour que la réaction ait lieu, c'est qu'il y ait au voisinage un atome de carbone renfermant deux atomes d'hydrogène. Comme tout à l'heure, la réaction se passe en deux phases qui sont exprimées par les équations ci-dessous :



3° *Au moyen des dérivés monohalogénés des carbures éthyléniques.* — On peut également employer pour la préparation des carbures acétyléniques les dérivés monohalogénés des carbures éthyléniques. Ceci découle de ce que nous venons de dire.

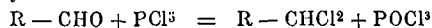
On a remarqué que l'enlèvement de l'iode, sous l'influence de la potasse en solution alcoolique, se fait en général plus facilement que celui du brome, et que ce dernier même s'enlève plus facilement que le chlore. En un mot, lorsqu'on aura le choix entre un dérivé chloré et un dérivé bromé pour préparer ces carbures, il vaudra mieux avoir recours à ce dernier. La réaction est plus complète et s'effectue à plus basse température.

4° *Au moyen des acides à fonction acétylénique.* — On peut obtenir les carbures acétyléniques en soumettant à l'action de la chaleur les acides qui renferment, au voisinage de leur fonction acétylénique, une fonction acide; ainsi le propinoïque (acide propargylique) chauffé simplement se décompose régulièrement un peu au-dessus de son point de fusion, en donnant de l'éthine (acétylène) et de l'anhydride carbonique :

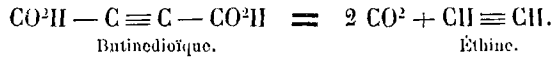


Le groupement acide se détache et l'hydrogène fixé à l'oxydryle sature la valence du carbone qui est devenue libre par

1. Ces corps s'obtiennent facilement par l'action des dérivés halogénés du phosphore sur les aldéhydes ou les cétones.



le départ de CO^2 . Cette réaction se fait encore avec les acides bibasiques; ainsi le butinedioïque $\text{CO}^2\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}^2\text{H}$ donne dans les mêmes conditions de l'anhydride carbonique et une molécule d'éthine :



Le mécanisme est le même que tout à l'heure; il se trouve répété deux fois.

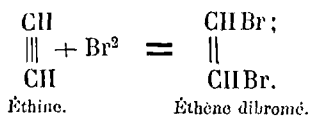
ÉTAT NATUREL. — Les carbures acétyléniques n'existent pas à l'état naturel, mais se forment dans un certain nombre de réactions pyrogénées; c'est ainsi que l'on trouve de l'éthine (acétylène) dans le gaz de l'éclairage fait avec la houille, et que le chauffage des résidus de pétrole à haute température donne l'éthine, le propine, le butine et probablement des homologues supérieurs.

L'éthine se forme constamment dans les combustions incomplètes.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Les premiers termes sont gazeux; à partir du butine C^4H^6 jusqu'au tétradécine $\text{C}^{14}\text{H}^{26}$, ils sont liquides, puis solides au-dessus de ce terme.

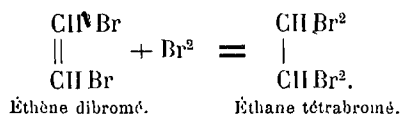
Les carbures acétyléniques possèdent un point d'ébullition plus élevé que celui des carbures éthyléniques correspondants; du reste, cette élévation est faible.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — 1° *Action du chlore et du brome.* — Le chlore et le brome se combinent directement aux carbures acétyléniques. Il y a fixation de quatre atomes de ces éléments et la réaction se fait en deux temps : dans le premier on obtient un dérivé bihalogéné du carbure éthylénique :



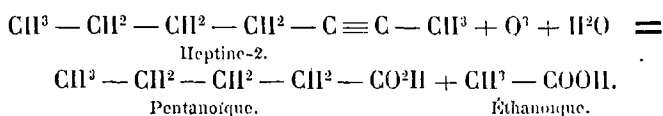
la chaîne acétylénique rompt une de ses attaches; par ce fait, chacun des atomes de carbone a une valence libre et fixe un atome de brome; cette réaction se produit à froid avec

une grande énergie et un notable dégagement de chaleur; dans le second temps, le brome se combine au carbure éthylénique bromé et donne naissance à un carbure saturé tétrabromé :

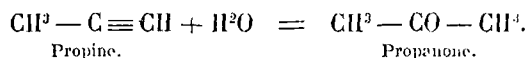


La réaction se fait ici avec moins d'énergie et, dans les termes élevés de la série, il est parfois nécessaire de laisser les agents réagissants en contact, en présence de la lumière solaire, pour compléter la réaction.

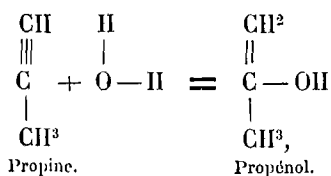
2° *Action de l'oxygène.* — Les agents d'oxydation agissent sur les carbures acétyléniques en scindant la chaîne à l'endroit de la triple liaison; on obtient ainsi deux molécules d'acide dont la somme des atomes de carbone est égale au nombre d'atomes de carbone du carbure employé;



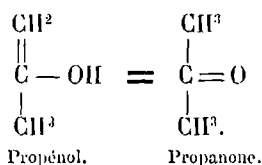
3° *Action de l'eau.* — L'eau agit à haute température, vers 300°, sur les carbures acétyléniques pour les transformer en cétones (Desgrez) :



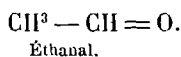
Il est probable que la molécule de l'eau se scinde en oxhydryle et en hydrogène qui se fixent simultanément sur la liaison acétylénique, en créant un corps à fonction alcool possédant encore une fonction éthylénique :



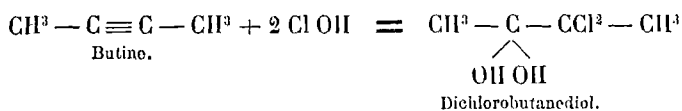
puis cette fonction alcool n'étant pas stable se transforme en cétone; l'hydrogène de l'oxhydryle se fixe sur le groupe CH^2 qui devient alors saturé; le carbone auquel est fixé l'oxhydryle acquiert de ce chef une valence libre et la sature par l'oxygène;



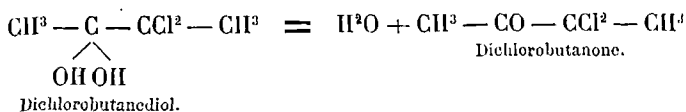
Dans le cas de l'éthine où il ne peut pas se former d'acétone, on obtient naturellement de l'aldéhyde (éthanal) :



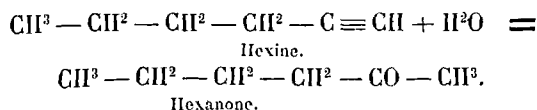
4^o *Action de l'acide hypochloreux.* — L'acide hypochloreux réagit sur les carbures acétyléniques bisubstitués en donnant naissance à des dérivés dichlorés à fonction cétonique (Favorsky). Ainsi le butine-2 donne la dichlorobutanone. Il se forme par simple addition de deux molécules d'acide hypochloreux un glycol dihalogéné, les deux atomes de chlore et les deux oxhydryles se fixant respectivement sur le même atome de carbone.



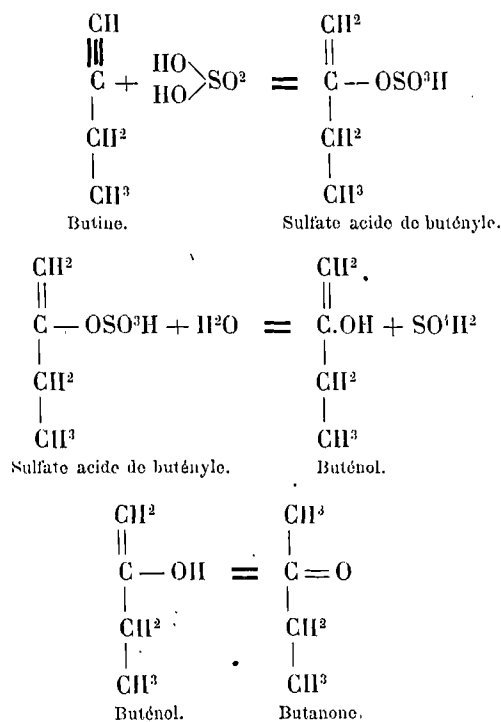
Puis ce glycol n'étant pas stable perd une molécule d'eau et donne naissance à une dichlorocétone



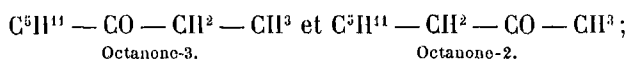
5^o *Action de l'acide sulfurique.* — L'acide sulfurique concentré dissout à froid les carbures acétyléniques, et la solution versée sur de la glace, donne naissance à des cétones :



On n'obtient pas d'aldéhyde, excepté par hydratation de l'éthine. Il se forme probablement dans cette réaction un dérivé sulfurique instable qui, au contact de l'eau, régénère un alcool à fonction éthylénique, se transformant spontanément en cétone :



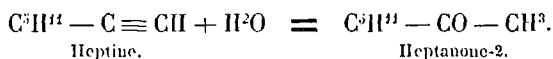
Lorsqu'on opère avec un carbure acétylénique bisubstitué, il peut se former deux cétones, par exemple avec l'octine-2, $\text{C}^8\text{H}^{11} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}^3$; on peut obtenir :



l'expérience montre que ces deux cétones se forment en même temps (Béhal).

6° *Action de l'acide acétique.* — L'acide acétique réagit en tube scellé à la température de 300° sur les carbures acétyléniques pour donner naissance à des composés instables qui, au

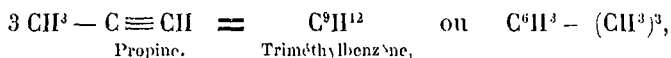
contact de l'eau, se transforment en cétones (Béhal et Desgrez); ainsi l'heptine $C^7H^{11} - C \equiv CH$ donne l'heptanone-2 :



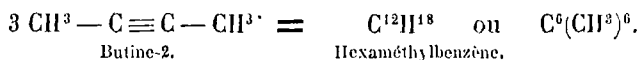
Condensation sous l'influence de la chaleur ou des réactifs. — Les carbures acétyléniques sont susceptibles de se polymériser et de donner naissance à des corps cycliques, l'acétylène, chauffé vers le rouge sombre, engendre un trimère qui n'est autre chose que le benzène :



de même, le propine, mis en présence d'acide sulfurique concentré, donne naissance au méesitylène (triméthylbenzène) :



de même le butine-2 donne l'hexaméthylbenzène :

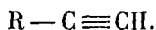


On n'a pas jusqu'ici signalé de condensations régulières avec les termes plus élevés de cette série.

CARBURES ACÉTYLÉNIQUES VRAIS ET CARBURES ACÉTYLÉNIQUES BISUBSTITUÉS

Au point de vue de leur action sur certains réactifs: chlorure cuivreux ammoniacal, nitrate d'argent en solution ammoniacale ou alcoolique, les carbures à fonction acétylénique peuvent se diviser en deux classes : l'une comprend les carbures qui se combinent avec ces réactifs, l'autre ceux qui n'ont pas d'action sur eux.

Or, les carbures qui réagissent ainsi sont caractérisés par un atome d'hydrogène acide (Friedel) et répondent à la formule

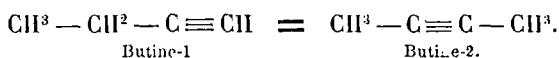


1. Nous développerons ces formules à propos des corps cycliques.

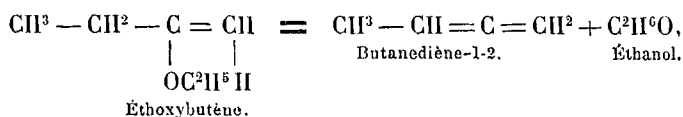
Ce sont les *carbures acétyléniques vrais*; on peut les considérer comme dérivés de l'éthine (acétylène) dont un seul des atomes d'hydrogène est remplacé par un reste de molécule carbonée. L'atome d'hydrogène qui reste fixé sur la fonction acétylénique communique à la molécule ses propriétés acides. Les autres, qui ne réagissent pas, sont les *carbures acétyléniques bisubstitués*. On peut, en effet, les considérer comme de l'acétylène, premier terme de la série, dont les deux atomes d'hydrogène sont remplacés par R et R'; ils répondent à la formule générale $R - C \equiv C - R'$ et n'ont plus d'hydrogène acide.

Un des points les plus curieux de l'histoire des carbures acétyléniques, mis en lumière par M. Favorsky, c'est la migration de la fonction acétylénique sous l'influence de l'éthylate de sodium et la retransformation inverse sous l'influence du sodium.

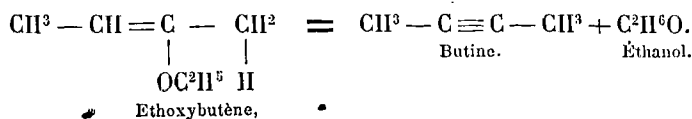
Considérons un carbure acétylénique vrai et chauffons-le à 150°-180° en tube scellé avec une solution alcoolique de potasse ou de soude; le carbure acétylénique vrai va perdre ses propriétés acides et se transformer en carbure acétylénique bisubstitué (Favorsky); ainsi le butine-1 va devenir le butine-2 :



On ne connaît pas bien le mécanisme de cette réaction; il est possible qu'une molécule d'alcool se fixe sur la liaison acétylénique puis se détache en permettant la migration de l'hydrogène, comme le montre le schéma suivant :

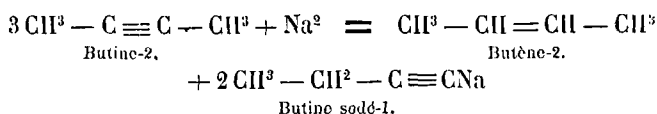


puis, dans une seconde action, nous aurions :



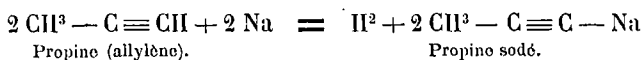
Quelle que soit l'explication, la migration a lieu ; l'alcool ou la potasse, employés isolément, ne la produisent pas.

Inversement, lorsqu'on chauffe un carbure acétylénique bisubstitué avec le sodium métallique à la température de 130°-140°, on obtient le dérivé sodé du carbure acétylénique vrai (Favorsky) en même temps que l'hydrogène formé dans cette réaction, hydrogène une partie du carbure en donnant naissance à un carbure éthylénique :

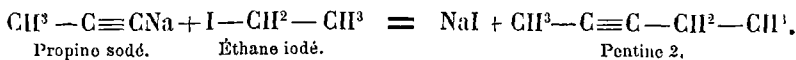


Le dérivé sodé traité par l'eau régénère le carbure acétylénique vrai. Le mécanisme de cette réaction n'a pas reçu d'explication. En tout cas, la formation du carbure acétylénique vrai précède celle du dérivé sodé, car en chauffant l'heptène-2 avec le sodium à 110°-120°, on peut isoler par distillation, avant le traitement par l'eau, une notable proportion de carbure acétylénique libre que l'on peut combiner au chlorure cuivreux ammoniacal (Béhal). Or, dans ces conditions, le dérivé sodé resterait dans le vase distillatoire.

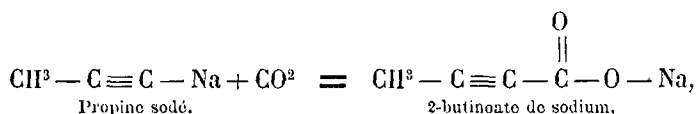
Caractères distinctifs de ces deux classes de carbures. — Les carbures acétyléniques vrais traités par le sodium ou le potassium dégagent de l'hydrogène et fournissent des dérivés résultant du remplacement de l'hydrogène acétylénique par le métal alcalin :



Ces dérivés sodés permettent, à leur tour, d'obtenir des carbures acétyléniques bisubstitués ; si, en effet, nous les chauffons à 130°-140° avec un dérivé iodé d'un carbure saturé, il va se former de l'iodure de sodium, et l'atome métallique univalent sera remplacé par un reste de carbure univalent ; ainsi le propino sodé donne avec l'éthane iodé le pentène-2 :



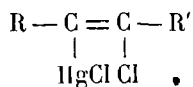
Ces dérivés sodés permettent encore d'obtenir des acides à fonction acétylénique ; si, en effet, on les traite par un courant d'acide carbonique en présence de benzène, ils donnent le sel de sodium de l'acide renfermant un atome de carbone de plus ; le propine sodé forme le butinoate de sodium :



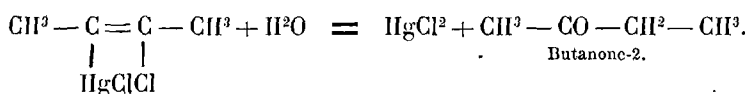
L'anhydride carbonique détache le sodium qui se fixe sur un atome d'oxygène en donnant le groupe univalent $-\text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{matrix} - \text{Na}$, le reste du carbure, par perte du sodium, a une valence libre, ces deux valences se saturent, et l'on a un corps possédant à la fois une fonction acétylénique et une fonction acide.

Les *carbures acétyléniques substitués* ne donnent pas de dérivés sodés.

RÉACTIFS DES CARBURES ACÉTYLÉNIQUES. — Les carbures acétyléniques possèdent un certain nombre de réactifs. Ainsi le bichlorure de mercure en solution aqueuse froide réagit sur ces corps en donnant naissance à un précipité blanc de composition complexe qui, à l'origine, doit avoir pour formule



mais qui se dissocie au contact de l'eau. En effet, ces dérivés, soumis à l'ébullition en présence de l'eau, donnent naissance à des cétones (Kutscherow) en régénérant le bichlorure de mercure¹ :

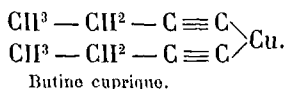


L'éthine (acétylène), dans cette hydratation, engendre de l'aldéhyde ordinaire.

1. On peut remplacer le bichlorure par le bibromure de mercure. Cette réaction est commune aux carbures acétyléniques vrais et substitués.

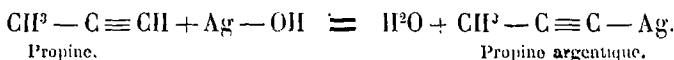
Les réactifs suivants ne donnent de combinaisons qu'avec les carbures acétyléniques vrais :

1° Le chlorure cuivreux dissous dans l'ammoniaque réagit sur les carbures acétyléniques vrais en remplaçant l'atome d'hydrogène acétylénique par le cuivre; ainsi le butine-1 donne le butine cuprique :



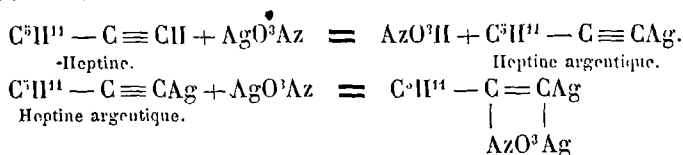
Le réactif est d'autant plus sensible qu'il est moins ammoniacal. Les précipités obtenus sont jaunes, excepté dans les cas de l'éthine et du butanediine qui donnent un précipité rouge.

2° Le nitrate d'argent ammoniacal donne des dérivés argentiques qui résultent du remplacement de l'atome d'hydrogène acétylénique par l'argent; ainsi le propine donne le propine argentique :



3° Le nitrate d'argent en solution alcoolique est le plus sensible de ces réactifs.

Le carbure acétylénique met en liberté une molécule d'acide azotique et fixe simultanément une molécule d'azotate d'argent (Béhal). On peut représenter ces deux réactions par les formules suivantes :



Il est intéressant de voir les carbures acétyléniques déplacer l'acide azotique. Ce déplacement a lieu même en liqueur aqueuse, mais l'alcool dissolvant le carbure met les corps en contact et la réaction est plus rapide.

ÉTHINE $\text{CH} \equiv \text{CH}$.

Syn. : Acétylène.

La synthèse de l'éthine a été réalisée par M. Berthelot en

faisant jaillir l'étincelle électrique entre deux charbons dans une atmosphère d'hydrogène.

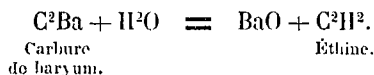
Le carbure de calcium C^2Ca , obtenu par réaction directe et traité par l'eau, donne naissance à de l'acétylène (Wöhler).

ÉTAT NATUREL. — L'acétylène se produit dans un grand nombre de réactions pyrogénées; il fait partie, à ce titre, du gaz de l'éclairage. Il prend également naissance dans la combustion incomplète d'un grand nombre de substances.

Préparations. — Deux procédés servent à préparer l'éthine :

1° *Au moyen de la combustion incomplète du gaz d'éclairage.* — On aspire le mélange gazeux produit dans la combustion incomplète du gaz de l'éclairage, à travers une solution de chlorure cuivreux ammoniacal et on décompose ensuite l'acétylure cuivreux par l'acide chlorhydrique légèrement étendu; mais cette méthode est longue et exige un appareil spécial (Jungfleisch) pour réaliser la combustion du gaz de l'éclairage.

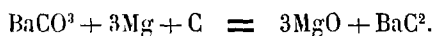
2° *Au moyen du carbure de baryum.* — M. Maquenne a donné la méthode suivante pour le préparer. Elle est basée sur la décomposition du carbure de baryum par l'eau :



le tout revient donc à préparer le carbure de baryum. A cet effet, on mélange intimement, au mortier, 100 grammes de carbonate de baryum pur et sec, avec 40 grammes de magnésium en poudre et 15 grammes de charbon de cornue finement pulvérisé et récemment calciné au rouge dans un creuset de platine.

On introduit 40 grammes de ce mélange dans une bouteille en fer forgé, de trois quarts de litre environ, munie d'un tube de 0^m,30 de longueur vissé sur son orifice; on chauffe dans un four Perrot porté à l'avance au rouge vif et, après quatre minutes, en moyenne, la réaction se déclare avec un bruit sourd et production d'une flamme jaune qui s'élanche hors du tube; on ferme alors celui-ci avec un bouchon de liège; on refroidit l'appareil aussi rapidement que possible par des affusions

d'eau; enfin on en extrait le contenu : c'est un mélange de magnésic et de carbure de baryum produit d'après l'équation



En versant de l'eau goutte à goutte sur ce carbure contenu dans un flacon à deux tubulures qui doit être à peu près rempli du mélange, on obtient un dégagement régulier d'acétylène renfermant environ 2 p. 100 d'hydrogène.

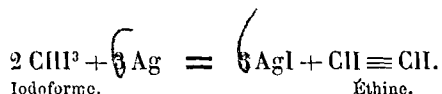
Pour l'avoir tout à fait pur, il faudrait passer par l'acétylure cuivreux.

M. Moissan a simplifié et rendu pratique la fabrication des carbures de calcium, de strontium et de baryum. Pour cela il chauffe au four électrique les oxydes, ou les carbonates de ces métaux avec une proportion déterminée de charbon de sucre la réaction n'exige pas plus de vingt minutes



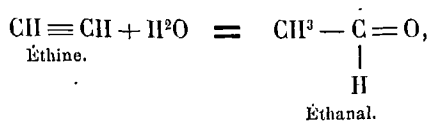
et l'acétylène obtenu, en décomposant ces acétylures par l'eau, est sensiblement pur.

On obtient encore de l'acétylène par l'action du cuivre, du zinc, de l'argent ou du sodium sur l'iodoforme ou sur le chloroforme :

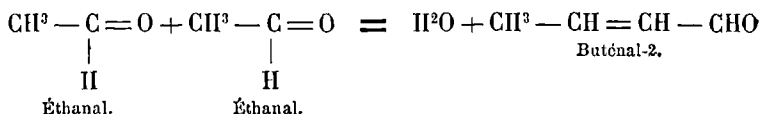


PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — L'éthine est un gaz incolore doué d'une odeur particulière. Il est assez soluble dans l'eau et brûle avec une flamme très éclairante et fuligineuse; il est liquéfiable sous une pression de 48 atmosphères à la température de 1°.

L'hydratation au moyen de l'acide sulfurique ne donne pas naissance à l'éthanal mais à un produit de condensation de ce dernier, le buténal (aldéhyde crotonique). Dans une première phase, la réaction est normale et il se fait bien de l'éthanal :

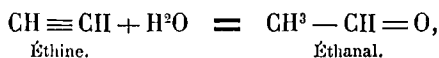


mais cet éthanal, en présence de l'acide sulfurique, réagit sur une autre molécule d'éthanal pour donner le butéнал :



L'oxygène bivalent d'une des molécules enlève H² au groupe CH³ de la molécule voisine pour donner de l'eau, les deux carbones ayant ainsi deux valences libres, s'unissent en créant une fonction éthylénique, et l'on obtient le butéнал, corps à fonctions aldéhydrique et éthylénique.

L'éthine s'hydrate au moyen du bichlorure de mercure en donnant de l'éthanal (Kutscheroff) :



ou directement, au moyen de l'eau à 300°, en donnant d'abord de l'éthanal, qui se polymérise ensuite sous forme de paraldehyde (CH³.CH=O)³ (Desgrez).

L'éthine se condense sous l'influence de la chaleur en donnant le benzène; c'est là un passage simple de la série acyclique à la série cyclique.



Syn. : Allylène.

Ce carbure se prépare au moyen du bromure de propylène et de la potasse en solution alcoolique. Il est gazeux. Par hydratation, il donne de l'acétone (propanone) et formé avec le chlorure cuivreux un précipité jaune.

CARBURES ALLÉNIQUES

Les carbures alléniques, qui sont peu nombreux, se rapprochent par toutes leurs propriétés des carbures acétyléniques substitués : en effet, ils ne se combinent pas aux réactifs cuivreux et argentiques, mais ils se combinent au bichlorure de mercure. De plus, par hydratation, ils donnent des cétones ;

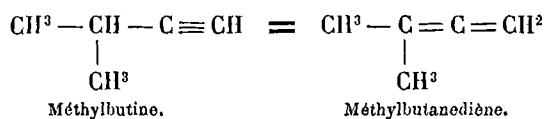
enfin, pour compléter l'analogie, ils donnent naissance, sous l'influence du sodium, à des carbures acétyléniques vrais ou plutôt à leurs dérivés sodés.

PRÉPARATIONS. — 1° *Au moyen des dérivés chlorés ou bromés.* — On les obtient en traitant, par le zinc et l'alcool, les dérivés chlorés ou bromés qui ont deux atomes de chlore au voisinage de la fonction éthylénique; ainsi, le dichloro-2-3-propène (*épidichlorhydrine*) donne dans ces conditions, l'allène, (Gustavson et Denyanoff)



le zinc enlève les deux atomes de chlore aux deux carbones voisins qui, ayant ainsi simultanément une valence libre, la saturent réciproquement.

2° *Au moyen des carbures acétyléniques.* — Les carbures à fonction acétylénique vraie qui ont, au voisinage de cette fonction, un carbone tertiaire, se transforment, sous l'influence de la potasse alcoolique, en carbures alléniques, ainsi le méthyl-2-butine-3 donne le méthyl-2-butanediène :



ALLÈNE

Syn. : Propanediène.

L'allène se prépare en faisant tomber goutte à goutte 10 grammes de propène dibromé $\text{CH}^2 = \text{CBr} - \text{CH}^2\text{Br}$ (*épidibromhydrine*) sur 20 grammes de poudre de zinc et 25 grammes d'alcool à 80°. On chauffe au bain-marie et on recueille le gaz sur l'eau.

C'est un gaz possédant l'odeur de l'allylène (propine). Il ne précipite pas les réactifs cuivreux ni argentiques, mais se combine au bichlorure de mercure. Cette combinaison chauffée avec

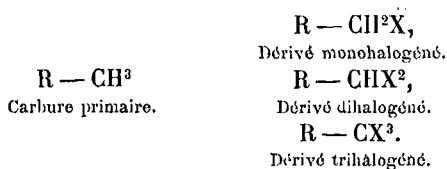
1. Le Congrès de Genève nomme les carbures alléniques comme des carbures biéthyléniques.

de l'eau donne de l'acétone (*propanone*). Il forme avec le brome un tétrabromure $\text{CII}^2\text{Br} - \text{CBr}^2 - \text{CH}^2\text{Br}$ (tétrabromopropane); enfin, pour compléter l'analogie avec les carbures acétyléniques substitués, il donne sous l'influence du sodium du propine sodé $\text{CII}^3 - \text{C} \equiv \text{CNa}$ (allylène sodé).

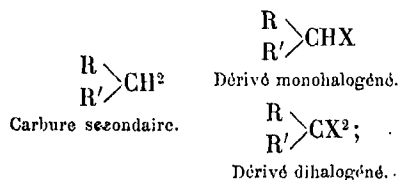
DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DES CARBURES SATURÉS

Étant donnée une fonction carbure saturé, on peut, suivant que l'atome de carbone est primaire, secondaire ou tertiaire, remplacer successivement un, deux ou trois atomes d'hydrogène par des éléments halogènes.

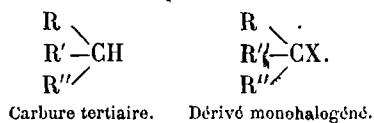
Si l'atome de carbone est primaire, c'est-à-dire ne possède qu'une seule substitution carbonée, on pourra avoir successivement un dérivé monohalogéné, un dérivé dihalogéné, un dérivé trihalogéné; c'est ce qu'expriment les schémas ci-dessous où l'élément halogène est représenté par X :



La fonction carbure secondaire ne pourra au contraire donner naissance qu'à deux séries de dérivés :

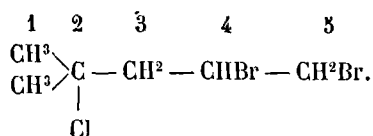


enfin, la fonction carbure tertiaire ne pourra donner naissance qu'à une seule série de dérivés monohalogénés :



Ce sont les seules fonctions halogénées qu'on puisse greffer sur le carbure saturé, mais un carbure à chaîne longue pourra simultanément posséder des fonctions halogénées dérivées des fonctions carbures primaire, secondaire ou tertiaire; en un mot, en considérant la chaîne totale d'un carbure saturé, comme formée de chaînons qui, pris isolément, forment une fonction carbure saturé, chacun de ces chaînons pourra se prêter au remplacement de ses atomes d'hydrogène par l'élément halogène : chlore, brome, iode et, chacune des fonctions halogénées ainsi obtenues pourra réagir pour son propre compte.

Ainsi, le méthyl-2-chloro-2-dibromo-4-5-pentane renferme trois fonctions halogénées, une primaire, une secondaire et une tertiaire :



C'est là une fonction complexe.

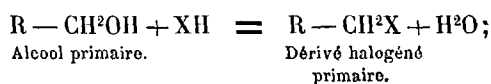
Nous allons étudier successivement les dérivés monohalogénés des carbures primaires, secondaires et tertiaires. Nous verrons ensuite les dérivés dihalogénés des carbures primaire ou secondaire; nous y joindrons les dérivés halogénés créés sur deux carbones voisins, quoique ceux-ci rentrent dans les fonctions complexes. Nous verrons ensuite les dérivés trihalogénés où l'halogène est fixé sur le même atome de carbone, enfin, nous dirons un mot des dérivés halogénés des fonctions éthyléniques. Nous concevons facilement que la fonction éthylénique, renfermant encore des atomes d'hydrogène libres, puisse se prêter au remplacement successif de ceux-ci par des éléments halogènes. Les dérivés monohalogénés de cette fonction méritent de nous occuper un instant, et nous mentionnerons un dérivé tétraiodé de l'éthylène à cause d'une application qu'on en a faite à la thérapeutique.

DÉRIVÉS MONOHALOGÉNÉS

Syn. : Éthers halogénés.

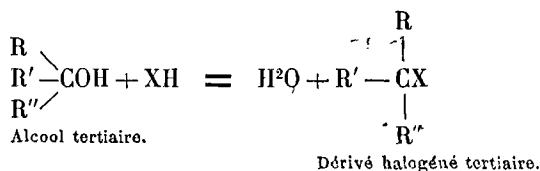
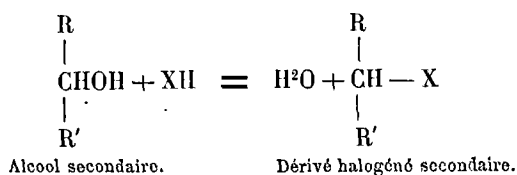
Les dérivés monochlorés et monobromés des carbures saturés peuvent être obtenus comme nous l'avons vu par action directe du chlore ou du brome sur les carbures saturés, mais c'est là un mode de formation et non de préparation. L'iode, lui, ne donne jamais directement naissance à un dérivé de substitution.

Préparations. — 1° *Par l'action des hydracides sur les alcools.* — On chauffe en vase clos des proportions déterminées des différents alcools et des hydracides, et l'on obtient une certaine quantité de dérivé halogéné; nous verrons, à propos des éthers, que la quantité de produit formé dépend des quantités d'eau, d'alcool et d'acide en présence. La réaction peut s'écrire de la façon suivante :



X représente soit le chlore, soit le brome, soit l'iode.

Si la fonction alcool est secondaire, on obtient des dérivés secondaires, si elle est tertiaire, on obtient des dérivés tertiaires :

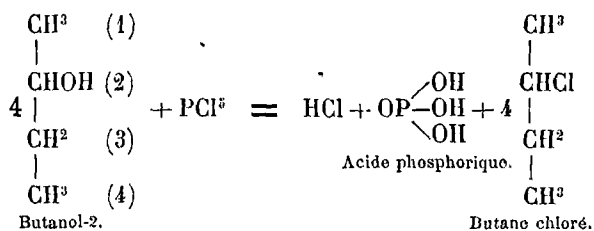


La quantité de dérivé halogéné formée est plus faible avec les alcools secondaires qu'avec les primaires; elle est plus faible encore avec les tertiaires qu'avec les secondaires.

Aussi, n'est-ce pas la méthode généralement suivie.

On les prépare presque toujours, en effet, en faisant réagir les dérivés halogénés du phosphore sur les alcools.

2° Au moyen des dérivés halogénés du phosphore et des alcools: — Soit, par exemple, à préparer un butane chloré-2. Nous prendrons l'alcool butylique (butanol-2) et nous le ferons tomber goutte à goutte sur le perchlorure de phosphore en refroidissant; il se dégagera de l'acide chlorhydrique, il se formera de l'acide phosphorique, et nous pourrons séparer soit par distillation, soit par l'action de l'eau, notre butane chloré qui ne sera pas soluble dans ce solvant :



On opère de même pour obtenir les dérivés bromés.

Quand on veut préparer les dérivés iodés, on emploie directement l'iode et le phosphore; nous en verrons un exemple ci-dessous dans la préparation du méthane iodé.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Ces dérivés possèdent généralement une odeur éthérée agréable; les dérivés bromés possèdent un point d'ébullition plus élevé que les dérivés chlorés; les dérivés iodés distillent de même à une température plus élevée que les dérivés bromés.

Voici le tableau des points d'ébullition des quatre premiers termes normaux de la série :

$\text{CH}^3\text{Cl} - 22^\circ$	$\text{CH}^3\text{Br} + 4^\circ,5$	$\text{CH}^3\text{I} \quad 44^\circ$
$\text{CH}^3 - \text{CH}^2\text{Cl} + 42^\circ,5$	$\text{C}^2\text{H}^5\text{Br} \quad 38^\circ$	$\text{C}^2\text{H}^5\text{I} \quad 72^\circ$
$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{Cl} \quad 46^\circ,4$	$\text{C}^3\text{H}^7\text{Br} \quad 71^\circ$	$\text{C}^3\text{H}^7\text{I} \quad 102^\circ$
$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{Cl} \quad 77^\circ,6$	$\text{C}^4\text{H}^9\text{Br} \quad 100^\circ$	$\text{C}^4\text{H}^9\text{I} \quad 129^\circ$

Comme dans le cas des carbures et, du reste, de toutes les fonctions, c'est le dérivé normal qui possède le point d'ébullition le plus élevé.

Ainsi le 1-butane chloré $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{Cl}$ bout à

77°,6, tandis que le méthyl-2-propane chloré

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 - \text{CH} - \text{CH}^2\text{Cl} \\ | \\ \text{CH}^3 \end{array}$$

bout à 68°,5 ; de même, le butane iodé

$$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{I}$$

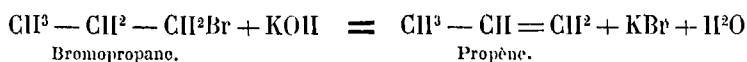
bout à 130°, et le méthyl-2-propane iodé

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 - \text{CH} - \text{CH}^2\text{I} \\ | \\ \text{CH}^3 \end{array} \quad \text{bout}$$

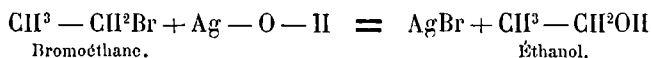
à 120°.

Les dérivés monohalogénés sont stables à l'air et à la lumière ; cependant les dérivés iodés se colorent rapidement en jaune avec mise en liberté d'une petite quantité d'iode.

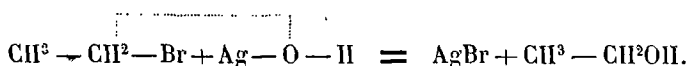
PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — 1° *Action des alcalis.* — Les dérivés monohalogénés, chauffés avec de la soude ou de la potasse alcoolique, donnent naissance à une fonction carbure éthylénique lorsqu'il y a au voisinage un atome de carbone possédant de l'hydrogène :



Lorsqu'on fait agir la potasse en solution aqueuse étendue, ou mieux encore l'oxyde d'argent humide, on provoque le remplacement de l'atome d'halogène par un oxhydryle, et l'on obtient un corps à fonction alcoolique ; ainsi l'éthane monobromé donne l'éthanol :

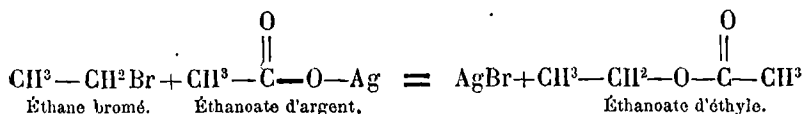


L'argent, univalent, enlève le brome univalent et l'oxhydryle se fixe sur l'atome de carbone qui a une valence libre :



Si l'on emploie le sel d'argent ou de sodium d'un acide organique, on élimine l'atome d'élément halogène qui est remplacé par un reste de molécule acide en créant une fonction éther-sel ; ainsi l'éthane bromé réagit sur l'éthanoate d'argent

(acétate) pour donner de l'éthanoate d'éthyle (acétate d'éthyle) :



On conçoit très bien, que ces dérivés halogénés puissent réagir sur les dérivés métalliques; nous en avons déjà vu l'application dans la synthèse et la préparation des carbures saturés, où nous nous sommes servis du sodium, pour enlever l'élément halogène et doubler leur molécule (Wurtz), ou encore en les faisant réagir sur les dérivés organométalliques du zinc.

Passons rapidement en revue les premiers termes en insistant un peu sur ceux qui ont un intérêt théorique où une application industrielle ou thérapeutique.

CHLOROMÉTHANE CH^3Cl .

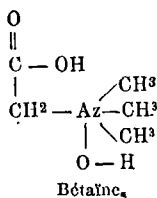
Syn. : Formène monochloré, chlorure de méthyle, éther chlorhydrique de l'alcool méthylique.

Le formène monochloré, qui est d'un usage industriel et médical, s'est préparé pendant longtemps par l'action de la chaleur sur les vinasses de betterave.

Celles-ci contiennent de la bétaine ¹ qui, par destruction, donne du chlorhydrate de méthylamine : disons un mot de

celui-ci. Dans l'ammoniaque $\text{Az} \begin{array}{l} / \text{H} \\ - \text{H} \\ \backslash \text{H} \end{array}$, on peut remplacer succes-

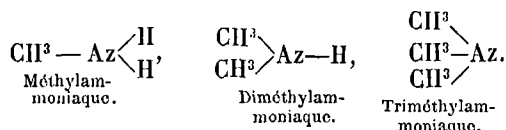
1. La bétaine est un corps à fonction acide et à fonction hydrate d'ammonium dont voici la formule :



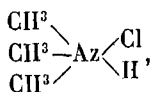
Elle est plus stable à l'état d'anhydride interne.

Il peut exister dans la betterave d'autres produits capables de donner de la triméthylamine, par exemple la choline qui existe dans beaucoup de plantes.

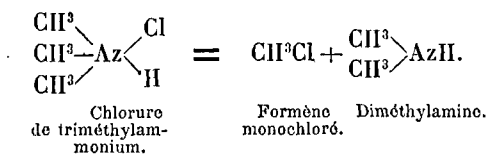
sivement chacun des atomes d'hydrogène par des restes de carbures univalents ; si nous effectuons cette substitution avec des restes de méthane, des méthyles CH^3 , nous avons une méthylammoniaque, une diméthylammoniaque, une triméthylammoniaque :



En chimie organique, au lieu de dire ammoniaque, on dit amine. Si donc nous prenons le dérivé trisubstitué, nous aurons la triméthylamine. Ce corps se combine comme l'ammoniaque à l'acide chlorhydrique et donne du chlorure de triméthylammonium :



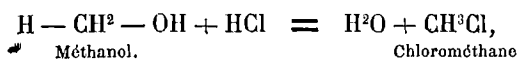
l'azote devenant quintivalent. Or ce sel, sous l'influence de la chaleur, donne du chlorure de méthyle et de la diméthylamine, l'azote redevenant trivalent :



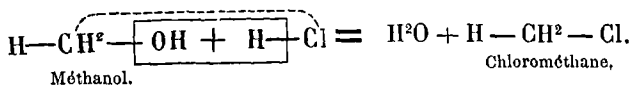
La diméthylamine, à son tour, peut redonner du chlorure de diméthylammonium, qui se scindera, sous l'influence de la chaleur, en chlorure de méthyle et en monométhylamine, et ainsi de suite.

Le chlorure de méthyle ainsi obtenu possédait une odeur très forte due à des dérivés sulfurés et qui le rendait incommode pour son emploi en thérapeutique.

On le prépare aujourd'hui par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool méthylique ; la réaction s'exprime par la formule suivante :



le chlore univalent a remplacé l'oxhydryle univalent, et l'hydrogène de l'acide chlorhydrique a donné avec l'oxhydryle, une molécule d'eau :



Nous étudierons plus loin, à propos des éthers, la marche de la réaction.

Propriétés physiques. — Le chlorure de méthyle est gazeux à la température ordinaire; il se liquéfie facilement et bout à -22° . Il possède une odeur agréable et brûle avec une flamme bordée de vert; chauffé avec un alcali en solution aqueuse, il donne le méthanol $\text{CH}^3 - \text{O} - \text{H}$.

Emplois. — Il sert à produire de basses températures; on l'emploie pour le stipage dans les névralgies et les sciatiques; il est surtout utilisé en chimie pour remplacer, dans certaines molécules, un atome d'hydrogène par un reste méthyle ou pour donner des produits d'addition avec les molécules azotées à caractère basique.

MÉTHANE MONOBROMÉ CH^3Br .

Syn. : Bromure de méthyle, formène monobromé, éther bromhydrique de l'alcool méthylique.

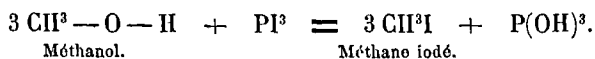
C'est un gaz à la température ordinaire; il bout à $4^\circ,5$; son odeur est agréable.

On le prépare comme l'iode de méthyle.

MÉTHANE IODÉ CH^3I .

Syn. : Iodure de méthyle, éther iodhydrique de l'alcool méthylique, formène monoiodé.

On le prépare par l'action de l'iode de phosphore, ou de l'iode et du phosphore, sur l'alcool méthylique :



Il se forme du méthane iodé et de l'acide phosphoreux.

On introduit dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux

une partie de phosphore rouge et cinq parties d'alcool méthylique (méthanol), puis on ajoute peu à peu dix parties d'iode; la réaction commence à froid et se fait avec dégagement de chaleur; on la termine en chauffant au bain-marie, et on distille. L'iodure de méthyle passe à la distillation; on le lave à l'eau pour le priver d'alcool méthylique, puis on le décolore par quelques gouttes d'une solution de soude caustique ou de bisulfite de sodium; on lave de nouveau et on sèche sur le chlorure de calcium le liquide décanté.

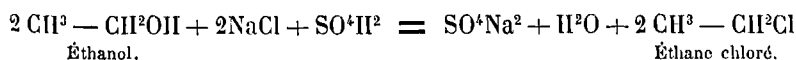
Il bout à 44°. Il est plus lourd que l'eau, sa densité étant de 2,26 à 0°.

Il sert dans les laboratoires comme agent de méthylation.

ÉTHANE CHLORÉ $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{Cl}$.

Syn. : Chlorure d'éthyle, éther chlorhydrique de l'alcool ordinaire, éther éthylchlorhydrique.

Ce corps se prépare par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool éthylique (éthanol). Au lieu d'employer l'acide chlorhydrique, on peut faire tomber goutte à goutte de l'acide sulfurique sur un mélange d'alcool et de chlorure de sodium. Dans ces conditions, l'acide sulfurique forme avec le chlorure de sodium de l'acide chlorhydrique et du sulfate de sodium, et le premier donne avec l'alcool la réaction attendue :



C'est un liquide qui bout à 12°, 5.

Il est employé en thérapeutique sous le nom de *kélène* comme anesthésique local; il agit soit par le froid qu'il produit dans sa vaporisation rapide, soit par une action propre.

ÉTHANE IODÉ $\text{CH}^3 - \text{CH}^2\text{I}$.

Syn. : Iodure d'éthyle, éther éthylodhydrique.

On le prépare comme l'iodure de méthyle.

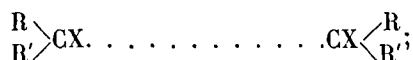
Il bout à 72°, possède une odeur légèrement alliagée et se colore assez rapidement à l'air.

Il sert couramment dans les laboratoires comme agent d'éthylation.

DÉRIVÉS DIHALOGÉNÉS DES CARBURES SATURÉS

Les dérivés dihalogénés des carbures saturés peuvent répondre à deux types différents suivant que les deux atomes de chlore, de brome ou d'iode sont attachés au même atome de carbone ou ne le sont pas.

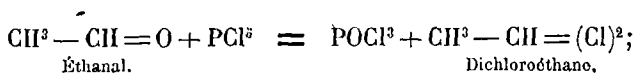
La formule des premiers est $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > CX^2$, où R et R' représentent des atomes d'hydrogène ou des résidus carbonés univalents; la formule des seconds est



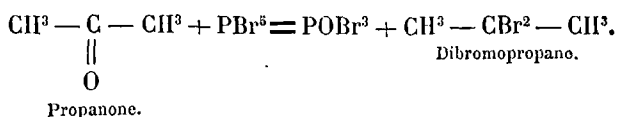
où R et R' représentent soit des atomes d'hydrogène, soit des restes carbonés.

Préparation des dérivés halogénés $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > CX^2$

1° *Au moyen des aldéhydes ou des cétones et du perchlorure de phosphore.* — On fait réagir, à froid, sur les aldéhydes ou sur les cétones les dérivés halogénés du phosphore; ainsi l'aldéhyde ordinaire (éthanal) donne de l'éthane dichloré par l'action du perchlorure de phosphore :



l'acétone ordinaire $CH^3 - CO - CH^3$ (propanone) donne, avec le bromure de phosphore, le propane dibromé :

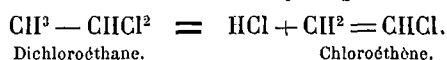


L'oxygène bivalent donne avec le chlorure ou le bromure de phosphore un oxychlorure ou un oxybromure, et les deux atomes de chlore ou de brome devenus libres se fixent sur le reste de carbure bivalent.

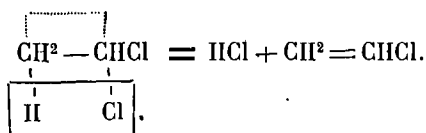
Propriétés. — Les dérivés bihalogénés possèdent une densité plus considérable que celle de l'eau; elle va en croissant du dérivé chloré au dérivé iodé.

Ces dérivés ne sont pas très stables, ils perdent facilement de l'acide chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique sous l'influence de la chaleur et donnent naissance à des carbures monohalogénés à fonction éthylénique.

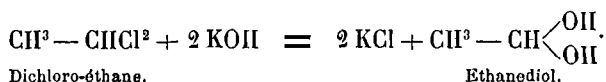
Prenons par exemple l'éthane dichloré-1-1, il donne de l'éthylène chloré et de l'acide chlorhydrique :



La réaction se fait de la façon suivante : l'atome de chlore s'élimine avec un atome d'hydrogène du carbone voisin. Les deux atomes de carbone ayant ainsi une valence libre la satureront réciproquement en créant une fonction éthylénique :



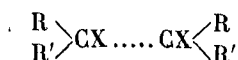
Sous l'influence de l'eau, en présence d'oxyde de plomb ou des solutions alcalines aqueuses très étendues, les dérivés dihalogénés retournent au type aldéhyde ou cétone d'où ils dérivent :



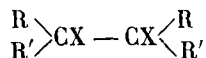
Cet hydrate perd une molécule d'eau et donne l'aldéhyde primitif; nous étudierons plus loin cette réaction en détail.

Préparation des dérivés halogénés $\begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}' \end{array} \text{CX} \dots \text{CX} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}' \end{array}$

Les dérivés dihalogénés



se préparent par l'action des combinaisons halogénées du phosphore sur les corps possédant deux fonctions alcool, les deux oxhydryles alcooliques sont remplacés par deux atomes d'élément halogène. On les obtient encore au moyen des carbures éthyléniques (voy. p. 212) qui fixent deux atomes d'élément halogène pour donner des dérivés dihalogénés du type



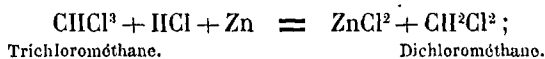
Propriétés. — Ces dérivés dihalogénés sont plus lourds que l'eau; ils correspondent, en réalité, à une fonction complexe; en effet, traités par l'acétate d'argent puis saponifiés (*Voy. Alcools*), ils donnent naissance à des corps deux fois alcool (glycols).

Les dérivés halogénés obtenus au moyen de carbures éthyléniques se transforment, comme nous l'avons vu, sous l'influence de la potasse en solution alcoolique, en carbures acétyléniques. .

MÉTHANE DICHLORÉ CH²Cl².

Syn. : Dichlorométhane, chlorure de méthylène.

On le prépare par l'action de l'acide chlorhydrique et du zinc sur une solution alcoolique du chloroforme :



l'alcool permet le contact en dissolvant l'acide chlorhydrique et le chloroforme; il bout à 41°,6.

MÉTHANE DIBROMÉ CH²Br².

Syn. : Bromure de méthylène.

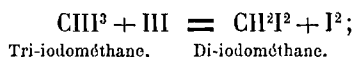
Il se prépare en faisant réagir, sous l'eau, le brome sur l'iode de méthylène; il bout à 82°.

MÉTHANE DIODÉ CH²I².

Syn. : Iodure de méthylène.

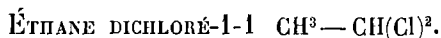
On l'obtient par un procédé analogue à celui qui fournit le

chlorure de méthylène, seulement on part de l'iodoforme; l'agent hydrogénant est ici l'acide iodhydrique :



On ajoute peu à peu à 50 grammes d'iodoforme mis en présence de 200 grammes d'acide iodhydrique, des morceaux de phosphore jusqu'à ce que la liqueur ne brunisse plus. On décante le liquide inférieur, on le lave à l'eau et on le sèche.

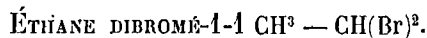
C'est un liquide qui se décompose légèrement à l'ébullition. Sa grande densité (3,34 à 15°) le fait employer en minéralogie pour prendre la densité de certains cristaux. Pour cela, on place dans l'iodure le cristal sur lequel on opère et on dilue le liquide au moyen d'éther jusqu'à ce que le cristal nage dans le mélange; sa densité est alors égale à celle du liquide. On prend la densité de ce dernier au moyen du picnomètre, et on en déduit celle du cristal.



Syn. : Chlorure d'éthylidène.

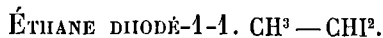
On le prépare, en faisant passer un mélange d'éthane monochloré $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ et de chlore sur du coke chauffé de 250° à 400°, ou encore en faisant réagir l'aldéhyde ordinaire (éthanal) sur le perchlorure de phosphore.

Le corps bout à 59°,9 et a pour densité à 0° 1,2044.



Syn. : Bromure d'éthylidène.

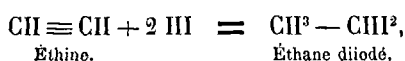
On l'obtient comme le dérivé chloré correspondant, soit par l'action du brome sur le dérivé monobromé, en opérant à 170°, soit par l'action du chlorobromure de phosphore sur l'éthanal. Il perd, sous l'influence de la chaleur seule, de l'acide bromhydrique, bout à 114°-115° et a pour densité 2,129 à 10°.



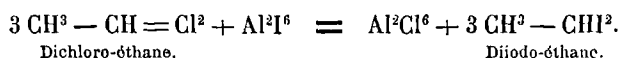
Syn. : Iodure d'éthylidène.

C'est un liquide bouillant à 178°, dont la densité à 0° est de

2,84. On l'obtient soit par l'action de l'acide iodhydrique sur l'éthine d'après l'équation (Berthelot) :



soit par l'action de l'éthane bichloré-1-1 sur l'iodure d'aluminium (Gustavson) :



Il se forme du chlorure d'aluminium, et l'iode remplace le chlore dans la molécule organique.

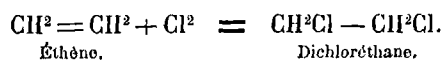
Dérivés halogénés d'addition de la fonction éthylénique.

Nous ne mentionnerons que brièvement le chlorure et le bromure d'éthylène.

ÉTHANE DICHLORÉ-1-2. $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CH}^2\text{Cl}$.

Syn. : Chlorure d'éthylène, liqueur des Hollandais.

On l'obtient par la combinaison directe du chlore avec l'éthylène; il y a simple addition :



C'est un liquide d'une odeur agréable, bouillant à 84°,9, et ayant pour densité à 0° 1,28082.

ÉTHANE DIBROMÉ-1-2. $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CH}^2\text{Br}$.

Syn. : Bromure d'éthylène.

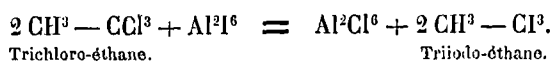
On le prépare en faisant passer un courant de gaz éthylène dans du brome refroidi jusqu'à ce que la décoloration de ce dernier soit complète. On lave alors le produit avec un peu d'eau et d'alcali étendu, et on le distille; c'est un liquide d'odeur agréable; il cristallise et fond à 9°,5; il bout vers 130°; sa densité à 0° est de 2,1827.

DÉRIVÉS TRICHLORÉS ET TRIBROMÉS

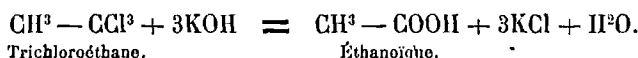
Le chlore et le brome réagissent sur les carbures monochlorés ou monobromés des carbures saturés pour donner successivement des dérivés dihalogénés puis trihalogénés, mais il n'y a pas de règle absolue à formuler pour indiquer la place de l'élément halogène dans la molécule, cependant il semble que l'action du chlore et du brome se porte de préférence sur le carbone déjà halogéné.

Les dérivés trihalogénés chlorés ou bromés qui renferment trois atomes d'élément halogène fixés au même atome de carbone sont peu nombreux; on peut les obtenir en traitant à haute température les acides par le perchlorure ou le perbromure de phosphore, mais c'est là une réaction qui n'a pas encore été généralisée.

Les dérivés iodés correspondants peuvent s'obtenir en faisant réagir le dérivé chloré sur l'iodure d'aluminium; du moins en opérant ainsi avec le méthane et l'éthane trichlorés, on a obtenu les dérivés iodés correspondants (Gustavson) :

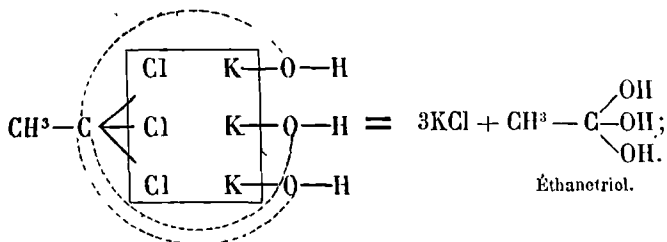


Ces dérivés, qui renferment trois atomes d'halogène fixés au même atome de carbone, perdent, sous l'influence des alcalis en solution aqueuse, ces trois atomes d'halogène et donnent naissance à un groupement fonctionnel acide :



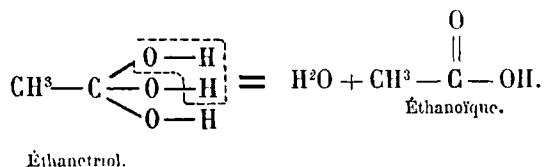
Le mécanisme de la réaction est le suivant : chaque molécule de potasse perd son potassium qui enlève un atome de chlore à la molécule halogénée; celle-ci, ayant ainsi une valence

libre, fixe un oxhydre univalent. Cette réaction se répète trois fois et l'on en a :



mais le groupe $\begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{C} \\ \text{OH} \end{array}$ peut perdre une molécule d'eau et

satisfaire la quadrivalence du carbone; nous savons que, dans ces conditions, la déshydratation a lieu; nous obtenons :



Nous décrirons successivement le chloroforme, le méthylchloroforme et l'iodoforme, deux de ces corps, le premier et le dernier présentant, au point de vue thérapeutique, un grand intérêt.

MÉTHANE TRICHLORÉ CHCl_3 .

Syn. : Chloroforme, formène trichloré.

Il a été découvert^{et} par Soubeyran et par Liebig presque en même temps.

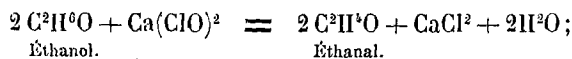
Préparation. — On prépare le chloroforme par l'action des hypochlorites alcalins sur l'alcool ordinaire (éthanol) (Soubeyran) et sur l'acétone (propanone) (Liebig).

On peut encore l'obtenir par le dédoublement du chloral (Liebig) ou de l'acide trichloroacétique (Dumas) sous l'influence des alcalis.

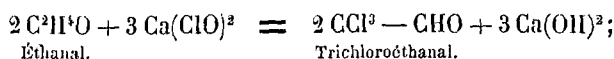
PRÉPARATIONS. — 1° *Au moyen de l'éthanol.* — On chauffe doucement dans un alambic un mélange d'alcool, d'hypochlorite

de calcium et de lait de chaux. La réaction ne tarde pas à s'amorcer et le chloroforme à distiller; on enlève le feu pour éviter qu'elle ne soit trop vive, on recueille le chloroforme passé à la distillation en même temps que de l'eau et de l'alcool, on le lave et on le purifie, d'abord par un traitement à l'acide sulfurique qui détruit les corps organiques accompagnant le chloroforme, ensuite par un traitement à la chaux employée en petite quantité qui décompose le chloral pouvant se former dans la réaction, enfin par une rectification au moyen d'un appareil distillatoire.

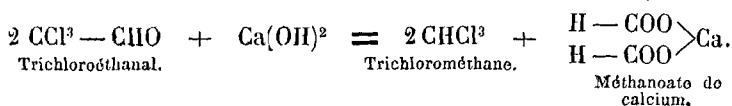
Les explications théoriques que l'on donne de la formation du chloroforme sont nombreuses, ce qui prouve qu'elles ne sont pas bien satisfaisantes. Dans l'une d'elles, on suppose que dans une première phase, l'hypochlorite se comporte comme un corps oxydant et transforme l'alcool en aldéhyde (éthanal) :



puis, l'hypochlorite agit de nouveau sur l'aldéhyde comme chlorurant et donne cette fois de l'aldéhyde trichloré (trichloroéthanal) :

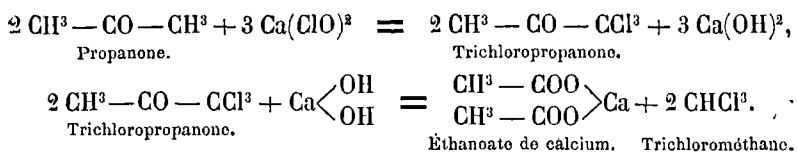


enfin le chloral formé (trichloroéthanal) se dédouble, sous l'influence de la chaux en donnant du chloroforme et du formiate de calcium :

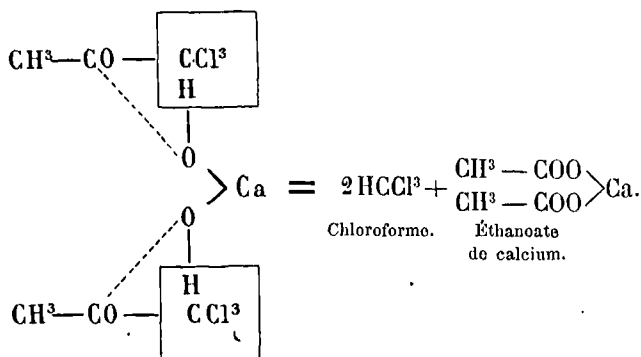


La préparation avec l'acétone (propanone) se fait de même; dans une première phase, celle-ci, en présence de l'hypochlorite,

donne naissance à de la propanone trichlorée qui se dédouble ensuite en acétate et chloroforme :

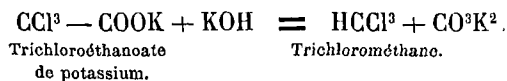


Le mécanisme de la réaction est le suivant : sous l'influence de la chaux, la trichloropropanone se scinde, le reste $\text{CH}^3 - \text{CO}$ s'unit au reste de la molécule calcique qui fournit un atome d'hydrogène pour saturer la valence du groupe CCl^3 .



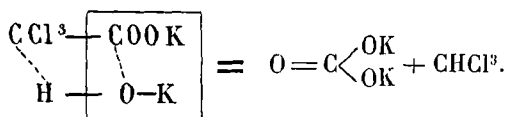
Toutes les cétones qui renferment le groupe $-\text{CO}-\text{CH}^3$ ou tous les corps qui, par une oxydation régulière, sont capables de le donner, fournissent du chloroforme par l'action des hypochlorites alcalins.

Le dédoublement du chloral sous l'influence des alcalis ou de la chaux a déjà été envisagé dans la préparation au moyen de l'alcool; l'acide trichloracétique se dédouble, lui, en chloroforme et en carbonate :

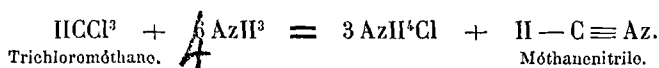


Le mécanisme de la réaction est le suivant : le groupe $-\text{COOK}$ est détaché sous l'influence de la potasse et fixe le reste $-\text{OK}$ univalent pour donner du carbonate neutre de potassium, le

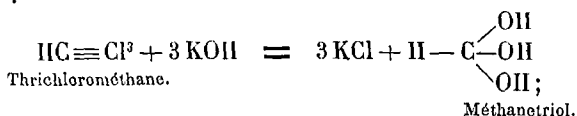
reste CCl^3 — univalent prend l'atome d'hydrogène de la potasse pour donner du chloroforme :



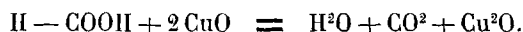
Propriétés physiques. — C'est un liquide mobile, à odeur pénétrante, qui bout à $61^{\circ},2$. Il est susceptible de cristalliser et il fond alors à -70° ; cette propriété a été mise à profit (Pictet) dans ces derniers temps pour le purifier. L'eau dissout environ 1 p. 100 de chloroforme à la température ordinaire; sa densité est de 1,50 en chiffres ronds. Le chloroforme réagit sur l'ammoniacque en solution alcoolique, en tube scellé et à chaud, pour donner de l'acide cyanhydrique :



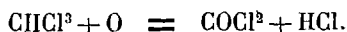
Chauffé avec la liqueur de Fehling, il la réduit par une ébullition prolongée; dans une première phase, sous l'influence de l'alcali, le chloroforme se transforme en acide formique et en chlorure :



chaque atome de chlore est enlevé par un atome de potassium et le carbone prend autant de restes oxhydyles univalents qu'il y a d'atomes de chlore. Le corps ainsi formé est un hydrate d'acide; il perd une molécule d'eau et donne l'acide formique (méthanoïque). Cet acide méthanoïque réduit l'oxyde cuprique et le fait passer à l'état d'oxyde cuivreux ou de cuivre métallique :



Le chloroforme chimiquement pur, mis en présence de l'air et de la lumière, s'altère rapidement; il se fait de l'oxychlorure de carbone, gaz d'une odeur suffocante, et de l'acide chlorhydrique :



Une foule d'agents s'opposent à cette altération; l'alcool paraît être le plus favorable (Regnault et Villejean), mais le benzène, le toluène possèdent également cette propriété; un demi pour cent d'alcool éthylique (éthanol) empêche toute altération.

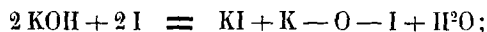
MÉTHANE TRIODÉ CHI_3 .

Syn. : Iodoforme, formène triiodé.

Il a été découvert par Sérullas.

L'iodoforme se prépare et s'obtient par des procédés de tous points comparables à ceux qui servent pour le chloroforme.

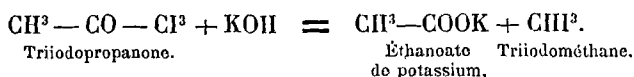
Ainsi, on préparait autrefois l'iodoforme en faisant réagir l'iode en solution alcaline (carbonate) sur l'alcool étendu (éthanol). Les alcalis caustiques donnent, du reste, la même réaction. Or, les alcalis, en réagissant sur l'iode, donnent naissance à un hypo-iodite très instable et qu'on n'a pas encore isolé :



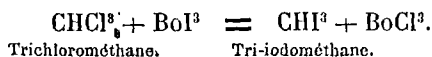
Cet hypoiodite agit comme les hypochlorites, il donne successivement de l'aldéhyde, puis de l'aldéhyde triiodé (iodal¹) qui se dédouble ensuite en formiate et en iodoforme.

Comme on le voit, on perd par ce procédé une grande quantité d'iode à l'état d'iodure. On est obligé de le régénérer à cause de son prix élevé, aussi cette méthode a-t-elle été abandonnée.

Aujourd'hui, on fait réagir les hypochlorites alcalins sur un iodure, en présence d'alcool ou mieux d'acétone (propanone). Dans ces conditions, tout l'iode est utilisé. Avec l'acétone, il se forme de l'acétone triiodée qui se dédouble, en milieu alcalin, en iodoforme et acétate :



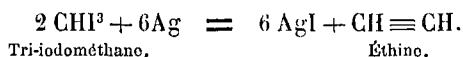
On obtient encore l'iodoforme en traitant le chloroforme par l'iodure de bore (Moissan) :



La réaction se fait à froid et demande quelques jours.

1. L'iodal n'a pas encore été préparé.

L'iodoforme est un corps solide, jaune, cristallisant en paillettes hexagonales. Il possède une odeur forte et tenace rappelant celle du safran. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 119° et est volatil avec la vapeur d'eau. L'argent en poudre ou le zinc le transforment en acétylène (éthine):



Il réduit, à la façon du chloroforme, la liqueur de Fehling.

DÉRIVÉS TÉTRAHALOGÉNÉS DU MÉTHANE

Nous ajoutons ici les dérivés tétrahalogénés attachés à un seul atome de carbone; ils ne peuvent se présenter que pour un seul carbure, le méthane.

MÉTHANE TÉTRACHLORÉ CCl⁴

Syn. : Tétrachlorure de carbone.

On le prépare par l'action du chlore sec sur le sulfure de carbone en présence du chlorure d'antimoine; il est liquide et bout vers 76°,5.

MÉTHANE TÉTRA IODÉ CI⁴.

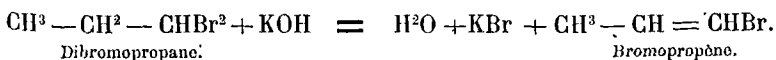
Syn. : Periodure de carbone, tétraiodure de carbone.

Il a été obtenu (Gustavson) par l'action du tétrachlorure de carbone sur l'iodure d'aluminium. On le prépare encore, en faisant réagir l'iodure de bore, sur le tétrachlorure de carbone employé en excès (Moissan).

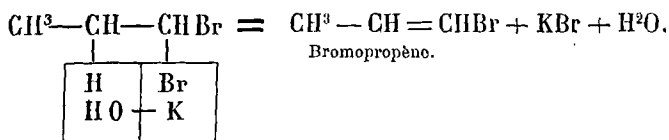
Il est solide et cristallise en octaèdres réguliers.

DÉRIVÉS MONOHALOGÉNÉS DE LA FONCTION ÉTHYLÉNIQUE

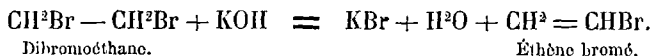
On obtient ces dérivés en traitant les dérivés bihalogénés des carbures saturés par la potasse en solution alcoolique; ainsi le propane dibromé-1-1, donne le propène bromé :



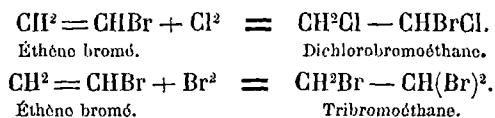
Le potassium enlève un atome de brome au carbone halogéné et l'oxydrique se combine à l'hydrogène de l'atome de carbone voisin pour former de l'eau :



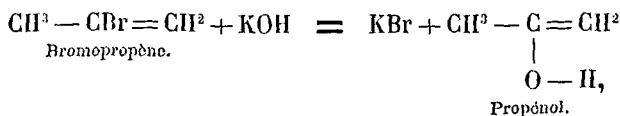
On obtient encore ces mêmes dérivés halogénés en partant des corps qui ont les deux atomes d'élément halogène sur des atomes de carbone voisins. En les traitant par la soude ou la potasse en solution alcoolique, on obtient des dérivés monohalogénés de la fonction éthylénique; ainsi l'éthane dibromé chauffé avec de la potasse alcoolique donne de l'éthène bromé :



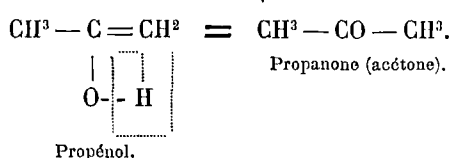
Propriétés. — Ces dérivés halogénés possédant une fonction éthylénique, peuvent fixer deux atomes d'élément halogène; on obtient ainsi des dérivés trihalogénés :



Les dérivés monohalogénés de la fonction éthylénique donnent naissance, sous l'influence de l'eau, à une réaction intéressante. Chauffés en effet à 140°-150° en tubes scellés en présence de l'eau, avec du marbre ou un carbonate alcalin, ils donnent naissance, suivant la place de l'élément halogène, à un aldéhyde ou à une cétone. Le mécanisme de la réaction est le suivant : dans une première phase, l'atome d'halogène est simplement remplacé par un oxydrique :

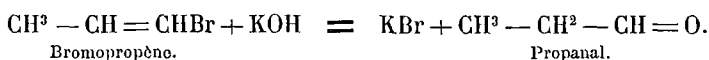


puis le corps formé n'étant pas stable subit une transposition moléculaire, en donnant, dans ce cas particulier, une cétone. L'hydrogène de l'oxhydryle se fixe sur le carbone voisin pour donner un groupe CH^3 , le carbone auquel est lié l'oxhydryle possède alors une valence libre qu'il sature par l'atome d'oxygène :



Dans cette réaction, l'atome d'oxygène reste toujours attaché au carbone qui possédait l'oxhydryle.

Si l'atome d'élément halogène est fixé à un carbone terminal, on obtient un corps à fonction aldéhydrique; ainsi le bromopropène-1 donne du propanal :



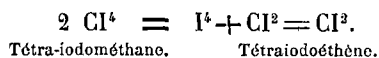
Parmi les dérivés halogénés se rattachant à la fonction éthylénique, nous ne mentionnerons qu'un dérivé tétraiodé de l'éthylène qui a reçu une application thérapeutique importante, et qui est désigné sous le nom de *diiodoforme*.

ÉTHÈNE TÉTRAIODÉ $\text{CI}^2 = \text{CI}^2$

Syn. : Tétraïodo-éthylène, protoiodure de carbone, di-iodoforme.

Il a été découvert par M. Moissan qui l'obtint en partant du méthane tétraiodé CI^4 .

Ce tétraïodure exposé à la lumière solaire abandonne de l'iode et se transforme en éthène tétraiodé :



Le tétraïodométhane perd deux atomes d'iode et a ainsi deux valences libres; il s'unit alors à un résidu semblable et donne le tétraïodoéthène.

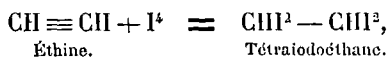
La réaction va mieux et est plus rapide lorsqu'on enlève

l'iode par l'argent en poudre¹ en opérant soit dans le chlorure, soit dans le sulfure de carbone. On introduit la solution dans un matras que l'on scelle et que l'on abandonne à la température ordinaire jusqu'à ce que la liqueur ne présente plus qu'une teinte jaune pâle. On décante l'iodure d'argent, on filtre et on évapore incomplètement au bain-marie. Par refroidissement, le tétraiodoéthylène se dépose.

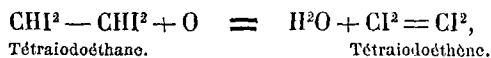
M. Maquenne a donné un procédé plus rapide et plus pratique pour préparer ce corps. Il consiste à traiter le carbure de baryum par l'iode en présence du benzène et de l'eau; voici comment on opère.

On introduit dans une fiole à fond plat de 250 centimètres cubes de capacité, 30 grammes de carbure de baryum brut, puis autant d'iode et 75 à 100 centimètres cubes de benzène pur. On ajoute alors de l'eau goutte à goutte et très lentement de manière à ne produire qu'une légère effervescence et une faible élévation de température. On agite fréquemment pour bien répartir l'iode dans la masse. La réaction est terminée quand le benzène ne présente plus qu'une teinte jaune orangé. On le décante et on épuise de nouveau le résidu au moyen du benzène bouillant. On concentre par distillation toutes les liqueurs et on évapore à sec. On lave avec un peu d'alcool, et finalement on fait cristalliser dans le benzène.

Le mécanisme de la réaction est le suivant : au contact de l'eau, le carbure de baryum donne de l'acétylène (éthine) qui fixe quatre atomes d'iode par simple addition en donnant du tétraiodoéthane :



puis ce dernier est oxydé, l'excès d'iode et la baryte, dans les conditions de l'expérience, pouvant donner un hypiodite et, par là, agir comme oxydant :

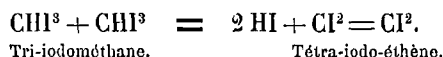


1. On peut remplacer l'argent par le mercure ou le sodium.

L'oxygène enlève aux deux atomes de carbone voisins un atome d'hydrogène pour former de l'eau et les deux atomes de carbone ayant chacun une valence libre, la saturent réciproquement pour créer une fonction éthylénique.

Il est vraisemblable que l'action de l'iode sur l'acétylure de cuivre (éthine cuprique), ou sur le propargylate de cuivre (propinoate de cuivre) donne également l'éthène tétraiodé.

On lui a donné pour l'usage thérapeutique le nom de *diiodoforme*, on peut en effet l'envisager comme dérivant de deux molécules d'iodoforme auxquelles on aurait enlevé deux molécules d'acide iodhydrique :



Le diiodoforme est en cristaux jaune pâle, sensiblement inodores. Il fond à 192°, sa densité est de 4,38.

Il est volatil sans décomposition.

Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, mais soluble dans l'éther et le sulfure de carbone.

Il est très stable vis-à-vis de la plupart des réactifs.

Il possède au point de vue thérapeutique les mêmes propriétés que l'iodoforme.

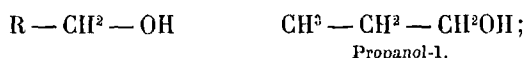
Résumé. — En résumé, les dérivés monohalogénés de la fonction carbure saturé donnent naissance, sous l'influence des alcalis en solution aqueuse, à un groupement fonctionnel alcool; les dérivés dihalogénés d'une même fonction carbure saturé donnent naissance, suivant que le carbure est primaire ou secondaire, au groupement fonctionnel aldéhyde ou au groupement fonctionnel cétone, les dérivés trihalogénés donnent naissance au groupement fonctionnel acide.

C'est dans cet ordre que nous allons étudier ces fonctions.

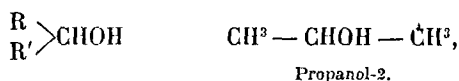
ALCOOLS

On désigne sous le nom d'alcools des composés résultant du remplacement d'un atome d'hydrogène par un oxhydryle, dans une fonction carbure saturé.

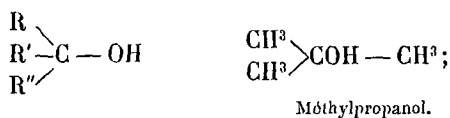
Si le carbure est *primaire*, c'est-à-dire n'est attaché qu'une seule fois avec une chaîne carbonée, on obtient des *alcools primaires* :



si le carbure est *secondaire*, on obtient des *alcools secondaires* :



R, dans ce cas, peut être semblable ou non à R'; enfin, si le carbure est *tertiaire*, on obtient des *alcools tertiaires* :



R R' R'' peuvent être semblables ou différents.

Nous allons étudier les corps dérivés des carbures saturés $\text{C}^n \text{H}^{2n+2}$ qui possèdent une seule fonction alcoolique. Comme ils résultent du remplacement d'un atome d'hydrogène dans ces carbures par un oxhydryle, leur formule générale est $\text{C}^n \text{H}^{2n+1} \text{OH}$, ou, en formule brute, $\text{C}^n \text{H}^{2n+2} \text{O}$.

Les alcools primaires, secondaires et tertiaires ont un certain nombre de propriétés et de procédés de préparation communs, nous allons les mettre en parallèle, faisant ressortir leurs analogies et leurs dissemblances.

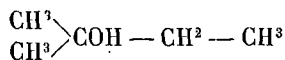
Nomenclature. — Les noms donnés anciennement aux alcools rappelaient généralement leur origine: ainsi l'alcool méthylique tire son nom du grec *méthu* (vin) et de *ulé* (bois); l'alcool éthylique, de *éther* (éther) et de *ulé* (matière); l'alcool propylique ou propionique, de *pro* (avant) et de *piôn* (gras);

l'alcool butylique est rattaché à l'acide tiré du beurre (*butyrum*); de même l'alcool amylique a tiré son nom de l'amidon (*amylum*).

Ancienne nomenclature.

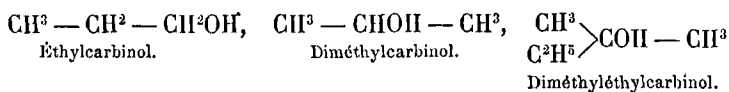
Alcools méthylique	CH ⁴ O
— éthylique	C ² H ⁶ O
— propyliques	C ³ H ⁸ O
— butyliques.	C ⁴ H ¹⁰ O
— amyliques.	C ⁵ H ¹² O
— hexyliques.	C ⁶ H ¹⁴ O
— heptyliques	C ⁷ H ¹⁶ O
etc.	

Les alcools secondaires ont été désignés sous le nom d'*isocools*: ainsi le propanol-2 CH³—CH(OH)—CH³ est encore nommé *alcool isopropylrique*; les alcools tertiaires ont parfois porté le préfixe de *pseudo*: l'alcool *pseudoamylique*,

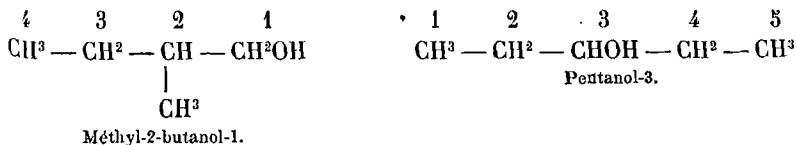


étant un méthylbutanol.

Parfois encore, on désigne le premier terme, l'alcool méthylique, sous le nom de carbinol, et l'on prend ce mot pour base du nom à donner à l'alcool; ainsi les corps suivants seront nommés :



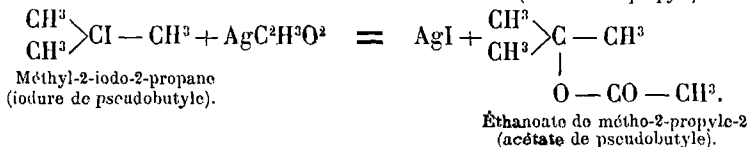
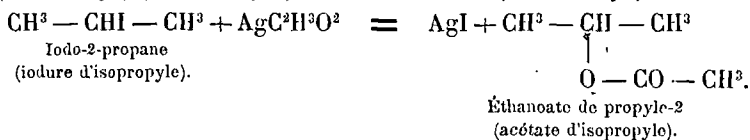
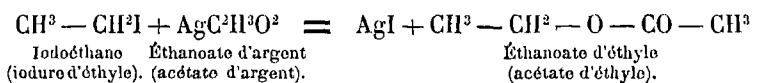
Cette dernière nomenclature a l'avantage de montrer que l'alcool est primaire, secondaire ou tertiaire, puisque l'on indique le nombre de résidus qui sont attachés au carbone porteur de la fonction alcoolique. La nouvelle nomenclature, comme nous l'avons vu, fait dériver les alcools des carbures saturés correspondants, et elle désigne la place de la fonction alcoolique dans la molécule au moyen d'un numérotage :



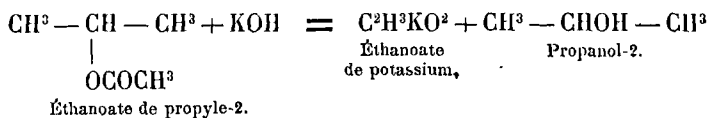
Nous allons d'abord étudier les procédés de préparation communs aux trois classes d'alcools.

Procédés de préparation communs aux alcools primaires, secondaires ou tertiaires.

1° *Au moyen des dérivés monohalogénés* (Cannizzaro). — On traite un dérivé chloré, bromé ou iodé d'une fonction carbure saturé, par l'acétate d'argent; on obtient ainsi l'éther acétique de l'alcool correspondant; si la fonction est primaire, on obtient un éther acétique primaire; si elle est secondaire ou tertiaire, l'éther obtenu est, de même, secondaire ou tertiaire :



On effectue cette réaction en mettant en présence d'acétate d'argent¹, le dérivé iodé et une certaine quantité d'éther ordinaire (oxyde d'éthyle) ou d'éthanol²; elle a lieu tantôt à froid, tantôt à l'aide d'une douce chaleur. Une fois terminée, on isole l'éther acétique obtenu, et on le saponifie au moyen de la potasse, ce qui régénère d'une part l'alcool, et d'autre part l'acide :



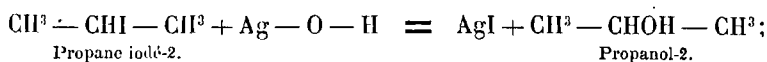
Il se forme ainsi de l'éthanoate de potassium (acétate) et le propanol-2. Pour effectuer cette saponification, on opère en solution alcoolique.

1. On peut remplacer l'acétate d'argent par l'acétate de potassium en opérant en solution alcoolique et à l'ébullition.

2. Excepté, naturellement, quand il s'agit de faire la synthèse de ce dernier.

On dissout l'éther dans l'alcool, on ajoute de la potasse solide et on agite jusqu'à dissolution; on chauffe alors dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Quand la saponification est complète, ce qui exige un temps qui peut varier de quelques minutes à une heure, on distille au bain-marie pour chasser l'alcool ordinaire; on ajoute alors de l'eau au résidu alcalin du ballon et on extrait l'alcool fait synthétiquement, par un procédé approprié¹; par exemple, en épuisant cette liqueur alcaline par l'éther ordinaire qui s'empare de l'alcool. On sèche la solution étherée sur le carbonate de potassium, on distille l'éther et on rectifie le résidu par distillation fractionnée ou par cristallisation si l'alcool est solide.

2° *Au moyen des dérivés halogénés et de l'oxyde d'argent.* — On peut opérer plus simplement au moyen de l'oxyde d'argent humide qui effectue la réaction en un seul temps :

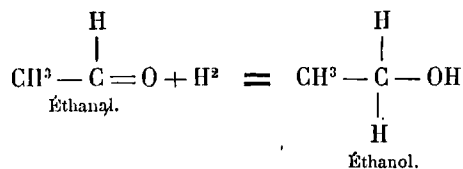


L'iode univalent se combine à l'argent pour donner de l'iodure d'argent, et l'oxhydryle univalent prend sa place pour créer dans le cas particulier un alcool secondaire.

3° *Par la saponification des éthers.* — Nous venons de voir que les éthers, saponifiés, régénèrent l'alcool correspondant, cette méthode est applicable à la préparation des alcools. Ainsi l'éthanoate de butyle donne le butanol.

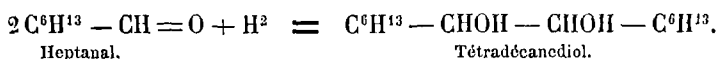
Méthodes générales de préparation des alcools primaires.

— 1° *Au moyen des aldéhydes.* — On traite un aldéhyde par l'hydrogène naissant. La double liaison qui existe dans cette fonction entre l'oxygène et le carbone est rompue. L'hydrogène se fixe en même temps sur le carbone et l'oxygène qui ont tous deux une valence libre :

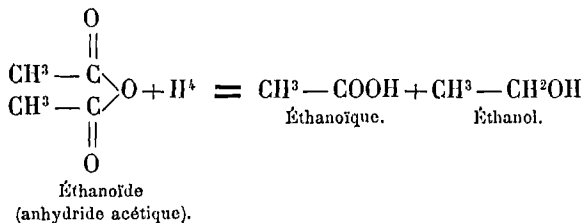
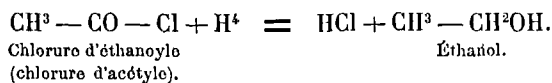


1. Ce procédé synthétique est applicable surtout aux termes élevés de la série.

On réalise cette hydrogénation de plusieurs façons. On traite l'aldéhyde, en solution dans l'alcool additionné d'un peu d'acide acétique, par l'amalgame de sodium qu'on ajoute peu à peu. Quand la liqueur tend à devenir alcaline, on l'acidule légèrement. Cette précaution est nécessaire, car si le corps à fonction aldéhydique se trouvait en liqueur alcaline concentrée, on pourrait obtenir des produits de polymérisation. On sépare l'alcool formé, soit par addition d'eau, s'il est insoluble dans ce véhicule, soit par distillation fractionnée. On peut encore employer comme agent d'hydrogénation la poudre de zinc et l'acide acétique; on opère alors à chaud, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Quand on hydrogène les aldéhydes à poids moléculaire élevé, il se forme en même temps que les alcools correspondants des glycols. L'atome d'oxygène de la fonction aldéhyde fixe un atome d'hydrogène et le reste de la molécule n'étant pas saturé se double comme nous l'avons vu à propos des carbures; l'heptanal donne ainsi de l'heptadécane-diol.



2° *Au moyen des chlorures ou des anhydrides d'acides.* — On hydrogène un chlorure ou un anhydride d'acide¹:



Pour effectuer cette réaction, on dissout le chlorure d'acide ou l'anhydride dans un carbure à point d'ébullition plus élevé

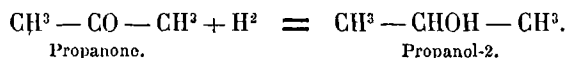
1. On désigne sous le nom d'anhydrides d'acides, les corps qui résultent de l'union de deux fonctions acides avec perte d'une molécule d'eau, l'oxyhydre de l'une prend l'atome d'hydrogène de l'oxyhydre de l'autre et les deux restes de molécules acides sont ainsi unies par un atome d'oxygène.

que celui du corps sur lequel on opère, on y ajoute une petite quantité d'eau et peu à peu du sodium qui agit comme agent d'hydrogénation puisqu'il fournit de l'hydrogène au contact de l'eau.

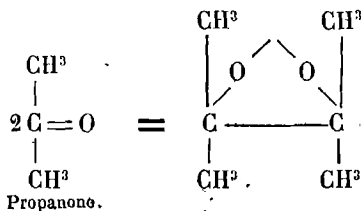
La réaction n'est pas tout à fait simple. En effet, nous verrons plus loin que les chlorures et les anhydrides d'acides réagissent sur les alcools pour donner des éthers-sels; cette réaction doit donc se faire fatalement, et elle a lieu en effet. Aussi, pour retirer l'alcool du produit de la réaction, est-il nécessaire, après avoir séparé le carbure employé comme véhicule, de saponifier l'éther obtenu au moyen de la potasse, comme nous l'avons fait tout à l'heure.

Préparations des alcools secondaires.

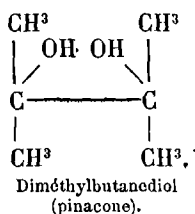
1° *Au moyen des cétones.* — On hydrogène les cétones (Friedel). Celles-ci fixent deux atomes d'hydrogène et donnent naissance aux alcools secondaires :



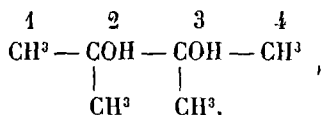
On opère comme pour les alcools primaires, avec le sodium ou l'amalgame de sodium; la réaction se complique, comme tout à l'heure, par la formation de corps que l'on désigne sous le nom de *pinacones* et qui prennent naissance par le mécanisme suivant : lorsque l'oxygène cétonique rompt sa double liaison avec le carbone, celui-ci possède momentanément une valence libre qu'il peut saturer par un reste semblable :



Si maintenant nous saturons les deux valences des oxygènes par deux atomes d'hydrogène, nous avons une pinacone :



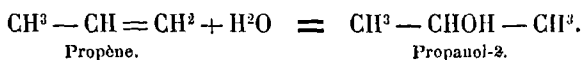
Nous voyons que ces corps possèdent deux fonctions alcool tertiaire; le corps obtenu avec la propanone-2 n'est autre que le diméthyl-2-3-butanediol-2-3.



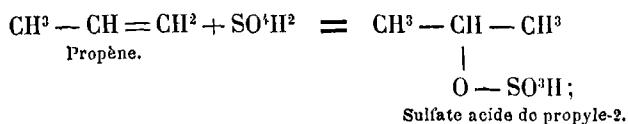
C'est la pinacone proprement dite.

Par distillation fractionnée, on sépare des pinacones les alcools secondaires produits en plus grande proportion.

2° *Au moyen des carbures éthyléniques.* — L'hydratation des carbures éthyléniques sous l'influence de l'acide sulfurique (Berthelot) donne naissance à des alcools secondaires¹; ainsi le propène donne le propanol-2 :



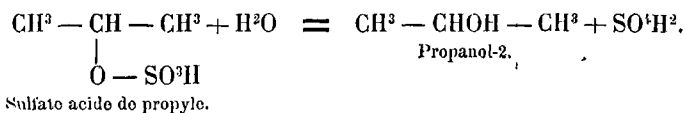
Voici le mécanisme de la réaction : l'acide sulfurique se scinde d'une part, en un atome d'hydrogène qui saturé la valence d'un des carbones de la fonction éthylénique, et le reste sulfurique se place sur le carbone secondaire :



il se forme ainsi un éther sulfurique acide qui, sous l'influence

1. L'éthène, qui, naturellement, ne peut donner naissance qu'à un alcool primaire, fait exception et donne l'éthanol.

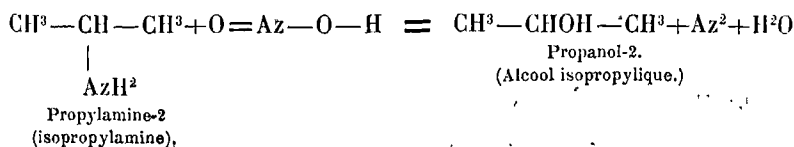
de l'eau ou des alcalis, régénère l'alcool et l'acide sulfurique ou les sels correspondants :



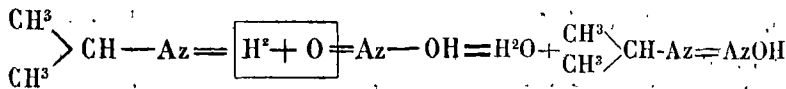
Pour effectuer la réaction, on dissout le carbure dans l'acide sulfurique ordinaire; quand la dissolution est complète, on verse la solution sulfurique sur de la glace afin d'éviter une trop grande élévation de température, et on distille en présence de l'eau; l'alcool passe à la distillation¹.

3° *Au moyen des carbures éthyléniques et des hydracides.* — On peut partir des carbures éthyléniques et passer par les hydracides. Nous savons, en effet, que l'élément halogène se place sur le carbone secondaire pour donner le dérivé halogéné d'un carbure saturé; nous savons, d'autre part, que l'acétate ou l'oxyde d'argent nous permettent, au moyen de ces dérivés halogénés, de préparer les alcools correspondants.

4° *Au moyen des amines.* — Les amines primaires correspondant aux alcools secondaires, traitées par l'acide azoteux donnent naissance à des alcools secondaires; ainsi la propylamine-2 donne le propanol-2.



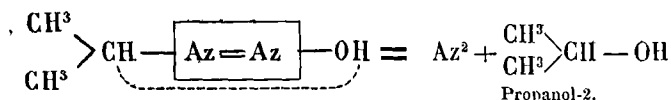
On peut décomposer la réaction en deux phases; dans une première, l'oxygène bivalent de l'acide azoteux réagit sur le groupe AzH^2 pour donner une molécule d'eau et former un composé diazoïque²:



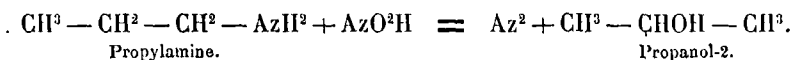
1. Si on avait affaire à un alcool à point d'ébullition tel qu'il ne passe pas avec l'eau, on pourrait épuiser la solution au moyen de l'éther et purifier l'alcool par distillation dans le vide, ou par cristallisation s'il était solide.

2. On n'a pas pu isoler de tels composés dans la série acyclique; mais ils sont stables dans la série cyclique.

puis ce corps perd Az^2 et l'oxhydyle univalent prend la place de l'atome d'azote attaché par une seule valence au carbone :

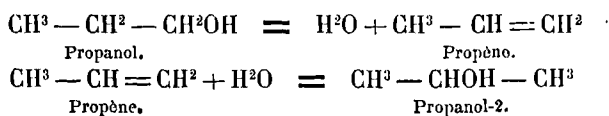


Chose très remarquable, les amines primaires dérivées d'une fonction carbure primaire qui possèdent dans leur voisinage un carbone secondaire donnent naissance surtout à de l'alcool secondaire à côté d'un peu d'alcool primaire; ainsi la propylamine-1 donne le propanol-2 (Meyer) :



Voici comment il faut concevoir le mécanisme de cette réaction qui paraît anormale.

Dans une première phase, il se fait bien du propanol-1, mais dans les conditions où l'on opère, il se forme du propène qui s'hydrate à la façon ordinaire pour donner du propanol-2, l'oxhydyle se fixant sur l'atome de carbone le moins hydrogéné :

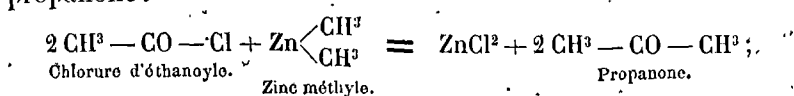


M. Meyer a pu mettre en évidence, dans cette réaction, la formation des carbures éthyléniques.

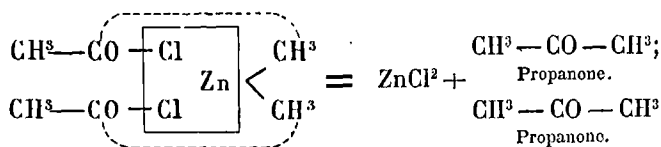
Préparation des alcools tertiaires.

1° *Au moyen des chlorures d'acide et des dérivés organométalliques.* — On les obtient en faisant réagir sur les chlorures d'acide les dérivés organométalliques du zinc (Boutleroff).

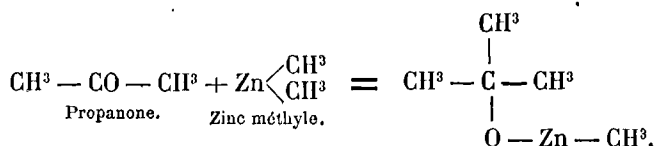
Nous allons décomposer la réaction en trois phases; dans la première, le dérivé organométallique donne, avec le chlorure d'acide, naissance à une cétone, ainsi le chlorure d'éthanoyle (chlorure d'acétyle) donne, avec le zinc-méthyle, naissance à la propanone :



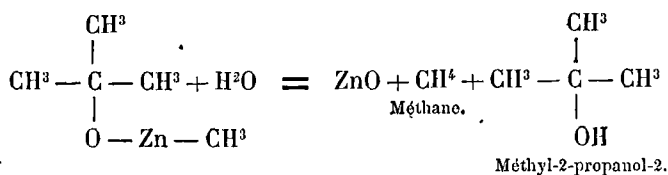
le zinc bivalent prend à deux molécules voisines les atomes de chlore univalents et les remplace par des méthyles univalents :



dans une seconde phase, le zinc-méthyle rompt la double liaison de l'oxygène cétonique, fixe un CH^3 sur le carbone et sature la valence de l'oxygène libre par le reste univalent ---Zn---CH^3 :

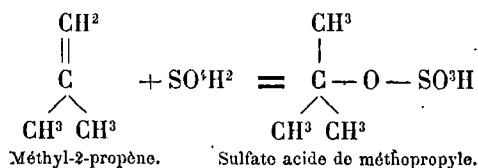


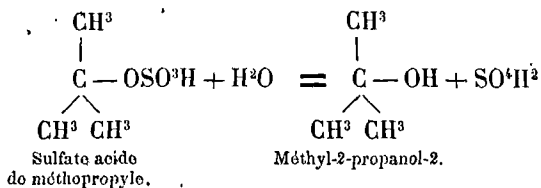
Enfin ce dérivé métallique, sous l'influence de l'eau, détache l'atome de zinc qui est remplacé par un atome d'hydrogène, et donne HO---Zn---CH^3 , qui se décompose à son tour en ZnO et CH^3 , de sorte que finalement la réaction est représentée de la manière suivante :



2° *Au moyen des carbures éthyléniques.* — Les carbures éthyléniques qui possèdent un atome de carbone tertiaire sur la fonction éthylénique s'hydratent sous l'influence de l'acide sulfurique en donnant des alcools tertiaires.

Le mécanisme est le même que pour les alcools secondaires.





L'hydratation des carbures à fonction éthylnique donnant un alcool tertiaire se fait plus facilement que celle des carbures à fonction éthylnique donnant un alcool secondaire. Aussi les alcools tertiaires furent-ils désignés, tout d'abord, sous le nom d'*alcools d'hydratation*.

État naturel. — On trouve le méthanol tantôt libre, tantôt sous forme d'éther, c'est-à-dire combiné aux acides dans un certain nombre de plantes. Il est, par exemple, combiné à l'acide salicylique dans l'essence de *gaultheria procumbens*; on le trouve encore dans les fruits de l'*heracleum* ou dans l'acore; l'éthanol se trouve dans l'urine des diabétiques et dans la plupart des produits de fermentation des substances sucrées qui donnent également le propanol, le butanol et des homologues de ce dernier; l'hexanol existe, à l'état d'éther acétique, dans les semences de l'*heracleum giganteum*; le blanc de baleine renferme l'hexadécanol (*éthyl, alcool cétylique*), la luzerne (*medicago sativa*) le médicagol; l'alcool myricique $\text{C}^{30}\text{H}^{62}\text{O}$ existe combiné à l'acide palmitique dans la cire d'abeilles, etc., etc. Il faut ajouter encore que la distillation pyrogénée du bois donne naissance au méthanol et la distillation du savon de ricin à l'octanol-2.

Les alcools sont donc des produits fournis en abondance soit par le règne animal, soit par le règne végétal.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Les premiers termes sont liquides, excepté les alcools tertiaires dont le premier terme, le méthyl-2-propanol-2, est solide. Ils ont souvent une consistance huileuse, puis deviennent solides dès qu'ils renferment dix atomes de carbone dans leur molécule; ainsi, le décanol primaire $\text{C}^{10}\text{H}^{22}\text{O}$ fond à $+ 7^\circ$. Les premiers termes sont miscibles en toute proportion avec l'eau, mais le carbonate de potassium les rend insolubles dans ce véhicule; le butanol (alcool butylique) ne se dissout plus que dans douze fois son poids d'eau et le méthyl-2-butanol (alcool

amylique ordinaire) seulement dans quarante volumes d'eau.

Leur densité est toujours inférieure à celle de l'eau.

Leurs points d'ébullition présentent, entre deux homologues, des écarts d'environ 20°, excepté pour le premier terme de la série qui n'est pas comparable aux autres ayant un atome de carbone attaché directement à trois atomes d'hydrogène et à l'oxyhydre alcoolique.

Les alcools primaires ont un point d'ébullition plus élevé que celui des alcools secondaires qui présentent la même chaîne carbonée; de même les alcools tertiaires ont un point d'ébullition inférieur à celui des alcools secondaires ayant le même nombre d'atomes de carbone. En revanche, les alcools tertiaires se solidifient plus vite que les secondaires, et ceux-ci plus vite que les primaires. Ce que nous disons des alcools pourra se répéter pour toutes les autres fonctions. Pour un même nombre d'atomes de carbone, plus la chaîne est ramifiée, plus basse est la température d'ébullition et plus l'alcool prend rapidement la faculté de cristalliser.

Mettons, en effet, les divers pentanols avec leurs points d'ébullition en regard, et ces faits paraîtront évidents:

	Points d'ébullition.
$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{OH}$ <p style="text-align: center; margin: 0;">Pentanol-1.</p>	137°
$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}\text{OH} - \text{CH}^3$ <p style="text-align: center; margin: 0;">Pentanol-2.</p>	118°,5
$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CHOH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$ <p style="text-align: center; margin: 0;">Pentanol-3.</p>	116°,5
$\begin{array}{c} \text{CH}^3 - \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{OH} \\ \\ \text{CH}^3 \end{array}$ <p style="text-align: center; margin: 0;">Méthyl-2-butanol-4.</p>	131°
$\begin{array}{c} \text{CH}^3 - \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CH}^3 \\ \\ \text{CH}^3 \end{array}$ <p style="text-align: center; margin: 0;">Méthyl-2-butanol-3.</p>	112°,5
$\begin{array}{c} \text{CH}^3 - \text{COH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3 \\ \\ \text{CH}^3 \end{array}$ <p style="text-align: center; margin: 0;">Méthyl-2-butanol-2.</p>	101°,6-102°, fond à 12°.

	Points d'ébullition.
$\begin{array}{c} \text{CH}^2\text{OH} - \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3 \\ \\ \text{CH}^3 \end{array}$	128°
Méthyl-2-butanol-1.	
$\begin{array}{c} \text{CH}^3 - \text{C} - \text{CH}^2\text{OH} \\ \wedge \\ \text{CH}^3 \quad \text{CH}^3 \end{array}$	112°-113°, fond à 48°-50°.
Diméthyl-2-2-propanol-1.	

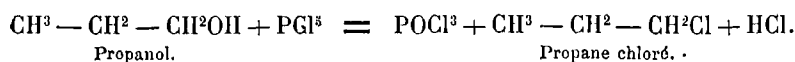
Ce tableau fait nettement ressortir que c'est d'abord la fonction primaire, secondaire ou tertiaire qui a le plus d'influence sur le point d'ébullition, et que cette propriété est ensuite sous la dépendance de la forme de la chaîne carbonée.

Voyons d'abord les réactions communes aux trois classes d'alcools, nous étudierons ensuite les réactions qui permettent de les distinguer.

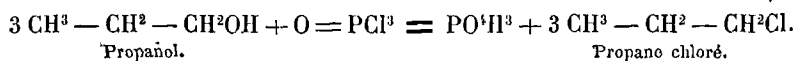
Réactions communes aux trois classes d'alcools.

1° *Action des dérivés halogénés du phosphore.* — Les composés halogénés du phosphore donnent naissance avec les alcools aux dérivés halogénés correspondants. On obtient des dérivés halogénés des carbures saturés d'où l'on peut partir pour préparer les alcools.

Ainsi, le perchlorure de phosphore agit sur le propanol pour donner de l'acide phosphorique, de l'acide chlorhydrique et du propane chloré. La réaction se passe en deux phases : dans la première, le perchlorure réagit sur une seule molécule d'alcool et donne naissance à de l'acide chlorhydrique, à du propane chloré et à de l'oxychlorure de phosphore :



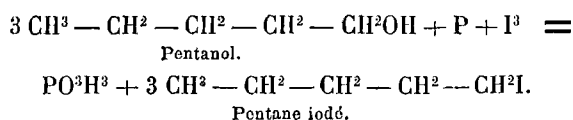
dans une seconde phase, l'oxychlorure de phosphore réagit sur trois molécules d'alcool pour donner de l'acide phosphorique et trois molécules de propane chloré :



Pour faire cette réaction, on fait tomber goutte à goutte

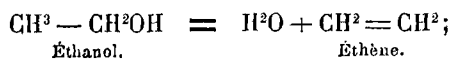
l'alcool, au moyen d'un tube à brome, sur le perchlorure de phosphore contenu dans un matras soigneusement refroidi et relié à un réfrigérant à reflux. On traite ensuite par l'eau glacée pour enlever l'acide phosphorique qui est soluble dans ce solvant; le dérivé halogéné est décanté, séché et rectifié.

Pour obtenir les dérivés iodés correspondants, on se sert directement d'iode et de phosphore rouge. On ajoute le phosphore à l'alcool, puis, peu, à peu l'iode; finalement, on chauffe. Dès que la réaction est terminée, ce que l'on reconnaît à la décoloration de la liqueur, on traite par l'eau et on recueille comme plus haut. La réaction est la suivante :



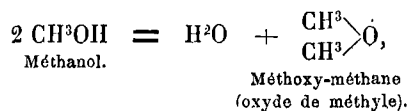
Il se fait de l'acide phosphoreux¹.

2° *Action des agents de déshydratation.* — Les agents de déshydratation enlèvent de l'eau aux alcools pour donner des carbures éthyléniques; nous avons vu cette réaction à propos de la préparation de ces carbures :



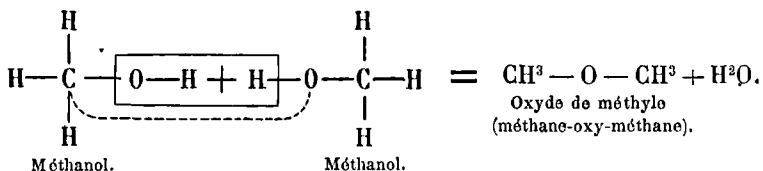
Les alcools secondaires se déshydratent plus facilement que les primaires, et les tertiaires plus facilement que les secondaires. Réciproquement la facilité avec laquelle les carbures correspondants s'hydratent a valu aux alcools tertiaires le nom d'*alcools d'hydratation*.

Seul, l'alcool méthylique soumis à l'action des agents de déshydratation ne donne pas de carbure éthylénique, cependant il se déshydrate, mais l'enlèvement de l'eau porte sur deux molécules et l'on obtient un éther oxyde :



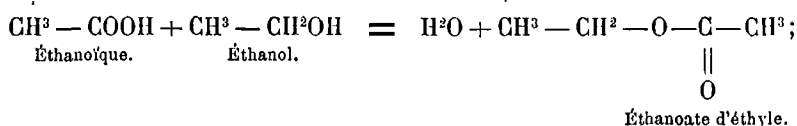
1. Les alcools tertiaires donnent souvent naissance, dans ces réactions, à une certaine quantité de carbure éthylénique correspondant, provenant de la déshydratation de l'alcool.

l'oxhydride de l'une des fonctions alcooliques s'élimine avec l'atome d'hydrogène de l'autre oxhydride et les deux restes carbonés s'unissent par l'oxygène :

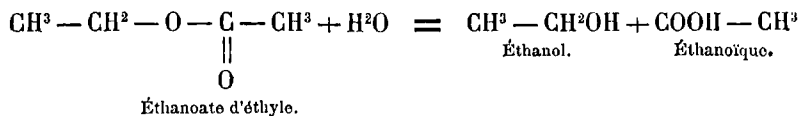


Voyons maintenant les réactions qui portent sur l'*hydrogène alcoolique*. On désigne sous ce nom l'atome d'hydrogène uni à l'oxygène qui a été introduit en même temps que lui dans la molécule du carbure, support de la fonction alcoolique.

3° *Action des acides*. — Les acides organiques réagissent sur les alcools, avec l'aide de la chaleur, pour éliminer de l'eau et donner naissance à des éthers-sels; ainsi l'éthanoïque (acide acétique) réagit sur l'alcool pour donner de l'éthanoate d'éthyle et de l'eau :



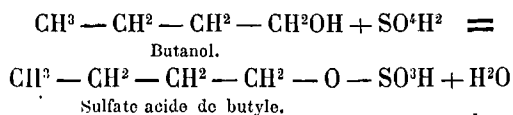
l'union des deux molécules se fait par l'oxygène. Inversement, l'eau agit sur ces éthers pour les transformer en alcool et en acide :



Il s'ensuit que, dans la préparation que nous venons d'indiquer, l'eau tend à décomposer une portion du produit formé et l'on doit arriver à une position d'équilibre, que l'on appelle *limite d'éthérification*, phénomène qui nous servira à distinguer les diverses classes d'alcools entre elles.

Les acides minéraux, excepté les acides oxydants tels que : l'acide azotique, l'acide azoteux, l'acide hypochloreux, etc., donnent naissance à des produits du même ordre.

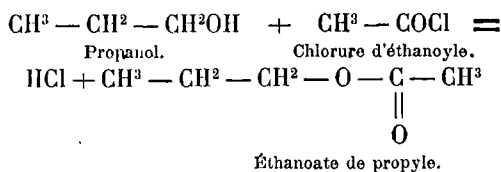
Cependant, *seuls, les alcools primaires* réagissent sur l'acide sulfurique pour donner des éthers sulfuriques isolables :



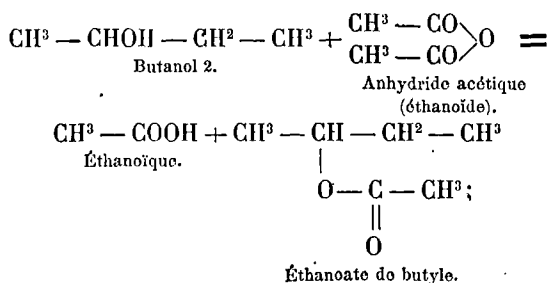
Cette réaction se fait en mettant en contact avec précaution et à froid l'acide sulfurique ordinaire et l'alcool. Elle est parfois utilisée pour séparer un alcool primaire d'un mélange d'alcools secondaires ou tertiaires. Pour cela, après l'action de l'acide sulfurique, on traite le mélange par l'eau glacée : l'éther sulfurique se dissout dans l'eau avec l'acide sulfurique en excès ; les alcools secondaires ou tertiaires ou leurs produits de destruction sont décantés ; on régénère l'alcool primaire en distillant l'éther sulfurique acide ou son sel de sodium avec l'eau.

4^o Action des chlorures ou des anhydrides d'acides. — Les chlorures ou les anhydrides d'acides réagissent sur les alcools en donnant l'éther-sel correspondant à l'acide employé.

Ainsi le chlorure d'éthanoyle (chlorure d'acétyle) donne avec le propanol de l'éthanoate de propyle et de l'acide chlorhydrique :



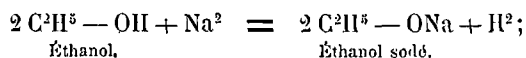
Dans les mêmes conditions, les anhydrides d'acides donnent un éther-sel et une molécule d'acide organique provenant du dédoublement de l'anhydride d'acide :



Pour effectuer ces réactions, on fait tomber goutte à goutte l'alcool dans le chlorure ou l'anhydride d'acide. Dès que l'addition est terminée, on chauffe quelques instants; on laisse refroidir et on ajoute de l'eau pour séparer l'acide, ou, si l'acide est insoluble dans l'eau, on neutralise avec précaution par le carbonate de sodium. L'éther-sel, insoluble dans l'eau¹, se sépare; on le décante, on le sèche sur le chlorure de calcium² et on le rectifie. Il est important de faire tomber l'alcool dans le chlorure d'acide, surtout lorsqu'on opère avec les alcools tertiaires. Si, en effet, on opérerait en sens inverse, l'acide chlorhydrique pourrait agir comme déshydratant et détruire une certaine quantité d'alcool en donnant naissance au carbure éthylénique correspondant.

5° *Action des métaux alcalins.* — Les métaux alcalins réagissent, à froid, avec énergie, sur les alcools en dégageant de l'hydrogène et en remplaçant l'atome d'hydrogène alcoolique par un atome de métal.

Si, par exemple, on ajoute peu à peu du sodium à de l'éthanol absolu, la température s'élève, le sodium se dissout rapidement, et l'on obtient de l'éthanol sodé qui ne tarde pas à cristalliser; il se trouve en présence de plusieurs molécules d'alcool libre avec lesquelles il contracte une ou plusieurs combinaisons moléculaires distinctes:



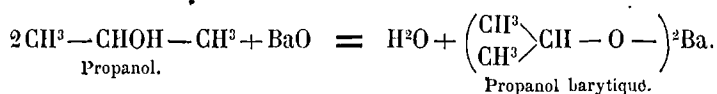
pratiquement, pour isoler le dérivé sodé à l'état de pureté, on opère avec un excès d'alcool que l'on chasse par distillation, et, finalement, on chauffe la substance à 160°-180° dans un courant d'hydrogène sec et pur.

6° *Action des bases terreuses.* — La combinaison des alcools avec les métaux a une grande tendance à se faire; c'est ainsi

1. L'éthanoate de méthyle et d'éthyle sont solubles dans l'eau.

2. L'éthanoate d'éthyle se combine au chlorure de calcium, on emploie dans ce cas le sulfate de sodium anhydre ou le carbonate de potassium.

que la baryte réagit sur les alcools primaires et secondaires pour donner des alcoolates.



Les alcools tertiaires ne donnent pas cette réaction.

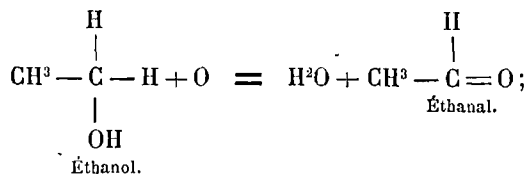
7° *Action du chlorure de calcium.* — Les alcools se combinent au chlorure de calcium pour donner des produits bien cristallisés mais très instables; ils répondent à la formule générale $3\text{C}^n\text{H}^{2n+2}\text{O}$, CaCl^2 ; c'est la formation de ces combinaisons qui s'oppose à l'emploi du chlorure de calcium comme agent de dessiccation des alcools.

Caractères distinctifs des alcools primaires, secondaires et tertiaires. — 1° *Oxydation.* — L'oxydation peut servir à déterminer si un alcool est primaire, secondaire ou tertiaire.

Les agents d'oxydation que l'on emploie généralement sont l'acide azotique plus ou moins étendu, le permanganate de potassium en solution aqueuse renfermant de 2 à 5 p. 100 de ce sel, le mélange chromique formé d'une solution aqueuse et sulfurique de bichromate de potassium renfermant de 5 à 20 p. 100 de ce sel; c'est ce dernier qu'on utilise généralement.

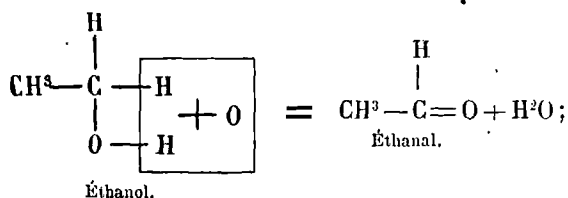
Voyons d'abord ce que peut donner théoriquement l'oxydation des alcools primaires.

Si nous prenons l'éthanol, l'oxydation portant sur la fonction alcoolique, nous allons pouvoir enlever deux atomes d'hydrogène à cette fonction alcoolique et la transformer en fonction aldéhydique :



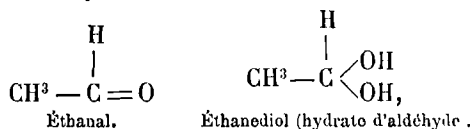
L'oxygène enlève l'atome d'hydrogène de l'oxyhydrile et un atome d'hydrogène voisin pour donner de l'eau; le carbone, par perte

d'un atome d'hydrogène, a une valence libre, l'oxygène en a une pour la même raison : ces deux valences seaturent :

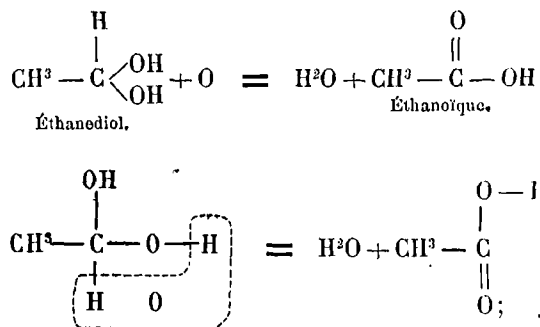


les alcools primaires donneront donc, dans la première phase d'oxydation, naissance à un aldéhyde.

Dans une seconde phase, ces aldéhydes s'oxyderont à leur tour et donneront naissance à une fonction acide. Pour comprendre le mécanisme de cette réaction, considérons non plus l'aldéhyde mais son hydrate :



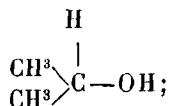
ce que nous pouvons faire sans inconvénient puisque nous sommes en liqueur aqueuse; l'oxydation va se faire comme tout à l'heure, l'oxygène enlèvera un atome d'hydrogène fixé à l'oxygène et l'autre au carbone pour donner une molécule d'eau; le carbone et l'oxygène qui lui est attaché échangeront leurs valences devenues libres :



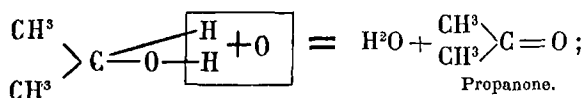
la fonction aldéhydique conduira donc à la fonction acide. On ne peut pas aller plus loin; il n'y a plus, en effet, dans cette

fonction, d'hydrogène remplaçable par l'oxygène¹; en résumé, la fonction alcool primaire sera transformable d'abord en fonction aldéhyde, puis en fonction acide sans que la chaîne des atomes de carbone soit rompue.

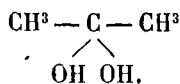
Voyons maintenant la fonction alcool secondaire; prenons, par exemple, le propanol-2 :



l'oxygène pourra enlever simultanément un atome d'hydrogène au carbone et à l'oxydyle, qui forment le groupement fonctionnel alcool secondaire, pour donner une molécule d'eau; le carbone et l'oxygène ayant simultanément une valence libre la satureront réciproquement, et nous aurons ainsi un groupement fonctionnel cétonique :

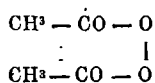


l'oxydation ne peut pas aller plus loin, à moins de briser la chaîne des atomes de carbone; nous n'avons plus, en effet, d'hydrogène remplaçable par de l'oxygène. Voyons alors ce qui arrive si l'oxydation est assez violente pour rompre la chaîne, et considérons, comme tout à l'heure, l'hydrate de cétone :



L'un des groupes méthyle se détache en s'oxydant; il devrait donner, dans une première phase, l'aldéhyde correspondant,

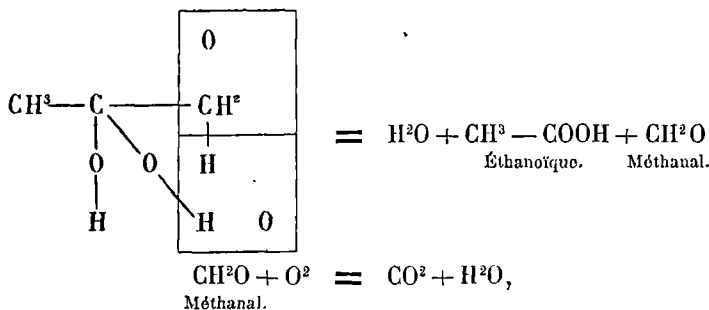
1. On pourrait encore supposer que l'oxygène enlève l'atome d'hydrogène de l'oxydyle; le résidu formé serait alors obligé de doubler sa molécule, mais un tel corps perd de l'acide carbonique et le reste de la molécule s'oxyde. On connaît cependant de semblables composés : tel est le *peroxyde d'acétyle* dont voici la formule :



Il est bon d'ajouter qu'ils sont très instables.

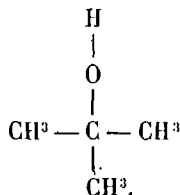
mais, comme pour effectuer cette scission, on opère en milieu très oxydant, cette fonction est immédiatement transformée en fonction acide¹.

Voici les schémas qui représentent la marche de l'oxydation :



de sorte que, finalement, la cétone s'est scindée en deux acides dont la somme des atomes de carbone est égale à celle des atomes de carbone de la cétone ou de l'alcool secondaire primitif. Ainsi le propanol-2 renfermait trois atomes de carbone, il a donné l'acide éthanoïque renfermant deux atomes de carbone, et de l'acide carbonique renfermant un atome de carbone. La somme des atomes de carbone de ces deux acides est égale à trois, c'est-à-dire à celle des atomes de carbone contenus dans le propanol-2.

Voyons maintenant les alcools tertiaires et prenons comme exemple le terme le plus simple, le méthyl-2-propanol-2 :



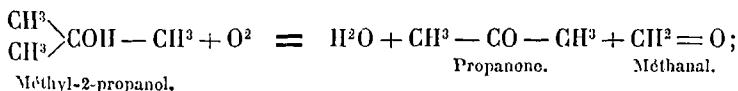
Méthyl-2-propanol-2.

On voit d'abord que l'oxydation de la fonction alcoolique tertiaire ne peut pas donner de corps comparables aux aldéhydes

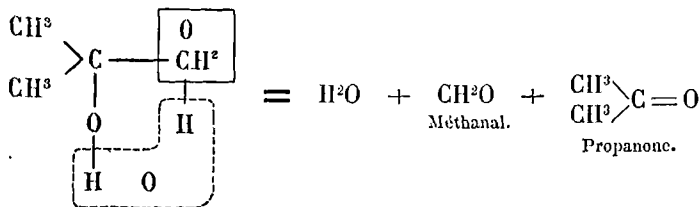
1. Nous verrons, quand nous étudierons le groupement fonctionnel aldéhydique, que celui-ci s'oxyde très facilement et se transforme en groupement fonctionnel acide.

ou aux cétones; elle ne pourra que provoquer la rupture de la chaîne, et il faudra, pour cela, une oxydation énergique.

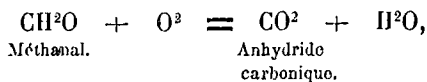
Voyons alors ce qui se passera; l'un des méthyles sera détaché, il se formera de l'eau et du méthanal (aldéhyde formique); en même temps le carbone qui contient la fonction alcoolique ayant une valence libre saturera cette valence par celle de l'oxygène qui lui est attaché, et l'on aura ainsi une fonction cétonique :



l'oxydation se fait suivant le schéma ci-dessous :

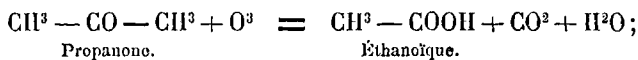


la fonction aldéhydique du méthanal s'oxydera à son tour et donnera l'acide correspondant qui sera le seul terme isolable de la réaction :



Ainsi donc, dans une première phase, l'alcool tertiaire s'est oxydé en donnant une molécule d'acide et une molécule de cétone dont la somme des atomes de carbone est égale à celle de l'alcool primitif.

La cétone s'oxydera à son tour et donnera naissance à deux molécules d'acide d'après le mécanisme que nous avons indiqué tout à l'heure :



de sorte que le produit final de l'oxydation des alcools tertiaires sera représenté par trois molécules d'acides dont la somme des atomes de carbone sera égale à la somme des atomes de

carbone de l'alcool primitif; le méthyl-2-propanol qui renfermait quatre atomes de carbone donne une molécule d'éthanoïque $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CO}^2\text{H}$ renfermant deux atomes de carbone et deux molécules d'acide carbonique CO^2 renfermant chacune un atome de carbone.

En résumé, par oxydation, *les alcools primaires donnent naissance à des aldéhydes et à des acides renfermant le même nombre d'atomes de carbone.*

Les alcools secondaires donnent naissance à des cétones renfermant le même nombre d'atomes de carbone mais ne donnent que des acides renfermant chacun moins d'atomes de carbone que l'alcool générateur.

Les alcools tertiaires ne donnent ni aldéhydes, ni cétones, ni acides renfermant le même nombre d'atomes de carbone.

Mais cette méthode exige beaucoup de substance, elle est, de plus, très longue. On peut déterminer si un alcool est primaire, secondaire ou tertiaire en se basant sur la limite et la vitesse d'éthérisation.

2° Diagnose des alcools au moyen des vitesses et des limites d'éthérisation. — Nous avons vu que, lorsqu'on chauffe ensemble un acide et un alcool, il y a combinaison et formation d'eau; que cette eau détruit la combinaison formée et qu'il s'établit entre l'action synthétique et l'action destructive un équilibre. A un moment donné, tout se passe comme s'il n'y avait plus de réaction, l'action destructive étant égale à l'action synthétique : on a atteint alors la *limite d'éthérisation*. Or, suivant qu'on se trouve en présence d'un alcool primaire, secondaire ou tertiaire, la limite est bien différente.

De même, on peut déterminer quelle est, en se plaçant dans des conditions déterminées, la quantité d'alcool éthérisée par un acide déterminé dans l'espace d'une heure, et l'on peut prendre cette quantité comme représentant la *vitesse d'éthérisation*.

Ici encore, les différences de vitesse entre les alcools primaires, secondaires ou tertiaires sont très notables et peuvent servir à les caractériser.

Détermination de la limite et de la vitesse d'éthérisation. —

On fait un mélange renfermant des proportions équimoléculaires d'alcool absolument sec et d'acide acétique pur¹. On en introduit un poids déterminé, environ 1 à 2 grammes, dans des petites ampoules de verre effilées à un bout que l'on ferme ensuite à la lampe. On recourbe l'extrémité effilée et on suspend le tout dans un bain de glycérine chauffé à 155°.

Pour déterminer la vitesse, on chauffe pendant une heure, on enlève le tube du bain, on le laisse refroidir, on le lave, et enfin on le brise sous l'eau et l'on agite. Une fois le mélange effectué, on détermine, au moyen d'eau de baryte titrée, la quantité d'acide qui a disparu, c'est elle qui représente le poids de cet acide combiné à l'alcool. Cette quantité rapportée à 100 grammes de substance représente la *vitesse d'éthérisation*.

Pour obtenir la limite, on chauffe le mélange pendant un temps qui varie de cent quarante-quatre à deux cent seize heures, et on détermine comme tout à l'heure la quantité d'acide disparu. Elle représente la quantité d'acide combiné. En rapportant le tout à 100 grammes, on a la limite d'éthérisation.

Voici les chiffres que l'on obtient :

	Vitesse d'éthérisation.	Limite.
Alcools primaires.	44,5 à 46,7	66,6 à 67,4
Alcools secondaires.	16,9 à 16,5	58,7 à 63,1
Alcools tertiaires.	0,9 à 2,2	0,8 à 6,6

Les fonctions carbure non saturé qui peuvent exister en même temps qu'une fonction alcoolique dans une même molé-

1. On le fait recristalliser jusqu'à ce qu'il atteigne le point de fusion de 16°,7.



Fig. 38. — Ampoule vide.



Fig. 39. — Ampoule contenant le mélange à éthériser.

cule modifient un peu ces chiffres qui restent néanmoins du même ordre.

	Vitesse.	Limite.
Alcools prim. renfermant une fonction éthylénique.	35,7	59,4
— secondaires	15,1	52 à 61,5
— tertiaires	3,1	0,5 à 7,3

Ce procédé est relativement rapide, exige peu de substance, et de plus cette substance n'est pas perdue, car on peut retourner de l'éther-sel obtenu à l'alcool générateur.

Les hydracides HCl, HBr, HI et l'acide sulfurique ne se comportent pas comme les acides organiques. M. Villiers a montré en effet que la limite d'éthérisation n'est indépendante ni de la température, ni du poids moléculaire de l'alcool. Il en est de même de la vitesse. La limite s'abaisse à mesure que la proportion d'eau ajoutée au mélange augmente. Mais au lieu de tendre vers zéro, la réaction s'arrête brusquement à partir du terme ou les acides minéraux forment avec l'eau certains hydrates définis.

3° AU MOYEN DES NITROLS ET DES ACIDES NITROLIQUES. — Il existe encore une troisième méthode basée sur des réactions colorées et qui n'exige que 0^{sr},20 à 0^{sr},30 de substance. Elle consiste dans la production de dérivés nitrés et nitrosés correspondant aux alcools.

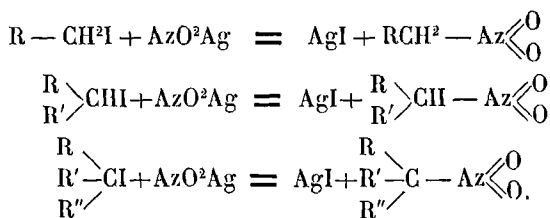
Voici comment on opère pour obtenir ces réactions.

On transforme d'abord l'alcool en dérivé iodé correspondant au moyen de l'iodure de phosphore; ce dérivé iodé (0^{sr},20) est mis avec de l'azotite d'argent (0^{sr},50), dans un petit tube à essai portant une tubulure latérale. Le mélange s'échauffe spontanément, on termine la réaction en chauffant légèrement, puis on distille; on recueille ainsi une ou deux gouttes de liquide. Ce liquide est additionné de lessive de soude (deux gouttes), de 2 centimètres cubes d'eau, d'azotite de potassium (0^{sr},01), il est ensuite acidulé à l'acide chlorhydrique, et enfin alcalinisé de nouveau.

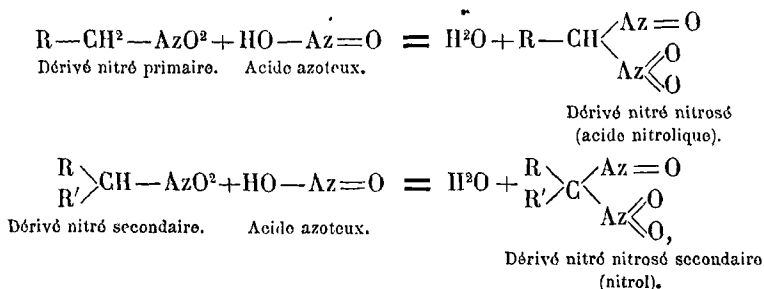
Dans ces conditions, les alcools primaires donnent naissance à des liqueurs rouges, les alcools secondaires donnent des liqueurs qui, traitées par le chloroforme, lui abandonnent une matière colorante bleue, enfin les alcools tertiaires ne donnent rien.

Nous allons nous rendre compte de ces diverses réactions.

L'action de l'iodure alcoolique sur l'azotite d'argent donne naissance non pas à un éther azoteux comme on doit s'y attendre, mais à un dérivé nitré : l'azotite d'argent agissant sous une forme tautomérique. Les produits formés sont pour les alcools primaires, secondaires et tertiaires représentés par les équations suivantes :



Dans chacun de ces composés, l'azote est uni directement au carbone et non par l'intermédiaire de l'oxygène, ce qui en ferait un éther azoteux ; l'addition de soude a pour effet de décolorer la liqueur et de mettre en solution les dérivés nitrés primaires et secondaires ; puis l'addition d'azotite et d'acide fournit de l'acide azoteux, qui donne, lui, avec les dérivés nitrés correspondant aux alcools primaires et secondaires, un dérivé nitrosé, mais qui ne peut plus réagir avec les alcools tertiaires, ceux-ci n'ayant plus d'hydrogène remplaçable à la fonction alcoolique. Voici les réactions formées par les dérivés nitrés primaires et secondaires :



L'oxhydryle de l'acide azoteux s'élimine à l'état d'eau avec un atome d'hydrogène du carbone déjà nitré, et l'azote se fixe directement sur ce carbone, de sorte que l'on obtient un dérivé à la fois nitré et nitrosé.

Considérons la formule du corps obtenu au moyen de l'alcool primaire : le carbone possède encore un atome d'hydrogène. Cet atome d'hydrogène se trouve au voisinage de deux restes de molécules acides AzO , AzO^2 ; il doit prendre une réaction acide, et en effet, il est directement remplaçable par des métaux, et ses sels alcalins sont solubles dans l'eau en donnant une coloration rouge : on appelle ces dérivés acides, *acides nitroliques*.

Les dérivés des alcools secondaires n'ont plus d'atome d'hydrogène fixé sur le carbone auquel sont attachés les restes nitrés et nitrosés, il n'y a plus rien de remplaçable par des métaux, un tel composé doit être neutre, et il l'est en effet. Or, ces composés neutres, qui ont reçu le nom de *nitrols*, sont incolores à l'état solide et sont solubles dans le chloroforme ou d'autres véhicules en donnant une solution bleue.

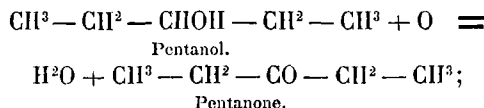
En résumé, dans la réaction ci-dessus, la coloration rouge en solution alcaline indique qu'on est en présence d'un alcool primaire. L'obtention d'une liqueur chloroformique bleue indique la présence d'un alcool secondaire; une réaction négative indique la présence d'un alcool tertiaire.

DIAGNOSE DES ALCOOLS TERTIAIRES. — Les alcools tertiaires sont donc caractérisés dans le procédé que nous venons d'indiquer par une réaction négative. C'est là une caractéristique insuffisante, mais on peut mettre en évidence leur présence par le procédé suivant. On chauffe à 100° l'alcool bien sec avec du sulfure de carbone et du brome¹; dans le cas d'un alcool tertiaire, un lavage à l'eau enlèvera de l'acide sulfurique facile à caractériser. Il est aisé de concevoir que la formation de ce dernier est due à la déshydratation facile des alcools tertiaires. Les alcools secondaires et primaires qui perdent moins facilement de l'eau ne donnent pas une trace d'acide sulfurique.

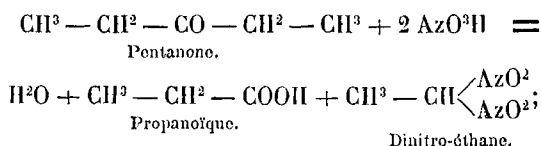
DIAGNOSE DES ALCOOLS SECONDAIRES. — Enfin on peut encore caractériser les alcools secondaires au moyen de la réaction de Chancel. Lorsqu'on chauffe un alcool secondaire avec de l'acide nitrique concentré, il y a oxydation; il se forme un

1. Le sulfure de carbone et le brome chauffés avec de l'eau donnent de l'acide bromhydrique, de l'acide carbonique et de l'acide sulfurique, à sec au contraire, ils ne donnent pas cette réaction, chose évidente, puisqu'il n'y a pas d'oxygène.

acide et un dérivé dinitré d'un carbure primaire. Or ces dérivés dinitrés sont acides et donnent avec la potasse des sels jaunes peu solubles et caractéristiques : soit le pentanol-3 $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CHOH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$; dans une première phase, il s'oxyde comme les alcools secondaires et donne une cétone :



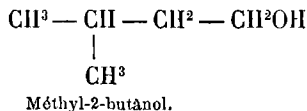
dans une seconde phase, l'acide nitrique provoque la scission de la molécule et donne naissance au propanoïque (acide propionique) et au dinitro-éthane-1-1 :



L'atome d'hydrogène situé au voisinage des deux groupes nitrés est acide et remplaçable par les métaux alcalins, c'est la formation des sels de ces dérivés nitrés qu'on prend pour caractéristique.

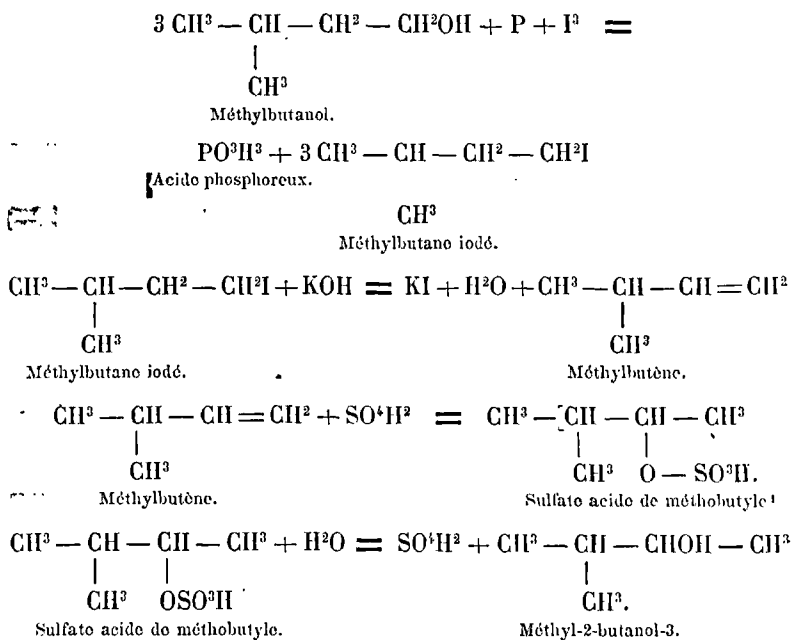
PASSAGE DE LA FONCTION ALCOOL PRIMAIRE AUX FONCTIONS ALCOOL SECONDAIRE ET TERTIAIRE. — Étant donnée une fonction alcool primaire possédant à son voisinage un carbone secondaire relié lui-même à un carbone tertiaire, on peut passer de l'alcool primaire à l'alcool secondaire, puis au tertiaire; mais le retour inverse n'est pas possible.

Prenons comme exemple le méthyl-2-butanol (alcool amylique ordinaire) :

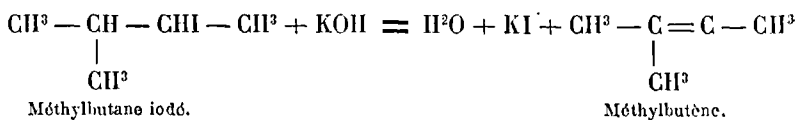


en le traitant par l'iodure de phosphore, nous obtiendrons le dérivé iodé correspondant; celui-ci, par l'action de la potasse alcoolique, fournira le carbure éthylénique correspondant; enfin ce dernier, hydraté au moyen de l'acide sulfurique, donnera l'alcool secondaire.

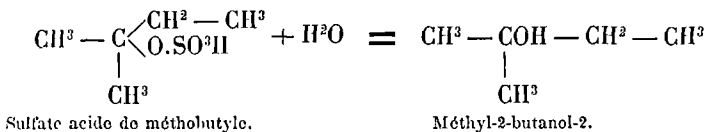
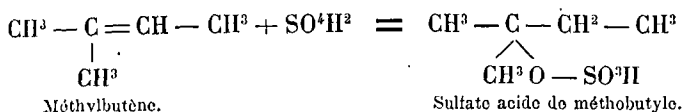
Voici les formules de ces diverses réactions :



Si nous recommençons la même série de réactions avec cet alcool secondaire, l'hydrogène qui doit s'éliminer, dans le dérivé iodé, sous l'influence de la potasse, est celui qui est fixé à l'atome de carbone voisin le moins hydrogéné, dans le cas particulier, au carbone tertiaire; puis, le carbure éthylénique obtenu doit donner un dérivé sulfurique, dont le reste sulfurique se fixe sur le carbone le moins hydrogéné, c'est-à-dire sur le carbone tertiaire; enfin, l'action de l'eau engendre la fonction alcoolique là où était le reste sulfurique, de sorte que nous aurons finalement l'alcool tertiaire. Voici la série des réactions :



1. Nous avons vu que les éthers sulfuriques des alcools secondaires et tertiaires n'étaient pas isolables.

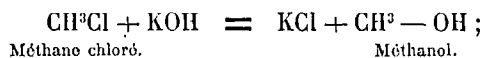


Étudiions maintenant quelques alcools.

MÉTHANOL $\text{CH}^3 - \text{OH}$.

Syn.: Alcool méthylique, esprit de bois, méthylène, carbinol.

Synthèse. — On en fait la synthèse en chauffant simplement le chlorure, le bromure ou l'iodure de méthyle en tubes scellés avec de l'eau et du carbonate de potassium ou de la soude caustique à la température de 150°:



la présence d'un alcali n'est pas nécessaire, mais elle augmente les rendements.

Préparation. — L'alcool méthylique est un produit industriel; il s'obtient dans la distillation sèche du bois; cette distillation donne naissance à un très grand nombre de produits qu'on peut ranger en trois classes:

- 1° Produits acides (acide acétique, phénols¹, etc.);
- 2° Produits basiques (pyridine, triméthylamine, etc.);
- 3° Produits neutres (carbures, alcool méthylique, acétone, etc.).

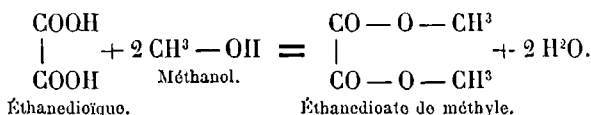
C'est de la portion aqueuse qu'on retire le méthanol. Cette portion aqueuse renferme aussi l'éthanoïque (acide acétique) et divers autres corps, entre autres la propanone (acétone). On la traite par la chaux et on distille. Seuls, les produits neutres et basiques peuvent, dans ces conditions, passer à la distillation².

1. Les phénols, ne sont pas acides au tournesol, mais sont solubles dans les alcalis caustiques.

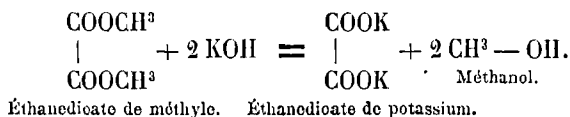
2. Une distillation en présence d'acide séparerait les composés basiques qui seraient retenus dans la cucurbitte.

On déshydrate par la chaux vive l'alcool aqueux obtenu et on le rectifie dans des appareils à colonnes.

L'alcool ainsi préparé, suffisant pour les usages industriels, n'est pas pur, il renferme toujours de l'acétone. Pour l'avoir chimiquement pur, il faut passer par l'intermédiaire d'un composé cristallisé. Pour cela, on le chauffe avec de l'acide oxalique déshydraté; il se forme de l'oxalate de méthyle qui cristallise :



On recueille les cristaux, on les purifie au besoin par une cristallisation, et on décompose l'éther oxalique pur en le chauffant avec un alcali. Il se fait de l'oxalate alcalin et de l'alcool méthylique :



Le produit de la saponification est distillé, puis la portion alcoolique est privée d'eau par digestion avec de la chaux vive et l'alcool est, finalement, distillé en présence de cette dernière.

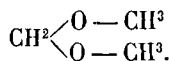
On obtient encore l'alcool méthylique pur (Bardy et Bordet) par transformation du produit brut en éther formique; celui-ci, bouillant à basse température (32°), est séparé facilement des corps qui l'accompagnent. On le saponifie et on rectifie comme précédemment l'alcool obtenu.

État naturel. — Il existe à l'état d'éther dans un grand nombre de produits naturels : vanilline, eugénol, essence de gaulthéria, etc.

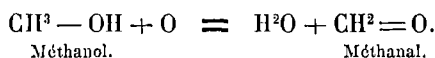
Propriétés physiques. — L'alcool méthylique est un liquide mobile, d'odeur agréable, ayant une densité à 0° égale à 0,842; il bout à 63°-66° sous 760 millimètres.

Propriétés chimiques. — Enflammé, il brûle avec une flamme incolore. Il possède les réactions des alcools primaires. Électro-

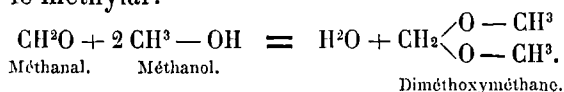
lysé en présence d'acide sulfurique, il donne naissance au méthylal (diméthoxyméthane) (Renard) :



La formation de ce corps est due à une oxydation qui transforme d'abord le méthanol en méthanal :



puis le méthanal réagit sur deux molécules de méthanol pour donner le méthylal :



Les corps de ce type portent le nom d'*acétals*.

Les hydrogènes alcooliques s'éliminent l'un après l'autre ; l'oxygène de l'aldéhyde ; il se forme ainsi de l'eau, et le carbone bivalent CH^2 se sature par les deux résidus univalents $-\text{O} - \text{CH}^3$.

Lorsqu'on distille le méthanol sur du chlorure de zinc fondu, on obtient une réaction extrêmement complexe dans laquelle on peut isoler le méthane CH^4 et l'hexaméthylbenzène $\text{C}^6(\text{CH}^3)^6$.

ÉTHANOL $\text{CH}^3.\text{CH}^2\text{OH}$.

Syn. : Alcool éthylique, alcool ordinaire, esprit-de-vin.

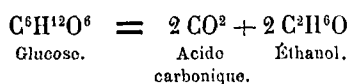
Synthèses. — La synthèse de l'alcool ordinaire peut être réalisée par deux des procédés que nous avons décrits : 1° par l'action de l'acide sulfurique sur l'éthylène et décomposition par l'eau, à l'ébullition de l'acide sulfovinique ainsi formé ; 2° en traitant l'éthane chloré, bromé ou iodé par l'acétate ou l'oxyde d'argent.

Préparation. — On prépare l'alcool en faisant fermenter les liquides sucrés. Ceux-ci peuvent avoir les origines les plus diverses, soit qu'ils proviennent d'un fruit sucré, soit qu'on les ait obtenus par la transformation d'une substance amylacée (amidon, inuline) en glucose ou lévulose, sous l'influence de ferments spéciaux comme la diastase, ou simplement par l'action hydratante de l'acide sulfurique étendu.

Les matières que l'on utilise le plus fréquemment sont la betterave, l'orge, le maïs, le riz et le raisin.

Le liquide destiné à la fermentation, ensemencé avec de la levure de bière, s'appelle *moût*. Les levures qui peuvent produire la fermentation alcoolique présentent de nombreuses variétés; quand on s'attache à préparer de l'alcool, on prend des levures qui accomplissent la transformation du glucose en alcool le plus rapidement possible.

La réaction fondamentale qui donne naissance à l'alcool a été formulée par Lavoisier de la façon suivante :



Cependant, elle n'est pas aussi simple que nous venons de le dire, car Pasteur a toujours trouvé dans ces fermentations de l'acide succinique (butanedioïque), et de la glycérine (propanetriol); on obtient en outre des homologues de l'éthanol : le propanol, le butanol et plusieurs pentanols; on y a également signalé la présence d'un propanediol.

On obtient, dans ces fermentations, une liqueur alcoolique dont la teneur en alcool ne dépasse pas 10 p. 100. On extrait l'alcool de ce liquide aqueux par distillation fractionnée au moyen d'appareils à colonne. L'alcool que l'on retire de la rectification renferme encore 5 à 6 p. 100 d'eau, et, quelle que soit la puissance de l'appareil, on ne peut plus lui enlever cette eau. Pour avoir l'alcool anhydre qu'on désigne sous le nom d'*alcool absolu*, on a recours à un traitement chimique; pour cela, on laisse digérer l'alcool avec de la chaux vive qui le déshydrate, et on le rectifie en présence de chaux. On peut employer aussi la baryte qui porte avec elle son contrôle; la baryte, en effet, se précipite à l'état hydraté tant que l'alcool renferme de l'eau et se dissout au contraire abondamment quand celui-ci est devenu anhydre.

Propriétés physiques. — L'alcool est un liquide d'odeur agréable, de saveur brûlante, bouillant à 78°,3 et ayant pour densité à 0°, 0,80625; c'est un dissolvant général des résines

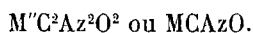
et des alcaloïdes ; il dissout l'huile de croton, l'huile de ricin, l'acide borique et les chlorures de fer, de mercure, etc., mais non les chlorures alcalins. Enflammé, il brûle avec une flamme incolore.

Propriétés chimiques. — L'alcool sert à la préparation du chloroforme, du bromoforme, de l'iodoforme et du chloral ; oxydé, il donne l'aldéhyde ordinaire (éthanal) puis l'acide acétique.

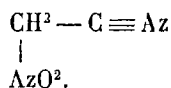
L'acide azotique réagit sur lui d'une façon spéciale. En disposant successivement dans une éprouvette des couches d'acide nitrique fumant, d'eau et d'alcool, on obtient une oxydation lente qui donne naissance à la série de produits suivants, qui représentent, en somme, tous les termes possibles de l'oxydation :

C_2H_5 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	éthanol,	COOH — CHO	éthanoïque,
CH_3 — CHO	éthanal,	COOH — COOH	éthanedioïque,
C_2H_5 — COH	éthanoïque,	H — CO_2H	méthanoïque,
CHO — CHO	éthanedioïque,	CO_2	acide carbonique.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — COH	éthanoïque,		

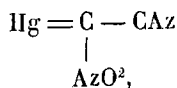
Si l'on fait cette expérience en présence d'un métal comme l'argent ou le mercure, c'est-à-dire si l'on attaque l'alcool par l'acide azotique en présence d'un de ces deux métaux, on obtient des corps azotés désignés sous le nom de fulminates ; ils répondent à la formule :



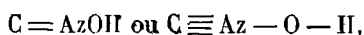
Leur formule de constitution n'est pas établie avec certitude ; on les considérait autrefois comme dérivés du nitro-éthanenitrile.



Ce corps serait acide bibasique, les deux atomes d'hydrogène voisins du groupement nitré étant acides ; ainsi le sel de mercure aurait pour formule :



Aujourd'hui il paraît à peu près démontré que ces sels sont des dérivés de la carboxime :



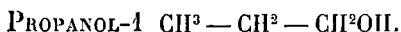
ce qui fait de l'acide fulminique l'oxime dérivée de l'oxyde de carbone.

Ces corps détonent sous le choc et servent d'amorces pour les capsules métalliques.

Diagnose de l'alcool. — On peut caractériser de petites quantités d'alcool par la formation d'iodoforme. Pour cela, on ajoute de l'iode et on alcalinise, l'iodoforme se précipite, on peut le rassembler au moyen de l'éther, et examiner sa forme cristalline (lamelles hexagonales) et son odeur. Il ne faut cependant pas perdre de vue qu'un grand nombre de corps sont capables de donner de l'iodoforme dans ces conditions, tels sont l'acétone ordinaire (propanone), toutes les méthylcétones, et aussi l'alcool propylique. D'après Lieben, on caractérise encore l'alcool au moyen du chlorure de benzoïle qui le transforme en benzoate d'éthyle, que l'on reconnaît à son odeur. Enfin on peut préparer l'iodure d'éthyle (éthane iodé) par l'action de l'iode et du phosphore et isoler ce produit facile à caractériser par ses constantes physiques.

Propanols C³H⁶O.

Jusqu'ici nous n'avons pas vu d'alcool secondaire; avec les propanols, nous allons voir apparaître un composé de ce genre.



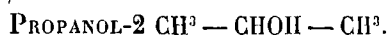
Syn. : Alcool propylique normal.

Sa synthèse a été faite par Schorlemmer en appliquant au propane chloré la méthode générale due à Cannizzaro.

Préparation. — On l'obtient comme produit accessoire dans la préparation de l'alcool ordinaire. Il se forme dans la fermentation de la glycérine CH²OH—CHOH—CH²OH (propanetriol) sous l'influence du *bacillus butylicus*.

C'est un liquide incolore dont l'odeur se rapproche de celle

de l'éthanol; sa densité à 0° est égale à 0,877 et il bout à 97°,4. Il est soluble dans l'eau en toutes proportions.



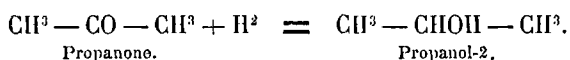
Syn. : Alcool isopropylique.

La synthèse en est réalisée en traitant le propène (propylène) successivement par l'acide sulfurique et l'eau (Berthelot).

On prépare cet alcool en hydrogénant l'acétone (Friedel).

On mélange un volume d'acétone avec cinq volumes d'eau et on additionne peu à peu la solution d'amalgame de sodium employé en excès.

Il se sépare lentement une couche huileuse qui augmente par addition de carbonate de potassium; la réaction est la suivante :



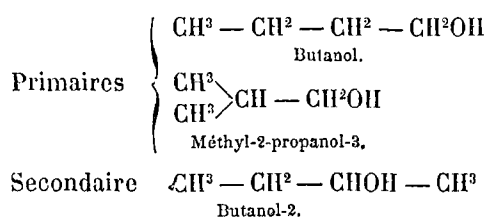
Dans cette réaction, il reste un peu d'acétone non attaquée dont on se débarrasse au moyen du bisulfite qui s'y combine. On le dessèche sur la chaux ou la baryte et on le rectifie.

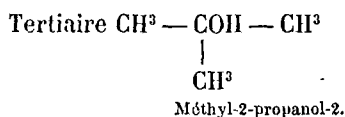
Le propanol-2 est un liquide mobile ressemblant à l'alcool ordinaire; il bout à 82°-83°; sa densité à 20° est égale à 0,729. Il est miscible en toutes proportions avec l'eau et donne un hydrate 2 (C³H⁷OH) + H²O que la distillation ne détruit pas, qui bout à 80°, comme l'alcool ordinaire, et, chose curieuse, en possède la composition centésimale.

Butanols C⁴H¹⁰O.

Syn. : Alcools butyliques.

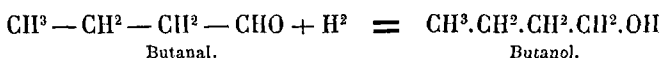
La théorie prévoit quatre butanols : deux primaires, un secondaire et un tertiaire, qui sont :





Syn. : Alcool butylique normal.

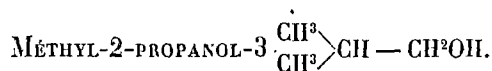
La synthèse en a été réalisée en hydrogénant l'aldéhyde butyrique (butanal) ou le chlorure de butyryle par l'amalgame de sodium (Lieben et Rossi).



On l'obtient encore dans la fermentation de la glycérine sous l'influence du *bacillus butylicus* en présence du carbonate de calcium.

Il est liquide, possède une odeur un peu acre et bout à 170°; sa densité à 0° est de 0,8242

Il est soluble dans douze parties d'eau.



Syn. : Alcool isobutylique, alcool butylique de fermentation.

Wurtz l'a découvert et isolé des alcools supérieurs provenant de la fermentation du glucose.

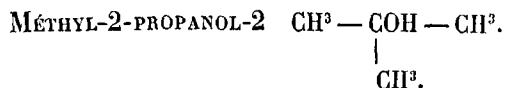
Il bout à 108° et est soluble dans huit parties d'eau.



Syn. : Alcool butylique secondaire, éthylméthylcarbinol.

Cet alcool a d'abord été obtenu par M. de Luynes en réduisant l'érythrite $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{OH}$ (butanctétrol) par l'acide iodhydrique employé en proportion ménagée.

Il bout à 99° et a pour densité 0,8270. Oxydé, il donne naissance à la butanone-2 $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CH}^3$.



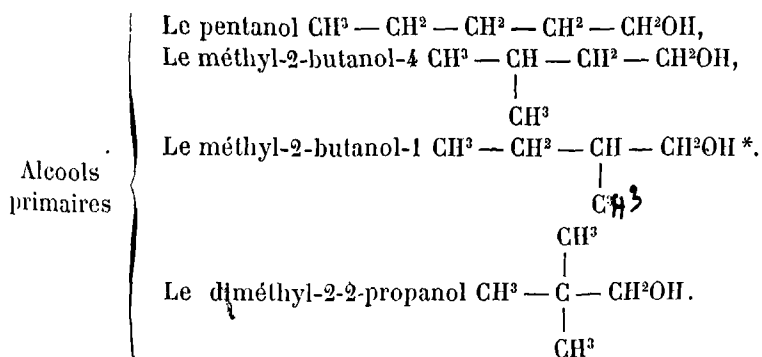
Syn. : Alcool butylique tertiaire, triméthylcarbinol.

Il est préparé synthétiquement en faisant réagir le chlorure d'éthanoyle $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{Cl}$ sur le zinc méthyle. (Voir aux généralités) (Boutleroff.) On peut encore le préparer en hydratant le méthylpropène-2.

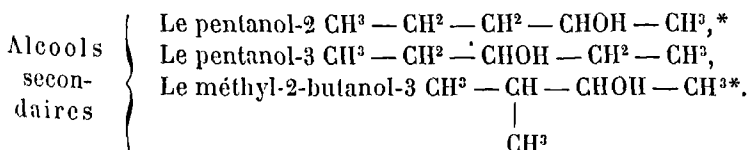
Il est solide et fond à $25^{\circ} - 25^{\circ},5$; son odeur est camphrée; il donne avec l'eau un hydrate.

Pentanols $\text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}$.

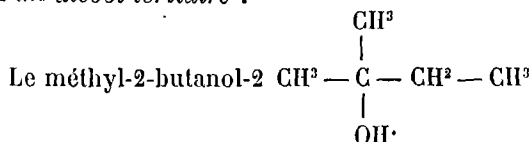
La théorie prévoit huit pentanols : quatre alcools primaires :



Trois secondaires :



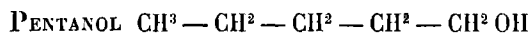
Enfin un alcool tertiaire :



Ces huit alcools sont connus.

On remarquera que, théoriquement, trois seulement sont susceptibles de posséder le pouvoir rotatoire, ils sont marqués

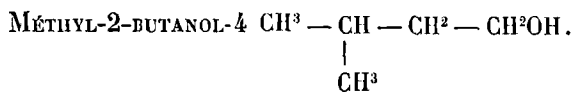
d'un astérisque dans le tableau ci-dessus. L'expérience confirme cette prévision.



Syn. : Alcool amylique normal.

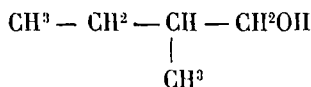
On l'obtient en hydrogénant l'aldéhyde valérique normal (pentanal) qui est lui-même un produit synthétique (Lieben et Rossi). La fermentation de la glycérine sous l'influence du *bacillus butylicus* en donne une petite quantité; d'après Wischnegradsky, il existerait, en petites proportions, dans l'alcool amylique commercial, encore appelé *huile de pommes de terre* ou *fusel*.

Il bout à 137° et a pour densité à 0°, 8296. Il est insoluble dans l'eau.



Syn. : Alcool isoamylique, alcool amylique de fermentation, huile de pommes de terre, alcool amylique inactif fusel.

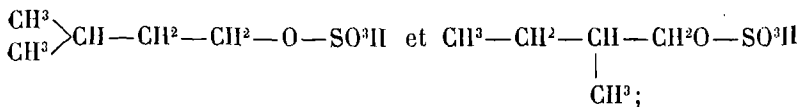
Il constitue la majeure partie de l'alcool amylique provenant de la fabrication de l'alcool ordinaire (éthanol). Celui-ci néanmoins renferme en outre le méthyl-2-butanol-1 :



qu'on désigne sous le nom d'*alcool amylique actif*.

Scheele l'a entrevu; Dumas a établi sa composition et Cahours a reconnu sa fonction alcoolique.

On l'extrait pur du mélange commercial au moyen d'une méthode due à Pasteur : on traite ce produit par l'acide sulfurique ordinaire; les alcools entrent en dissolution; il se fait, comme nous l'avons vu, des éthers sulfuriques acides avec les alcools primaires. Le mélange donne les deux dérivés suivants :



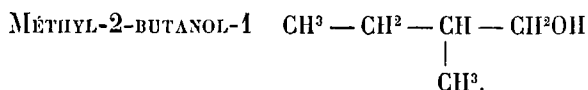
Sulfate acide de méthobutyle.

Sulfate acide de méthobutyle.

on les transforme en sels de baryum en étendant d'eau la liqueur et en la neutralisant par le carbonate de baryum; les deux sels de baryum sont solubles, mais c'est celui qui correspond à l'alcool amylique de fermentation qui est le moins soluble et se dépose le premier par concentration.

On le purifie par cristallisation et après l'avoir transformé en sel de sodium, on le distille avec l'acide sulfurique étendu; dans ces conditions, l'alcool passe à la distillation à l'état de pureté.

C'est un liquide incolore, bouillant à 131° et ayant pour densité 0,8248; il est soluble dans environ cinquante parties d'eau à la température ordinaire.

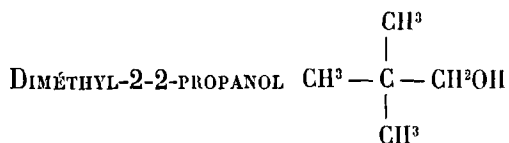


Syn. : Alcool amylique actif.

C'est le premier alcool amylique sur lequel on ait reconnu le pouvoir rotatoire. Il existe dans le mélange désigné sous le nom d'alcool amylique de fermentation d'où on peut l'isoler par la méthode de Pasteur. On peut encore, suivant la méthode de M. Le Bel, traiter ce mélange à chaud par l'acide chlorhydrique gazeux; le méthyl-2-butanol-1 s'éthérifie le premier et le résidu va en s'enrichissant en alcool actif, mais on ne parvient pas à l'obtenir ainsi, à l'état de pureté.

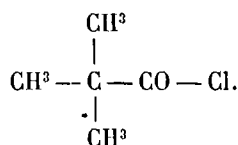
Il bout à 128°.

C'est le seul des alcools primaires susceptible d'avoir le pouvoir rotatoire. Or, sa fonction alcool primaire est démontrée par la formation d'un aldéhyde et d'un acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone; si donc nous admettons la théorie de M. Le Bel et Van't Hoff, nous arrivons forcément à le considérer comme le méthyl-2-butanol.



Syn. : Alcool triméthyléthylque.

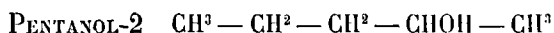
Cet alcool a été préparé par M. Tissier en hydrogénant par l'amalgame de sodium le chlorure de triméthylacétyle :



Chlorure de diméthylpropanoyle.
(Chlorure de triméthylacétyle.)

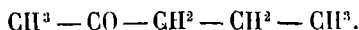
Il est solide, fond à 48°-50° et bout à 112°-113°.

Pentanol secondaires.



Syn. : Propylméthylcarbinol.

Il a été préparé par M. Friedel en hydrogénant par l'amalgame de sodium la pentanone correspondante :



M. Le Bel l'a dédoublé en isomères actifs sous l'influence du *penicillium glaucum*; il bout à 118°,5 et a pour densité 0,8239.

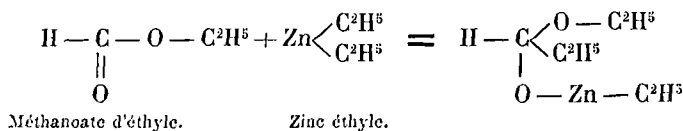


Syn. : Diéthylcarbinol.

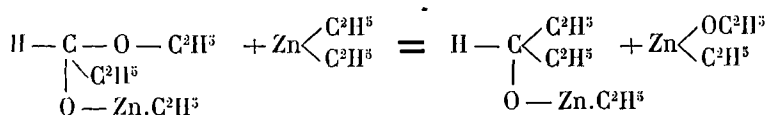
Il se prépare par l'action du zinc et de l'iodure d'éthyle sur le formiate d'éthyle (méthanoate d'éthyle) ou, ce qui revient au même, par l'action du zinc-éthyle sur l'éther formique. Voici la série des réactions qui lui donnent naissance.

Dans une première phase, le zinc-éthyle rompt la double

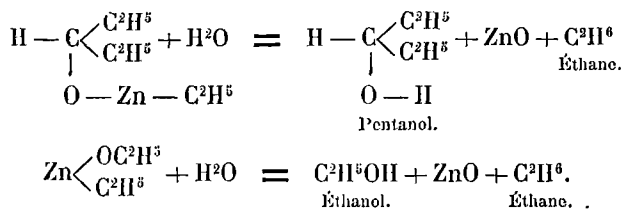
liaison de l'oxygène du méthanoate, fixe sur le carbone un reste éthyle et sature la valence de l'oxygène par le reste univalent — Zn — C²H⁵ :



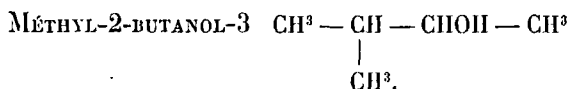
Dans une seconde phase, le zinc-éthyle réagit sur le composé métallique formé, enlève le groupement univalent — O — C²H⁵ et le remplace par le reste univalent — C²H⁵ :



Sous l'influence de l'eau, les deux dérivés organométalliques se décomposent en donnant : le premier, le pentanol-3, de l'oxyde de zinc et de l'éthane ; le second, de l'éthanol, de l'oxyde de zinc et de l'éthane. On peut facilement, de ce mélange, retirer le pentanol ; les deux équations suivantes rendent compte de la réaction :



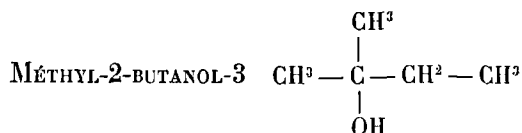
Le pentanol-3 est un liquide bouillant à 116°,5 et ayant pour densité 0,8315 à 0°.



Syn. : Isopropylméthylcarbinol.

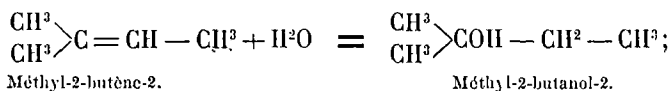
On l'obtient par l'hydrogénation de la méthyl-2-butanone-3 (Münch).

Il bout à 112°,5 et a pour densité 0,833.

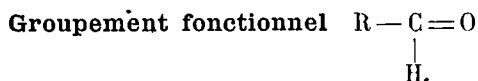
Pentanol tertiaire.

Syn. : Hydrate d'amylène, alcool amylique tertiaire, alcool pseudoamylique.

Obtenu par Wurtz, pour la première fois, en partant du dérivé iodé correspondant ; il se prépare en hydratant l'amylène commercial au moyen de l'acide sulfurique (voyez pentènes) ; pour cela, on dissout 300 centimètres cubes d'amylène dans 600 centimètres cubes d'acide sulfurique renfermant un volume d'eau et un volume d'acide ordinaire. On dilue fortement et on neutralise, puis on entraîne par la vapeur d'eau ; on recueille l'alcool, on le sèche et on le rectifie ;



il possède une odeur camphrée et bout à 102° ; il a pour densité 0,827, se solidifie et fond à - 12°.

ALDÉHYDES

Le mot aldéhyde rappelle une des origines de ces corps ; il est en effet tiré de *alcool deshydrogenatum*, mots dans lesquels on a pris seulement les lettres que nous avons mises en italiques ; nous verrons qu'on obtient les aldéhydes en enlevant par oxydation de l'hydrogène aux alcools.

Nomenclatures. — On désigne le plus souvent les aldéhydes, malgré leur étymologie, par le nom de l'acide correspondant.

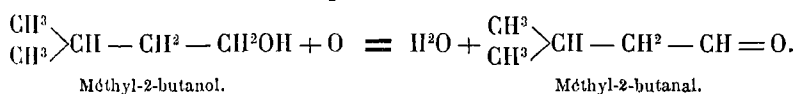
	Ancienne nomenclature.		Nouvelle nomenclature.
Aldéhyde	formique	CH ² O	méthanal,
—	acétique	C ² H ³ O	éthanal,
—	propionique	C ³ H ⁶ O	propanal,
Aldéhydes	butyriques	C ⁴ H ⁸ O	butanals,
—	valériques	C ⁵ H ¹⁰ O	pentanals,
—	caproïques	C ⁶ H ¹² O	hexanals,
	etc.		etc.

La formule générale des aldéhydes saturés d'hydrogène est $C^nH^{2n}O$.

Le nombre des isomères correspondant à un carbure donné est le même que celui des acides et des alcools primaires; nous avons vu, en effet, que les fonctions aldéhydrique et alcool primaire peuvent être respectivement transformées en fonction acide; du reste, ces trois fonctions exigent, pour être créées, une fonction carbure primaire $R-CH^3$.

On prépare les aldéhydes par une série de procédés généraux.

Préparations. — 1° *Au moyen des alcools* (Wurtz). — On oxyde les alcools primaires au moyen du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique :

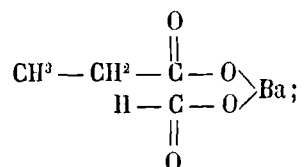


On fait tomber l'alcool, goutte à goutte, dans le mélange chromique chauffé vers l'ébullition ou à une température supérieure, quand cela est possible, au point d'ébullition de l'aldéhyde; celui-ci passe immédiatement à la distillation mélangé d'alcool, d'éther et d'acide. On neutralise le produit distillé au moyen du carbonate de sodium, on décante le mélange d'alcool, d'éther et d'aldéhyde, et on sépare ce dernier, le plus généralement, en le combinant au bisulfite de sodium avec lequel les aldéhydes donnent des combinaisons bien cristallisées et ordinairement peu solubles dans l'eau. Pour régénérer l'aldéhyde, on additionne la combinaison bisulfitique de carbonate de sodium en présence d'une certaine quantité d'eau, et l'on distille; l'aldéhyde passé à la distillation est décanté, séché sur le chlorure de calcium et enfin rectifié.

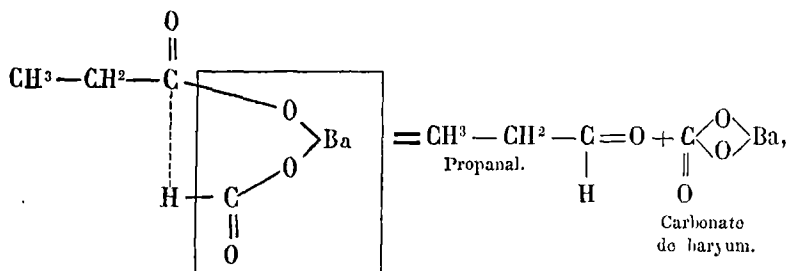
On peut encore purifier les aldéhydes en faisant leurs combinaisons ammoniacales, mais ce procédé, qui est employé pour l'éthanal, est moins pratique.

2° *Au moyen des sels organiques alcalino-terreux et des formiates des mêmes bases.* — Par la distillation d'un mélange de sel de calcium, de strontium ou de baryum d'un acide organique avec un formiate de la même base (Piria), on obtient

l'aldéhyde correspondant à l'acide employé. Au point de vue théorique, on peut considérer que le métal bivalent retient dans une même molécule un reste de molécule de l'acide employé et un reste de molécule formique (méthanoïque) de manière à constituer une sorte de sel double. Ainsi, le mélange de propanoate (propionate) et de méthanoate (formiate) de baryum répondrait à la formule :



ce sel double, soumis à l'action de la chaleur, donne une molécule de carbonate de baryum et du propanal :



le reste méthanoïque rompt son point d'attache avec l'hydrogène, fixe, par cette valence devenue libre, l'oxygène attaché à la molécule propanoïque et donne ainsi du carbonate de baryum; le reste de la molécule propanoïque, pour saturer la valence devenue libre, fixe l'atome d'hydrogène et crée ainsi une fonction aldéhydique. On voit ici la nécessité d'un métal bivalent pour cette réaction. Ce métal rapproche, en effet, les deux restes de molécule qui doivent se combiner, ce qui n'aurait pas lieu avec un métal univalent, et de fait les sels alcalins des acides organiques donnent peu ou pas d'aldéhyde, lorsqu'on les chauffe avec un méthanoate de la même base.

Pour effectuer l'opération, on dissout ou on délaie les deux sels dans l'eau de façon à faire une pâte homogène que l'on évapore, à feu nu, à siccité. On introduit le mélange par portions de 50 grammes dans des cornues en verre vert que l'on chauffe

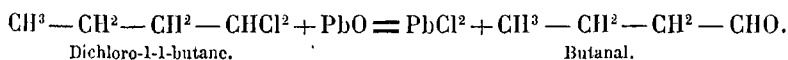
à feu nu. Il n'y a pas intérêt à opérer sur une plus grande quantité de matière car, la masse conduisant mal la chaleur, on serait obligé de chauffer trop haut, ce qui détruirait une partie de la substance¹. On met avec avantage un léger excès de formiate, un cinquième environ en plus de la quantité théorique. On purifie l'aldéhyde obtenu en le combinant au bisulfite de sodium.

La réaction est moins nette que celle qui résulte de l'oxydation des alcools; pour ne signaler qu'une seule classe de produits, disons qu'il se forme des cétones provenant de l'action de la chaleur sur le sel de calcium ou de baryum de l'acide employé, le propanoate de baryum, par exemple, donnant ainsi de la pentanone $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$.

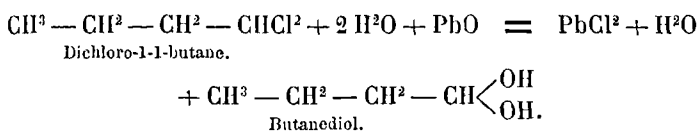
Au point de vue du rendement, l'emploi des sels de baryum paraît avantageux.

On peut remplacer le formiate dans l'opération précédente par un mélange d'oxalate et d'un excès de chaux hydratée; dans ces conditions, l'oxalate (éthanedioate) peut être considéré comme donnant naissance à du méthanoate (formiate) de calcium.

3° Par l'action de l'eau et de l'oxyde de plomb sur les dérivés halogénés $\text{R} - \text{CH}(\text{X})^2$. — Lorsqu'on chauffe à 130°-140°, en tube scellé, ces dérivés halogénés avec de l'eau et de l'oxyde de plomb ou du carbonate de calcium, on obtient l'aldéhyde correspondant au dérivé halogéné employé :

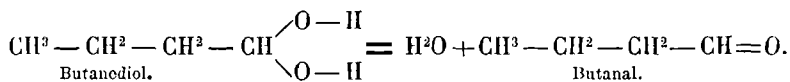


Le mécanisme de la réaction est le suivant : l'eau, se comportant comme agent de saponification, remplace les deux atomes de chlore par deux oxydyles et donne de l'acide chlorhydrique qui est absorbé par l'oxyde de plomb avec formation d'eau et de chlorure de plomb :

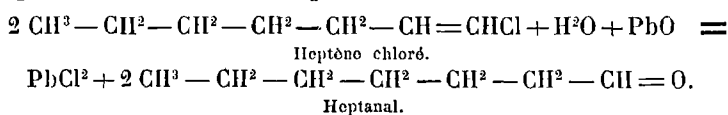


1. Dans l'industrie, en se servant d'un agitateur mécanique, on opère sur de grandes masses, ce qui n'est pas possible dans les laboratoires.

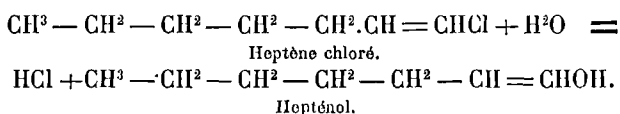
L'hydrate ainsi formé peut perdre une molécule d'eau sans que le carbone cesse d'être quadrivalent, nous savons qu'il n'est pas stable dans ces conditions. Il y a donc élimination d'une molécule d'eau et formation d'une fonction aldéhyde :



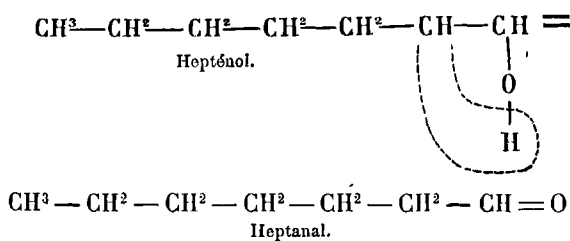
4° *Par la saponification des dérivés éthyléniques halogénés* R.CH=CHX. — Si l'on chauffe dans les mêmes conditions que plus haut les dérivés halogénés des carbures éthyléniques, on obtient l'aldéhyde correspondant au carbure employé; ainsi l'heptène chloré donne l'heptanal :



Le mécanisme de la réaction est le suivant : l'eau saponifie le dérivé halogéné donne de l'acide chlorhydrique qui est absorbé par l'oxyde de plomb et un alcool à fonction éthylénique :

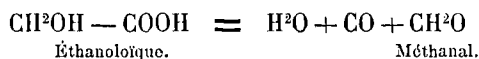


Nous avons ainsi un alcool non saturé, mais le carbone peut, au moyen des éléments mis en présence, donner un corps saturé et rester quadrivalent; la fonction éthylénique va disparaître, l'hydrogène de l'oxyhydryle se fixant sur le carbone voisin qui est alors saturé et le carbone terminal échangeant sa valence libre avec l'oxygène; l'*hepténoI* se transforme ainsi en *heptanal* :

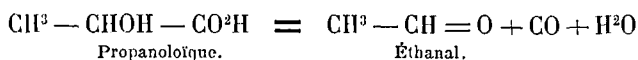


5° *En traitant les acides-alcools en position 1-2 par l'acide sulfurique concentré.* — Il se forme ainsi des aldéhydes renfermant

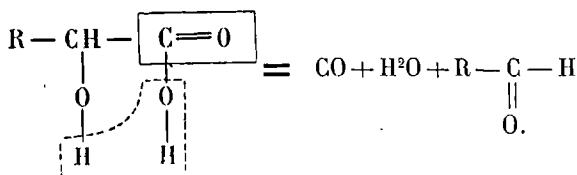
un atome de carbone de moins que l'acide employé. Ainsi l'éthanolique (acide glycolique) chauffé à 130° avec l'acide sulfurique donne du méthanal, de l'oxyde de carbone et de l'eau :



Le propanol-2-ique (acide lactique) donne de même de l'eau, de l'oxyde de carbone et de l'éthanal :



L'oxyhydre du groupement acide s'unit à l'hydrogène du groupement alcool pour donner de l'eau, l'oxyde de carbone se dégage, et le carbone alcoolique ayant de ce fait une valence libre la sature par l'atome d'oxygène, ce qui crée une fonction aldéhyde :



ÉTAT NATUREL. — Les aldéhydes de la série grasse existent en petite quantité dans certaines essences de labiées, il se forme toujours un peu d'éthanal dans la fermentation alcoolique, par oxydation ultérieure de l'alcool formé¹.

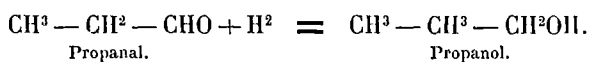
PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Le premier terme est gazeux, l'éthanal bout vers 20°; le point d'ébullition des autres termes s'élève régulièrement. Les aldéhydes ont toujours un point d'ébullition plus bas que celui des alcools correspondants. Les derniers termes sont solides et ne sont plus susceptibles de distiller sans décomposition.

Les deux premiers termes sont solubles dans l'eau en toute proportion, mais la solubilité des homologues va en s'atténuant pour devenir sensiblement nulle pour les aldéhydes en C⁵.

Ce sont des corps d'un grand intérêt théorique à cause de leur grande aptitude à entrer en réaction.

1. Les alcools commerciaux renferment toujours une petite quantité d'aldéhyde due probablement à l'oxydation de l'alcool sous l'influence de l'air, pendant les rectifications.

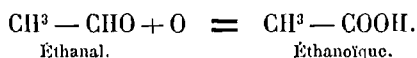
PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — 1^o *Action de l'hydrogène.* — L'hydrogène naissant réagit sur les aldéhydes en liqueur faiblement acide, pour donner naissance à des alcools primaires; ainsi le propanal donne le propanol :



L'oxygène, sous l'influence de l'agent réducteur, rompt sa double liaison et fixe un atome d'hydrogène pour créer l'oxydryle alcoolique; le carbone ayant une valence libre fixe un autre atome d'hydrogène.

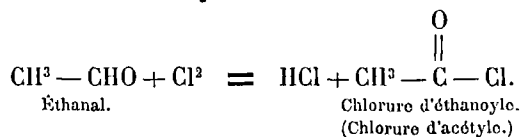
L'agent de réduction qui donne les meilleurs résultats, paraît être l'amalgame de sodium ou le sodium en opérant en liqueur légèrement acétique ou sulfurique; la poudre de zinc et l'acide acétique, qui ont été recommandés pour la préparation de l'heptanol, donnent de moins bons rendements. (Voy. p. 268.)

2^o *Action de l'oxygène.* — L'oxygène agit énergiquement sur les aldéhydes, qu'il soit apporté par les réactifs oxydants (bichromate en solution sulfurique, permanganate) ou qu'il vienne simplement de l'air. Il se forme l'acide correspondant :



Cette avidité pour l'oxygène est telle que les aldéhydes sont des corps réducteurs; ainsi, ils réduisent le tartrate cupropotassique en solution sodique et le nitrate d'argent en liqueur ammoniacale ¹ en passant eux-mêmes à l'état d'acide.

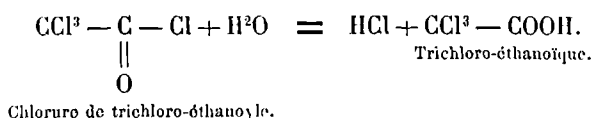
3^o *Action du chlore et du brome.* — Le chlore et le brome réagissent avec énergie sur les aldéhydes : l'hydrogène aldéhydique est d'abord attaqué, puis c'est la chaîne de carbone liée à la fonction aldéhydique; ainsi, l'éthanal donne d'abord avec le chlore le chlorure d'acétyle :



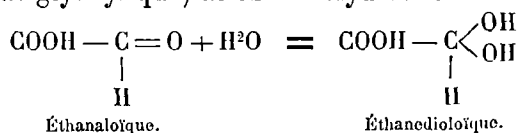
1. Le sel cuivrique est ramené à l'état d'oxyde cuivreux rouge, et le sel argentique à l'état d'argent métallique noir.

Ce chlorure d'éthanoyle est à son tour attaqué et donne successivement du chlorure d'éthanoyle monochloré, bichloré et trichloré $\text{CCl}^3 - \text{CO} - \text{Cl}$, la réaction ne peut pas aller plus loin, tout l'hydrogène étant remplacé par le chlore.

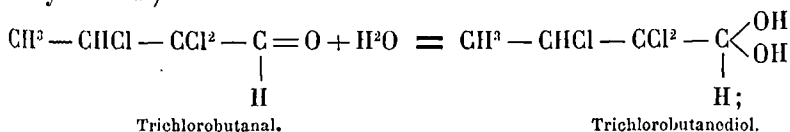
Ces produits, traités par l'eau à froid, ne repassent pas à la fonction aldéhyde mais à la fonction acide; ainsi, le chlorure de trichloroéthanoyle donne le trichloroéthanoïque (acide trichloro-acétique) :



4^o *Action de l'eau.* — Les aldéhydes donnent facilement avec l'eau des hydrates, qui ne sont généralement pas stables. Mais, si le reste de la molécule accompagnant la fonction aldéhyde devient électro-négatif, soit par la création d'un groupement acide, soit par l'introduction d'un certain nombre d'atomes d'éléments halogènes, de chlore par exemple, les hydrates deviennent alors stables et peuvent être isolés, ainsi l'éthanoïque (acide glyoxylique) donne un hydrate nettement défini :



de même le trichlorobutanal se combine à l'eau (hydrate de butylchloral) :



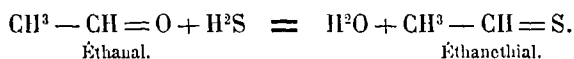
l'oxygène aldéhydique rompt sa double liaison avec le carbone et fixe un atome d'hydrogène pendant que le carbone se combine à l'oxhydryle provenant de la molécule d'eau entrée en réaction.

En règle générale, sous l'influence de la chaleur, ces hydrates perdent de l'eau et reviennent au type aldéhyde, tel est le cas du chloral que nous avons déjà étudié.

Cependant, dans le cas de l'éthanaléique, l'eau d'hydratation aldéhydique existe dans tous les sels formés par la fonction acide voisine.

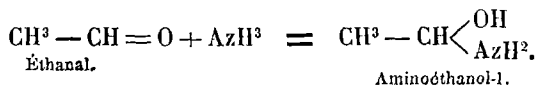
5° *Action de l'hydrogène sulfuré.* — L'hydrogène sulfuré réagit sur les aldéhydes; il se forme de l'eau et l'oxygène est remplacé par du soufre.

Ainsi l'éthanal donne l'éthanethial (aldéhyde sulfuré) :



Inversement, l'eau réagit à l'ébullition ou en tube scellé sur ces aldéhydes sulfurés, pour régénérer de l'aldéhyde ordinaire et de l'hydrogène sulfuré.

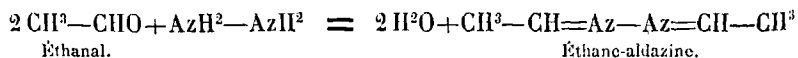
6° *Action de l'ammoniaque.* — L'ammoniaque réagit à froid, en présence de l'éther¹ ou en présence de l'eau, pour donner des combinaisons généralement solides qui peuvent servir à purifier les aldéhydes; ainsi, en présence d'éther ordinaire, l'ammoniaque donne avec l'éthanal l'aldéhydate d'ammoniaque désigné autrefois sous le nom d'hydroxy-éthylidène-amine :



L'ammoniaque fixe sur l'oxygène un atome d'hydrogène, créant ainsi une fonction alcool, et le reste AzH² s'attache au carbone qui a une valence libre.

Ces corps ne sont pas stables : traités par les acides étendus, ils régénèrent l'aldéhyde qu'on isole par distillation.

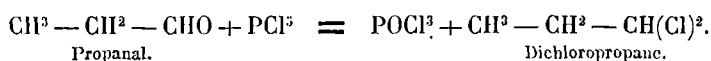
7° *Action de l'hydrazine AzH² — AzH².* — L'hydrazine (diamidogène) réagit facilement sur deux molécules d'aldéhyde pour donner des corps que M. Curtius a désignés sous le nom d'*aldazines*; ainsi l'éthanal donne :



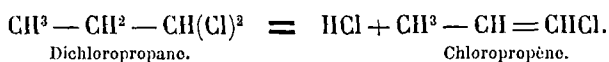
8° *Action du pentachlorure et du pentabromure de phosphore.* — Si l'on fait tomber goutte à goutte un aldéhyde sur l'un de ces corps, il se fait une réaction vive, et l'on obtient de l'oxy-

1. On emploie l'éther quand la combinaison ammoniacale est soluble dans l'eau.

chlorure ou de l'oxybromure de phosphore et un carbure saturé bihalogéné :



On trouve toujours, dans cette réaction, une certaine quantité de carbure éthylénique monohalogéné correspondant qui s'est formé par perte d'une molécule d'hydracide, les composés bihalogénés de ce type n'étant pas très stables :

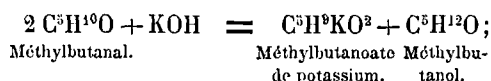


La proportion de carbure éthylénique est d'autant plus considérable que la température de la réaction a été plus élevée.

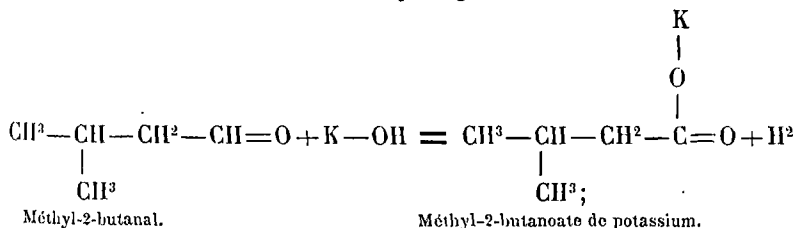
9° *Action de la potasse ou de la soude en solution alcoolique* ¹.

— La potasse en solution alcoolique réagit, à chaud, sur les aldéhydes, en donnant simultanément naissance à l'acide et à l'alcool correspondants.

Ainsi le méthyl-2-butanal donne du méthyl-2-butanoïque et du méthyl-2-butanol :



la potasse se comporte comme agent d'oxydation vis-à-vis de l'aldéhyde et il se forme de l'hydrogène :

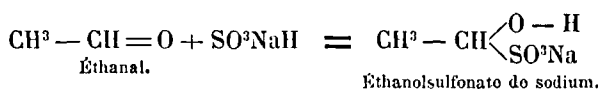


l'hydrogène naissant agit à son tour sur l'aldéhyde pour le transformer en alcool suivant le mécanisme exposé plus haut.

10° *Action des bisulfites alcalins*. — Le bisulfite de sodium donne naissance avec les aldéhydes à des combinaisons faites à

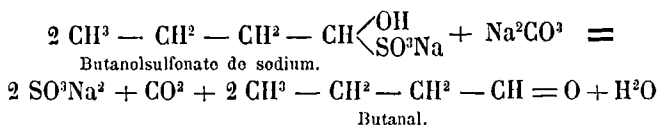
1. Pour l'action de ces réactifs en solution aqueuse, voyez plus loin : Condensations.

pois moléculaires égaux. L'hydrogène acide se fixe sur l'oxygène aldéhydique, et le reste de la molécule minérale s'unit au carbone :



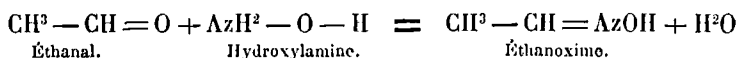
Ces combinaisons se font avec dégagement de chaleur et sont cristallisées; elles régénèrent l'aldéhyde, quand on les traite par les acides étendus, ou par les alcalis, ou même par les carbonates alcalins. Aussi, cette double propriété fait-elle employer ce réactif pour purifier les aldéhydes.

On décompose généralement la combinaison bisulfite, qu'on a exprimée de façon à la rendre sèche, par le carbonate de sodium ou de potassium en solution aqueuse. Il se forme un sulfite neutre, l'acide carbonique se dégage et l'aldéhyde surnage :



On l'entraîne par la vapeur d'eau, on le décante s'il est insoluble dans l'eau, on le sèche sur du chlorure de calcium et on le distille de nouveau.

11° *Action de l'hydroxylamine.* — L'hydroxylamine réagit à chaud, en solution alcoolique, sur les aldéhydes pour donner naissance à des corps désignés sous le nom d'*aldoximes* ou d'*oximes* (V. Meyer) :

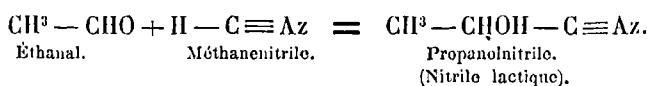


Les deux atomes d'hydrogène de l'hydroxylamine s'emparent de l'atome d'oxygène aldéhydique et le reste bivalent =Az—O—H se fixe sur le carbone.

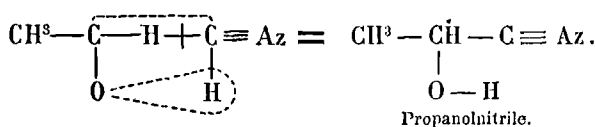
Pour effectuer cette réaction, on dissout un poids connu d'aldéhyde dans l'alcool, on y ajoute un peu plus de chlorhydrate d'hydroxylamine qu'il n'est théoriquement nécessaire, puis de la soude ou du carbonate de soude en quantité cal-

culée pour mettre l'hydroxylamine en liberté et l'on chauffe dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux pendant un temps variable de une à six heures; on distille pour chasser l'alcool et le résidu, repris par l'eau, laisse l'oxime insoluble. On le recueille et on le purifie; on peut effectuer cette réaction en liqueur acétique et mettre l'hydroxylamine du chlorhydrate en liberté par l'acétate de soude.

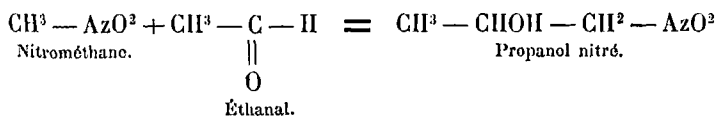
RÉACTIFS ORGANIQUES. — 1° *Action de l'acide cyanhydrique (méthanenitrile)*. — L'acide cyanhydrique pur ou étendu de deux ou trois fois son volume d'eau réagit à froid sur les aldéhydes pour donner des corps à la fois alcool et nitrile :



Le mécanisme de la réaction est le suivant : le méthanenitrile cède son atome d'hydrogène à l'oxygène de la fonction aldéhydrique et crée ainsi une fonction alcool; le carbone aldéhydrique ayant une valence libre fixe le reste $-\text{C} \equiv \text{Az}$ univalent. Il y a union du carbone avec le carbone :

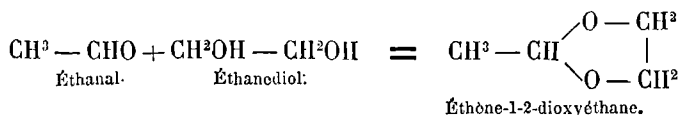


2° *Action des dérivés nitrés des carbures saturés* (L. Henry). — Les dérivés nitrés des carbures saturés réagissent sur les aldéhydes pour donner des alcools nitrés secondaires. Il suffit pour provoquer la combinaison d'ajouter au mélange une trace de carbonate de potassium ou de potasse caustique. La réaction est analogue à celle que nous venons d'étudier. Un atome d'hydrogène provenant de l'atome de carbone portant le groupement AzO^2 , émigre sur l'atome d'oxygène de la fonction aldéhydrique en même temps que les deux restes carbonés s'unissent.

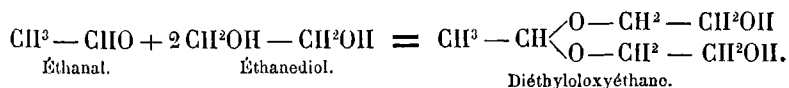


les hydrogènes alcooliques s'éliminent à l'état d'eau avec l'atome d'oxygène aldéhydique.

Cette réaction s'effectue encore avec les corps deux fois alcool : les *glycols*. On peut alors avoir deux sortes de réactions :

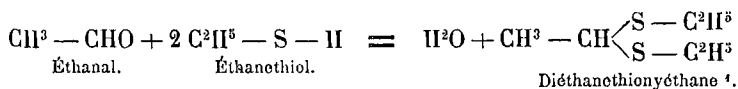


ou

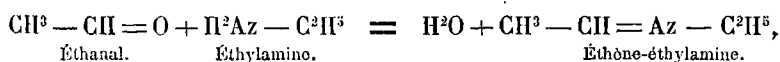


Dans la première réaction, une molécule d'aldéhyde réagit sur les deux fonctions alcool d'une même molécule; dans la deuxième, elle réagit sur les fonctions alcool de deux molécules différentes.

4° *Action des mercaptans* (alcools sulfurés). — L'action des aldéhydes sur les thiols (alcools sulfurés) est exactement la même que sur les alcools ordinaires; il se forme une molécule d'eau et l'on obtient des *acétals sulfurés* que l'on a désignés sous le nom de *mercaptals* :



5° *Action des amines*. — Les amines primaires et les amines secondaires réagissent à froid sur les aldéhydes pour former, par élimination d'eau, des corps sensiblement neutres. Par exemple, l'éthanal donne avec l'éthylamine l'éthène-éthylamine :

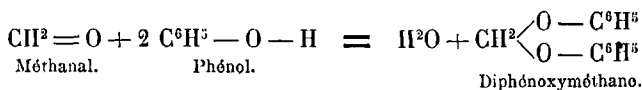


l'oxygène aldéhydique est éliminé à l'état d'eau avec les deux atomes d'hydrogène fixés à l'azote.

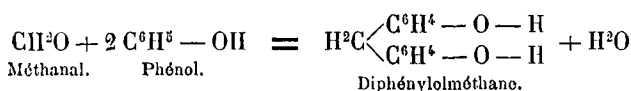
Les bases secondaires donnent naissance à une réaction du

1. Ces noms n'ont pas été déterminés par le Congrès de Genève.

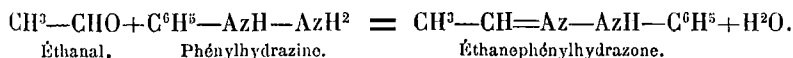
des corps du type acétal, la fonction phénolique entrant en combinaison; ainsi le méthanal donne avec le phénol le diphénoxyméthane :



mais la réaction peut porter aussi sur les atomes d'hydrogène du noyau aromatique; pour cela, il suffit d'opérer en présence d'acide sulfurique; le méthanal donne, dans ce cas, le diphénylométhane (dioxiphénylométhane) :



9° *Action de la phénylhydrazine.* — La phénylhydrazine réagit sur les aldéhydes en éliminant de l'eau et en donnant naissance à des corps désignés sous le nom d'*hydrazones* (Fischer). Ainsi l'éthanal donne l'éthanéphénylhydrazone :



La réaction s'effectue en chauffant l'aldéhyde avec la phénylhydrazine, soit en liqueur alcoolique, soit en liqueur acétique.

Les hydrazones sont des corps à point d'ébullition élevé, qui, sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré et froid, régénèrent, d'une part, le chlorhydrate de phénylhydrazine, et, d'autre part, l'aldéhyde.

Condensations. — Un des points les plus curieux de l'histoire des aldéhydes, indépendamment de leurs réactions multiples, est celui qui se rapporte à leurs condensations intramoléculaires.

Les aldéhydes donnent, en effet, trois sortes de condensations :

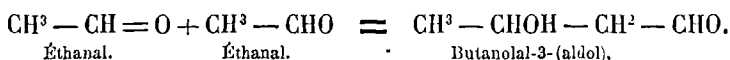
1° Condensation simple avec union par le carbone ou *aldolisation*;

2° Condensation avec déshydratation (*crotonisation*);

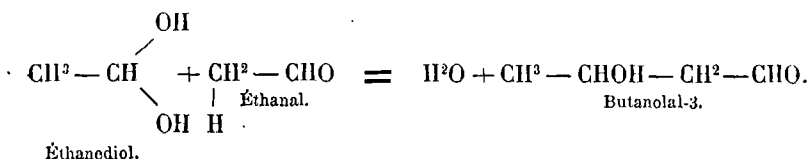
3° Condensation simple avec union par l'oxygène (*polymérisation*).

Passons en revue ces trois sortes de réactions.

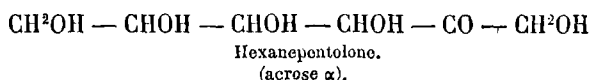
1° *Aldolisation*. — Si l'on met en contact, à froid, les aldéhydes avec de l'acide chlorhydrique, ou encore avec de l'eau de chaux ou de l'eau de baryte, il y a *aldolisation*. L'atome d'hydrogène d'une des fonctions carbure émigre sur l'atome d'oxygène d'une fonction aldéhydique, et l'on obtient un corps à fonction alcool et aldéhyde :



On peut, comme l'a fait Wurtz, considérer que l'hydrate d'aldéhyde entre en jeu, et alors le phénomène revient à une simple déshydratation :

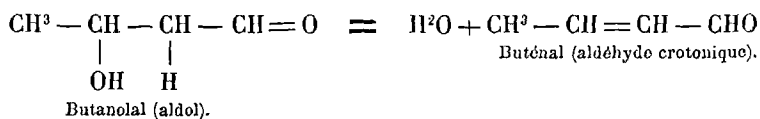


La condensation du méthanal sous l'influence de l'eau de baryte donne directement naissance à l'acrose α qui n'est autre que le racémique du lévulose



2° *Crotonisation*. — Si l'on opère la condensation à chaud, en chauffant longtemps par exemple l'aldéhyde avec un peu de chlorure de zinc, il y a formation d'un aldéhyde à fonction éthylénique.

La réaction se passe en deux phases : dans la première, il se forme, comme tout à l'heure, de l'aldol ; dans la seconde, il y a déshydratation, l'oxhydryle alcoolique emprunte au carbone voisin un atome d'hydrogène et donne naissance à une fonction éthylénique :

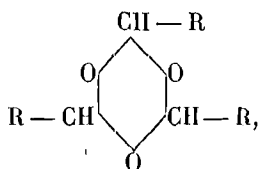


3° *Polymérisation*. — Les aldéhydes conservés avec des traces d'impureté (acide chlorhydrique, chlorure de zinc) donnent

naissance à des *trimères*, c'est-à-dire à des corps renfermant dans leur molécule trois molécules d'aldéhyde.

Ainsi le méthanal CH^2O donne le corps désigné sous le nom de trioxyméthylène $(\text{CH}^2\text{O})^3$,¹.

L'union de ces molécules s'est faite par l'oxygène; en effet, sous l'influence de la distillation seule, les polymères reviennent partiellement à la forme primitive de l'aldéhyde; si l'union s'était faite par le carbone, elle serait indestructible. On peut, du reste, démontrer qu'il n'y a pas eu union par le carbone, car, si l'on chauffe ces corps avec de l'acide iodhydrique, on obtient le carbure correspondant à l'aldéhyde primitif; il ne reste plus, dès lors, qu'une seule formule pour exprimer la constitution de ces polymères dans lesquels la fonction aldéhydrique a disparu momentanément; en voici le schéma :



La réunion des molécules se fait par les atomes d'oxygène. La forme hexagonale n'a rien à faire avec la constitution de la molécule : on l'a prise pour la commodité de l'exposition.

RÉACTIFS DES ALDÉHYDES. — On caractérise les aldéhydes :

1° *Par leurs combinaisons bisulfiteuses*;

2° *Par leurs propriétés réductrices* (liqueur de Fehling, nitrate d'argent ammoniacal);

3° *Par la recoloration de la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux* (Schmidt).

Pour préparer ce réactif, on prend de la fuchsine aussi pure que possible, on en fait une solution aqueuse à 1 p. 500, et on y fait passer, bulle à bulle, du gaz sulfureux jusqu'à décoloration presque complète. Il y a intérêt à ne pas mettre un grand excès d'acide sulfureux. 3 centimètres cubes de ce réactif donnent avec une seule goutte d'aldéhyde une coloration rouge

1. Dans le cas du méthanal, la forme stable à froid est la forme polymère trioxyméthylène.

égale en teinte à celle de la solution de fuchsine primitive non décolorée.

4° *Par la réaction avec l'acide γ . diazo-benzènesulfonique.* — On prépare un peu d'acide benzènediazosulfonique en solution à 1 p. 60 en diazotant la phénylamineparasulfonée

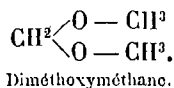


par l'azotite de sodium en liqueur sulfurique, on ajoute ensuite l'aldéhyde mélangé à une solution alcaline étendue et un peu d'amalgame de sodium qui active la réaction. Au bout de dix à vingt minutes, il se produit une coloration violette (Penzoldt et Fischer)¹.



Syn. : Aldéhyde formique, aldéhyde méthylique, formol.

Le méthanal s'obtient dans la plupart des oxydations de l'alcool méthylique; mais, ainsi formé, il se combine le plus souvent avec l'alcool méthylique qui se trouve en excès pour donner le méthylal :



La distillation du formiate de calcium en donne également une certaine quantité. C'était jusqu'à ces derniers temps un corps rare. M. Trillat a réussi à l'obtenir en grandes quantités en faisant passer un mélange de vapeur de méthanol et d'air sur du coke chauffé au rouge sombre. On règle l'arrivée de l'air de façon à produire l'oxydation voulue.

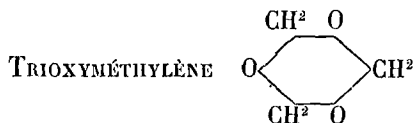
C'est un liquide bouillant à -21° , d'une odeur pénétrante, irritant les yeux et les muqueuses. Il est instable à l'état pur et se transforme en trioxyméthylène.

Le méthanal possède, à poids égal, un pouvoir antiseptique supérieur à celui du sublimé, une solution au 50 000^e stérilise un bouillonensemencé avec le *bacillus anthracis*.

Le méthanal jouit de la propriété de décolorer certaines ma-

1. Les aldéhydes qui se décomposent sous l'influence des alcalis, comme le chloral par exemple, ne donnent naturellement pas la réaction.

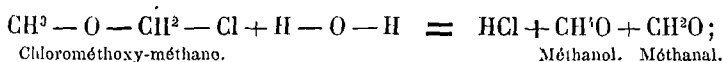
tières organiques; c'est ainsi que le vin rouge est rapidement décoloré à chaud et lentement à froid, quand on le met en présence de cet aldéhyde. Cet aldéhyde sert encore à préparer certaines matières colorantes qui font partie de la série cyclique.



Syn. : Triméthanal.

Ce trioxyméthylène se forme par la condensation du méthanal sous l'influence de traces de divers réactifs.

On l'obtient par la polymérisation du méthanal préparé au moyen de l'acide sulfurique et de l'éthanolique (acide glycolique). Il se forme encore, par l'action de l'eau ou d'un alcali faible sur l'oxyde de méthyle monochloré :



le méthanal ainsi formé se condense.

Le triméthanal est un corps solide, cristallisant mal et fondant à 152°, mais se sublimant déjà à 100°. Sous l'influence de la chaleur, il se transforme en méthanal; aussi sa densité de vapeur montre-t-elle qu'il est constitué par une molécule simple CH³O. Le contact prolongé avec un lait de chaux le transforme en un sucre, le *formose*, dont la constitution n'est pas encore établie.

Chauffé dans un tube scellé à 115° avec une trace d'acide sulfurique, le trioxyméthylène donne naissance à un isomère qui cristallise en aiguilles fusibles à 60°-61° : on l'a nommé *α trioxyméthylène*.



Syn. : Aldéhyde acétique, aldéhyde vinique, aldéhyde éthylique, aldéhyde ordinaire.

C'est Scheele qui, le premier, l'isola et c'est Liebig qui en établit la composition.

On l'obtient par l'oxydation de l'alcool au moyen du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, ou du bichromate de

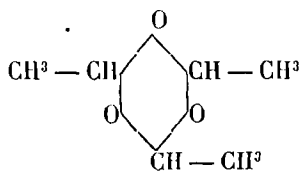
potassium et de l'acide sulfurique; l'oxydation de l'alcool à l'air, soit sous l'influence du noir de platine, soit par le passage à travers du charbon aéré, en fournit également.

C'est généralement un résidu fourni par l'industrie de l'alcool. On le prépare néanmoins en oxydant l'alcool au moyen du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique. L'aldéhyde, plus volatil, passe à la distillation : on le reçoit dans une solution étherée de gaz ammoniac auquel il se combine. Les cristaux séparés de l'éther et essorés sont dissous dans l'eau et traités par un acide étendu. On chauffe doucement; l'aldéhyde, qui bout à $+21^{\circ}$, distille; on le dessèche en faisant passer sa vapeur à travers un tube rempli de chlorure de calcium, et on le condense enfin dans un flacon entouré de glace.

L'aldéhyde est un liquide mobile doux, d'une odeur spéciale; il bout vers 21° ; il est soluble dans l'eau en toutes proportions.

Le chlore, en réagissant sur l'éthanal parfaitement sec, donne naissance d'abord au chlorure d'acétyle $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} - \text{CO} \rightarrow \text{Cl}$.

Paraldéhyde $(\text{C}_2\text{H}_3 - \text{CHO})^2$. — L'éthanal se condense très facilement sous l'influence d'une petite quantité de réactifs très divers. Ainsi, l'acide sulfureux, l'acide chlorhydrique, le chlorure de calcium, le chlorure de zinc le transforment en paraldéhyde dont on peut représenter la constitution par le schéma suivant :



Le paraldéhyde est un liquide mobile, bouillant à 124° , et possédant l'odeur de l'éthanal; il est soluble dans huit à neuf fois son volume d'eau; distillé, il retourne partiellement au type éthanal; en présence d'acide sulfurique, la transformation est complète.

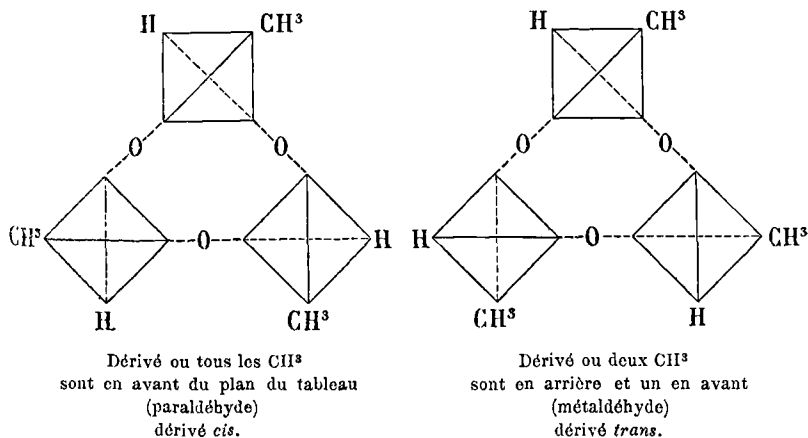
Il est employé comme hypnotique à la dose de 2 à 3 grammes.

Métaldéhyde ($\text{CH}^3 - \text{CHO}$)³. — Il existe un isomère du paraldéhyde; on l'obtient en traitant dans un mélange réfrigérant l'éthanal par quelques bulles d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfureux. Le métaldéhyde, au bout de deux ou trois heures, s'est déposé à l'état cristallisé; on le recueille. La partie non transformée est chauffée avec de l'acide sulfurique qui régénère l'éthanal avec lequel on recommence l'opération.

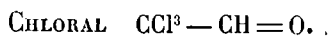
Le métaldéhyde cristallise en aiguilles ou en prismes quadratiques qui se subliment sans fondre entre 112° et 115° .

Il n'est pas soluble dans l'eau.

M. Friedel considère le méta et le paraldéhyde comme des isomères stéréochimiques: l'un serait un dérivé *cis*, l'autre serait un dérivé *cis-trans*; les formules ci-dessous rendent compte de cette isomérisie



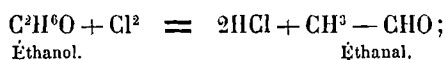
La transformation spontanée du métaldéhyde en paraldéhyde, la grandeur moléculaire qui est identique, et la possibilité de deux isomères stéréochimiques justifient cette façon de voir.



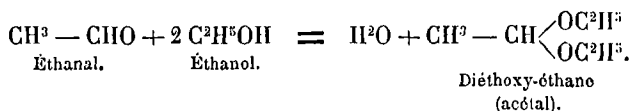
Syn. : Aldéhyde trichloré, trichloréthanal.

Le chloral s'obtient par l'action du chlore sur l'éthanol; la théorie de la formation du chloral est probablement la suivante: dans une première phase, le chlore agit sur l'alcool en

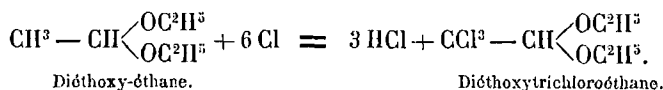
donnant naissance à de l'éthanal (aldéhyde ordinaire) et à de l'acide chlorhydrique :



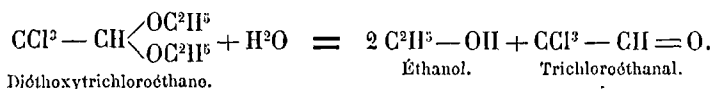
dans une seconde phase, l'aldéhyde réagit sur l'excès d'alcool, et, en présence de l'acide chlorhydrique, donne naissance à un acétal éthylique :



Cet acétal, à son tour, se chlorure et donne naissance à un acétal trichloré :



Enfin, l'acide chlorhydrique, en présence de l'eau formée dans la réaction, le décompose en fournissant du chloral et en régénérant de l'alcool qui subit de nouveau la série des réactions que nous venons d'indiquer :

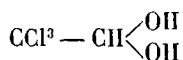


On a parfois supposé que le chlore réagissait sur l'aldéhyde pour donner de l'aldéhyde trichloré, mais on sait que dans cette réaction il se forme surtout du chlorure d'acétyle $\text{CH}^3 - \text{CO}-\text{Cl}$ décomposable par l'eau en acides acétique et chlorhydrique et incapable, par conséquent, de donner du chloral.

Préparation. — Pour préparer le chloral, on fait passer un courant de chlore sec dans l'alcool absolu et froid (l'industrie emploie de l'alcool de 95° à 98°); puis, à mesure que l'absorption du chlore se ralentit, on élève de plus en plus la température de façon à atteindre finalement la température d'ébullition du mélange. L'alcool est contenu dans des récipients de verre réunis à une série d'appareils qui permettent le retour des

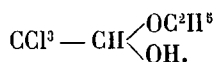
vapeurs condensées. Quand l'opération est terminée, on distille le produit de la réaction sur de l'acide sulfurique concentré : le chloral anhydre passe à la distillation et on le rectifie sur un peu de carbonate de calcium.

Propriétés physiques. — Le chloral anhydre est un liquide de densité 1,54 à 7°, bouillant à 97°,7. Il est très facilement soluble dans l'eau et donne avec celle-ci, lorsqu'elle est employée en quantité déterminée, un hydrate solide :



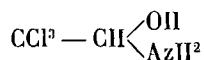
qui est seul utilisé en thérapeutique.

L'alcool le dissout également et donne, lorsqu'il est employé en proportion ménagée, un *alcoolate de chloral* :

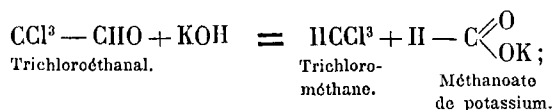


Le chloral possède, par sa fonction aldéhydique, les réactions des aldéhydes; mais il doit à l'atome de carbone trichloré voisin de la fonction aldéhyde des propriétés particulières entre autres celle de donner un hydrate stable.

Ainsi, le chloral se combine au gaz ammoniac pour donner le chloralammoniaque :

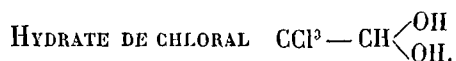


comparable à l'aldéhydate d'ammoniaque; il se combine de même au bisulfite de soude, à l'acide cyanhydrique; l'action des alcalis en solution aqueuse et à froid le dédouble en acide formique (méthanoïque) et en chloroforme (CHCl^3) :



la molécule se scinde à l'endroit de la liaison des atomes de carbone, le groupe CCl^3 univalent prend l'atome d'hydrogène apporté par la potasse, donne ainsi du chloroforme, et le grou-

pement ClHO fixe le reste KO univalent en donnant du formiate de potassium.

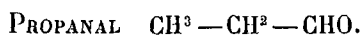


Syn. : Chloral hydraté.

Le chloral anhydre se combine à l'eau avec dégagement de chaleur; si l'on met en présence les deux corps en proportions moléculaires, il y a échauffement du mélange qui, par refroidissement, ne tarde pas à cristalliser.

Les cristaux d'hydrate de chloral sont monocliniques et fondent à 57°. Chauffé, cet hydrate distille vers 100°; mais à l'état de dissociation complète; distillé sur de l'acide sulfurique, il régénère le chloral anhydre.

Métachloral. — Lorsqu'on laisse le chloral anhydre en présence d'un certain nombre d'agents de condensation et en particulier, en présence de l'acide sulfurique, on obtient une masse solide formée par un polymère du choral, le métachloral. Ce polymère, qui est vraisemblablement un trimère, se transforme en chloral par la distillation; aussi a-t-on proposé, comme moyen de purification du chloral, de le transformer en métachloral, de purifier ce dernier par cristallisation dans un liquide approprié, et enfin de régénérer le chloral par distillation.



Syn. : Aldéhyde propylique, aldéhyde propionique.

On obtient cet aldéhyde par oxydation du propanol (alcool propylique normal) au moyen du mélange chromique. Il bout à 48°,8 et a pour densité 0,832 à 0°. Comme l'éthanal, cet aldéhyde donne naissance à deux produits de polymérisation de formule triple : le paraldéhyde propionique (parapropanal) liquide et bouillant à 169°-170° et le métaldéhyde propionique (métapropanal) cristallisé et fondant à 180°.

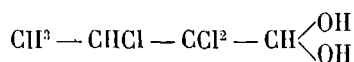
Butanals.

Syn. : Aldéhyde butylique normal.

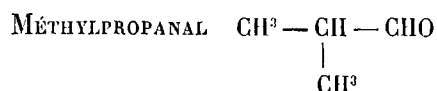
Obtenu par la distillation d'un mélange de butanoate (butyrate) et de méthanoate (formiate) de calcium, bout à 73°-74°.

On a tenté d'introduire dans la thérapeutique son dérivé trichloré $\text{CH}^3 - \text{CHCl} - \text{CCl}^2 - \text{CHO}$, que l'on a désigné sous le nom de *butylchloral*.

Son hydrate



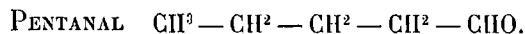
fond à 78°. Il possède des propriétés hypnotiques analogues à celles du chloral.



Syn. : Aldéhyde isobutylique, aldéhyde isobutyrique.

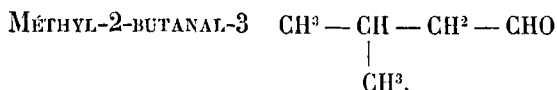
On le prépare en oxydant par le mélange chromique l'alcool isobutylique (méthyl-2-propanol), qui est un résidu de la fabrication de l'alcool ordinaire.

Ce corps bout à 63°-64°, sa densité à 0° est de 0,8618; il donne naissance, comme son isomère, à des produits de condensation.

Pentanals.

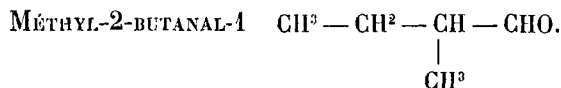
Syn. : Aldéhyde valérique normal, aldéhyde amylique normal.

Bout à 103°,4.

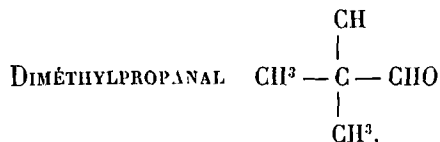


Syn. : Aldéhyde isovalérique, aldéhyde valérique ordinaire.

Ce corps bout à 92°,5.



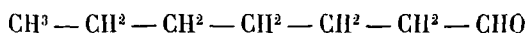
Bout de 90° à 92°.



Syn. : Aldéhyde triméthyléthylque.

Bout à 64°-73° et fond à 3°.

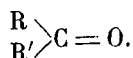
En passant, il est bon de signaler l'aldéhyde œnanthylique que l'on obtient dans la distillation sèche de l'huile de ricin et qui n'est autre chose que l'*heptanal* :



Cet aldéhyde bout à 151° sous la pression ordinaire.

ACÉTONES

Les acétones possèdent le groupement fonctionnel :



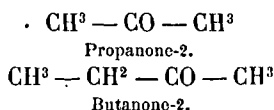
Leur nom vient de ce que le premier de ces corps a été obtenu en partant d'un dérivé de l'acide acétique, l'acétate de calcium (*acetum* voulant dire vinaigre en latin).

On les désigne en nouvelle nomenclature sous le nom générique de *cétones*.

Nomenclature. — On a donné jusqu'ici aux cétones le nom du radical de l'acide qui a servi à les préparer, suivi du suffixe *one*. Ainsi, l'acétone $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^3$ proprement dite peut être obtenue en partant d'un sel de l'acide acétique; de même, la propione $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$ en partant d'un sel de l'acide propionique.

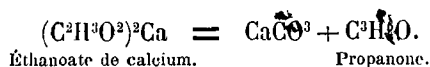
Mais cette façon de dénommer les cétones ne permet de qualifier que celles qui sont symétriques et qui ont un nombre impair d'atomes de carbone; aussi a-t-on postérieurement désigné le groupement $=\text{CO}$ bivalent sous le nom de carbonyle ou de cétone, et on énonçait successivement chacun des restes de carbures univalents soudés au groupement cétonique; dès lors

le corps $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^3$ s'appelait diméthylcarbonyle ou diméthylcétone, le corps $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CH}^3$ se nommait méthyléthylcarbonyle ou éthylméthylcétone, on pouvait ainsi nommer les cétones dissymétriques; la nouvelle nomenclature ne considère que le carbure fondamental qu'elle nomme d'après les règles que nous avons exposées et qu'elle fait suivre du suffixe *one*; la place de la fonction cétonique est indiquée par un chiffre; nous avons pour les corps cités plus haut les noms suivants :

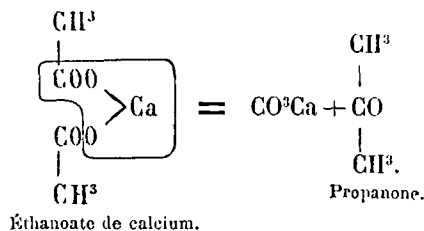


Préparations. — 1° *Au moyen des sels de calcium des acides organiques.* — La méthode la plus ancienne de préparation des cétones consiste à distiller le sel résultant de la combinaison d'un acide monobasique avec un métal bivalent; à l'origine, on avait indiqué les sels de calcium, mais ceux de baryum donnent généralement de meilleurs résultats.

Le procédé est tout à fait comparable à celui qui sert à obtenir les aldéhydes (Piria); mais, tandis que le formiate n'apporte dans la réaction qu'un atome d'hydrogène, ici, la seconde molécule apporte un reste de carbure :

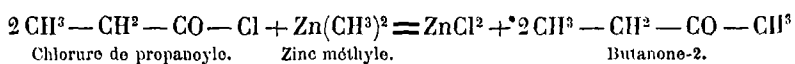


Le mécanisme de la réaction est le suivant: L'un des restes d'une molécule acide perd son groupement CO^2 , l'autre perd un atome d'oxygène. Il se forme ainsi, avec le métal bivalent, une molécule de carbonate, et les deux restes univalents s'unissent pour donner une cétone :



Nous comprenons ici la nécessité de l'emploi d'un métal bivalent; c'est lui, en effet, qui unit les deux molécules acides nécessaires à la formation de la cétone; un métal univalent ne remplirait pas le but; nous avons vu, en effet, que les acétates alcalins donnent naissance au formène, tandis qu'au contraire, les acétates terreux fournissent de l'acétone (propanone). Dans les laboratoires, il convient, pour cette préparation, d'opérer sur de petites quantités, ce qui permet de bien répartir la chaleur; on emploie des cornues de verre vert et on opère à une température aussi basse que possible. Malgré cela, le produit obtenu est toujours souillé de carbures, et il est nécessaire de purifier la cétone soit par combinaison avec le bisulfite de sodium, soit par tout autre moyen.

2° *Au moyen des chlorures d'acides et des dérivés organométalliques du zinc.* — On prépare les cétones par une méthode tout à fait générale, qui donne du premier coup des produits purs. Elle a l'inconvénient d'exiger l'emploi des composés organo-métalliques du zinc souvent difficiles à préparer, toujours délicats à manier, à cause de leur facile inflammabilité. Cette méthode consiste à faire réagir les dérivés organo-métalliques du zinc, sur les chlorures d'acides. Il se forme du chlorure de zinc, et le chlore est remplacé, dans le résidu de l'acide, par un reste de carbure, ce qui donne une cétone. Ainsi, le chlorure de propanoyle (propionyle) donne avec le zinc-méthyle la butanone-2 (méthyléthyl-cétone) :

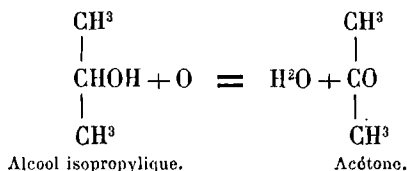


Lorsque la réaction est trop énergique, on opère au sein de l'éther anhydre et l'on chasse celui-ci par distillation, après avoir traité par l'eau le produit total de la réaction pour détruire l'excès de zinc-méthyle et dissoudre le chlorure de zinc.

Remarquons que cette méthode consiste à remplacer l'atome d'hydrogène aldéhydique par un reste de carbure. Nous savons en effet que, lorsqu'on traite un aldéhyde par le chlore sec, on obtient d'abord un chlorure d'acide.

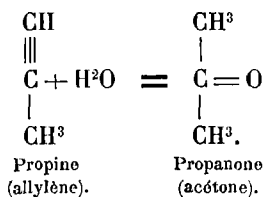
3° *Par oxydation des alcools secondaires.* — On peut oxyder,

au moyen du mélange chromique, les alcools secondaires. On crée, dans ce cas, une fonction cétone là où existait la fonction alcool; ainsi, le propanol-2 (alcool isopropylique) donne la propanone-2 (acétone ordinaire) :

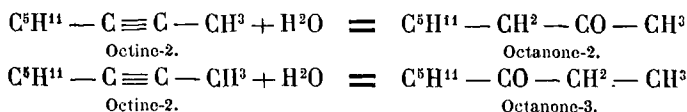


Ce mode de formation n'est pas fréquemment utilisé, le nombre des alcools secondaires formés directement ou existant dans la nature étant très restreint.

4° *Par hydratation des carbures acétyléniques.* — On obtient les cétones pures en hydratant les carbures acétyléniques vrais au moyen de l'acide sulfurique ou d'un sel mercurique; il se forme, dans ce cas, des cétones ayant toujours un résidu méthyle; ainsi, le propine (allylène) donne naissance à la propanone-2.



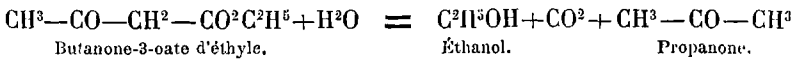
Les carbures acétyléniques substitués donnent simultanément naissance à deux cétones. Ainsi, l'octine-2 donne l'octanone-2 et l'octanone-3 :



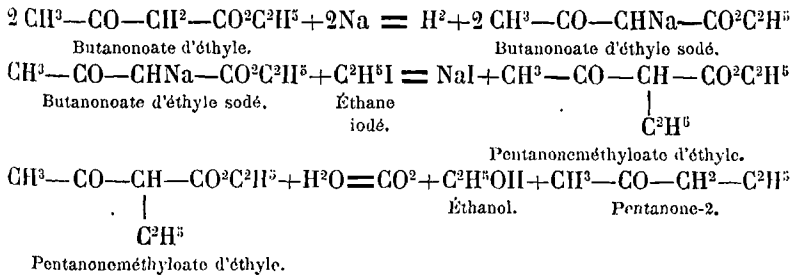
Les carbures alléniques donnent également naissance par hydratation à des cétones. On peut employer comme agent d'hydratation l'acide acétique ou même l'eau seulement (*voy. Carbures acétyléniques*).

5° *Au moyen des chlorures d'acides et du perchlorure de fer.* — Les chlorures d'acides réagissent sur eux-mêmes, en présence du

toacétate d'éthyle), chauffé avec de l'acide sulfurique étendu, donne la propanone :

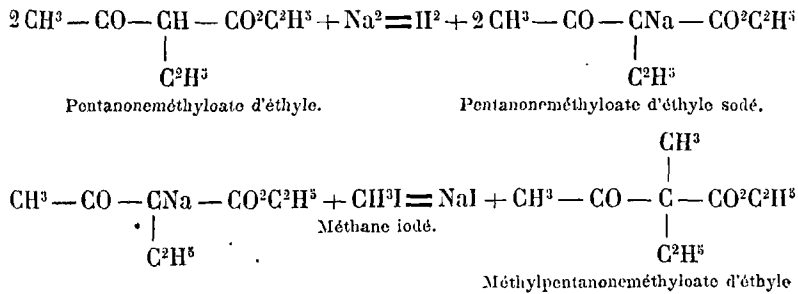


Ce procédé est précieux, car ces éthers- β cétoniques possèdent la propriété de donner, sous l'influence du sodium en solution alcoolique, des dérivés sodés. Or ceux-ci, traités par les dérivés halogénés des carbures (de préférence les dérivés iodés), échangent leur sodium contre un reste de carbure, de sorte que l'on peut préparer ainsi à volonté toute une série de cétones; voici les équations des réactions qui leur donnent naissance :

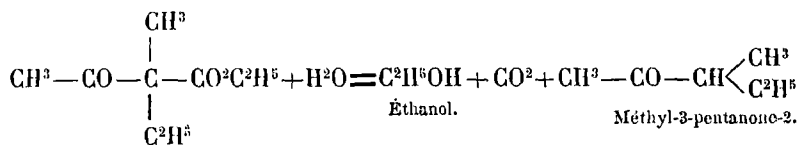


On conçoit qu'on puisse employer les divers iodures alcooliques; du reste, le dérivé halogéné réagissant sur le dérivé sodé de l'éther à fonction cétonique [donne un corps qui peut à son tour se combiner au sodium et le dérivé sodé ainsi formé, par une réaction semblable donnera un éther cétonique bisubstitué.

Ainsi, le pentanoneméthylate d'éthyle donnera, avec le sodium et le méthane iodé, la série des réactions suivantes :



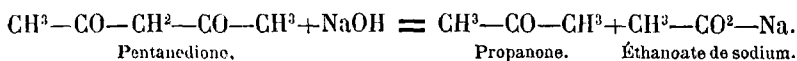
Enfin cet éther, saponifié, donnera naissance à un acide cétonique instable qui par perte de CO^2 produira une cétone :



Méthylpentanonométhyloate d'éthyle.

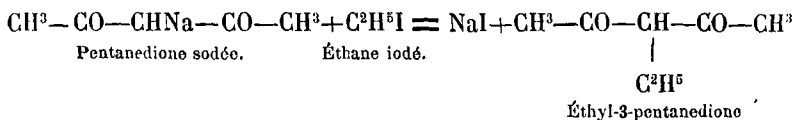
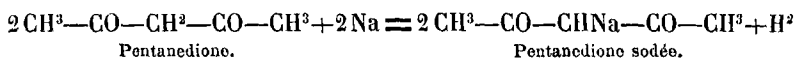
On conçoit la très grande généralité de ce procédé.

7° *Au moyen des β -dicétones.* — Enfin, les β -dicétones¹ subissent de même, sous l'influence des alcalis, un dédoublement qui donne simultanément naissance à une molécule de cétone et à une molécule d'acide (A. Combes); ainsi, la pentanedione (acétylacétone), chauffée avec de la soude en solution concentrée, donne naissance à de la propanone (acétone) et à de l'éthanoate de sodium (acétate) :

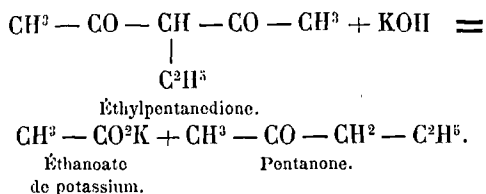


La dicétone se rompt à l'endroit d'une fonction cétonique, le reste $\text{CH}^3 - \text{CO} -$, ainsi séparé, fixe $\text{Na} - \text{O} -$ en donnant de l'éthanoate de sodium, et l'atome d'hydrogène de la molécule alcaline sature la valence libre du reste $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^2$.

Ce n'est là qu'un cas particulier; en effet, ces dicétones possèdent, comme les éthers- β cétoniques, la propriété de donner naissance en solution alcoolique, sous l'influence de l'éthylate de sodium, à des dérivés sodés qui peuvent réagir sur les dérivés halogénés des carbures. On obtient ainsi toute la série des homologues mono et bisubstitués de la pentanedione. Chacun de ces dérivés se scindera à son tour sous l'influence des alcalis en une molécule d'une cétone et en éthanoate de sodium :



1. On désigne sous le nom de β dicétones, les cétones dont les deux fonctions cétoniques sont séparées par un atome de carbone; elles contiennent le groupement $\text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CO}$.

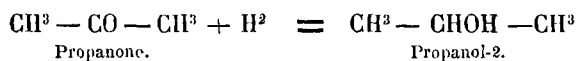


État naturel. — La plupart des cétones sont des produits artificiels; cependant, l'essence de rue (*ruta graveolens*) renferme l'undécanone-2 $\text{CH}^3\text{-CO-C}^9\text{H}^{19}$ et les feuilles de coca (*erythroxylon coca*) contiennent, d'après M. Hesse, la β cérotinone $\text{C}^{29}\text{H}^{56}\text{O}$.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Les cétones sont des corps généralement liquides; cependant, à partir des termes en C^{10} , elles commencent à être solides; elles ont une odeur aromatique, le plus souvent agréable. Elles possèdent un point d'ébullition légèrement supérieur à celui des aldéhydes, mais toujours inférieur à celui des alcools correspondants.

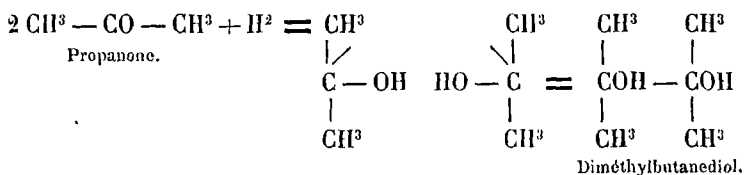
Les premiers termes sont solubles dans l'eau, mais leur solubilité décroît rapidement avec leur teneur en carbone; elles sont miscibles avec la plupart des liquides organiques: alcool, éther, chloroforme, etc.; elles sont toutes plus légères que l'eau; les cétones possèdent la plupart des réactions des aldéhydes; nous allons rappeler rapidement les caractères communs à ces deux classes de corps et nous montrerons ensuite quels sont leurs caractères différentiels.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — 1° *Action de l'hydrogène naissant.* — l'hydrogène naissant transforme les cétones en alcools secondaires (Friedel). Ainsi, la propanone donne le propanol-2 :

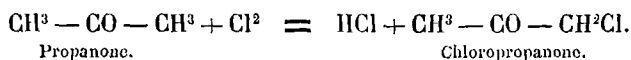


L'agent d'hydrogénation que l'on emploie généralement est le sodium ou l'amalgame de sodium en présence de l'eau; indépendamment de l'alcool secondaire, il se forme toujours, avec chaque cétone, une certaine quantité d'un corps deux fois alcool tertiaire que l'on a désigné sous le nom de *pinacone*; ainsi, l'acétone ordinaire (propanone) donne naissance à la pinacone proprement dite. La réaction se fait de la façon sui-

vante : une molécule d'hydrogène réagit sur deux molécules d'acétone ; et se fixe sur les deux atomes d'oxygène cétoniques en donnant naissance à deux fonctions alcooliques ; les deux résidus univalents s'unissent alors en saturant leur valence libre :

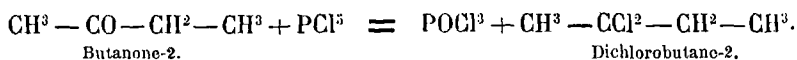


2^o *Action des éléments halogènes.* — Les halogènes, chlore et brome, agissent sur les cétones en donnant très facilement des dérivés de substitution ; on peut obtenir, par action directe, des dérivés mono, bi, tri ou polyhalogénés ; ainsi, en faisant réagir le chlore sec sur l'acétone (propanone), on peut obtenir successivement un dérivé mono, di, tri, tétra, penta, hexachloré, en opérant dans ce dernier cas en présence de la lumière solaire :



La substitution une fois commencée se continue sur l'atome de carbone déjà halogéné ; ainsi, la trichlorocétone, obtenue par action directe du chlore, a pour formule $\text{CCl}^3 - \text{CO} - \text{CH}^3$.

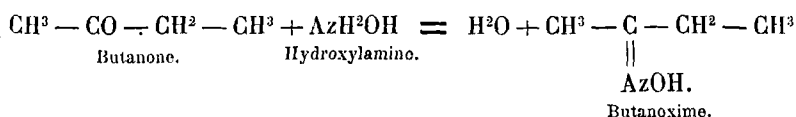
3^o *Action des dérivés halogénés du phosphore.* — Les dérivés halogénés du phosphore, chlorure et bromure, réagissent à froid sur les cétones, en remplaçant l'oxygène cétonique par deux atomes d'élément halogène et en donnant naissance à un dérivé bihalogéné d'un carbure saturé : la butanone-2 donne ainsi avec le perchlorure de phosphore le butane dichloré-2 :



Dans cette réaction, il se forme toujours, surtout lorsqu'elle est conduite rapidement, une certaine quantité du dérivé éthylénique correspondant ; ainsi, l'on obtient, dans le cas particulier, le butène chloré-2 formé par départ d'acide chlorhydrique :

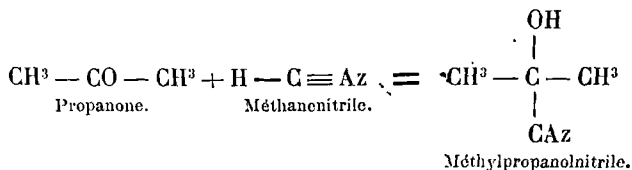


1° *Action de l'hydroxylamine*. — L'hydroxylamine réagit sur les cétones de la même façon que sur les aldéhydes, en donnant naissance à des corps désignés sous le nom d'*acétoximes*; la butanone-2 engendre dans cette réaction la butanoxime-2 :

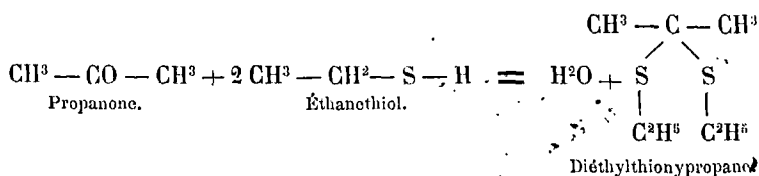


Le procédé de préparation est le même que celui des aldoximes.

RÉACTIFS ORGANIQUES. — 1° *Acide cyanhydrique*. — L'acide cyanhydrique réagit sur les cétones de la même manière que sur les aldéhydes; toutefois, avec les premières, on obtient un corps à la fois alcool tertiaire et nitrile, tandis que les aldéhydes donnent un corps à la fois alcool secondaire et nitrile; la propanone donne le méthyl-2-propanol-2-nitrile :

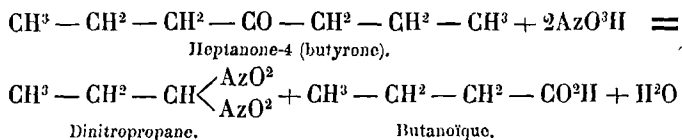


2° *Action des mercaptans*. — Les alcools réagissent sur les aldéhydes pour donner des acétals, mais ils ne se combinent en aucune façon avec les cétones; au contraire, les alcools sulfurés (mercaptans) s'unissent facilement aux cétones en présence des agents de déshydratation pour donner naissance à des acétals sulfurés que l'on a désignés sous le nom de *mercaptols*; ainsi, la propanone donne en présence de l'éthanethiol et de l'acide chlorhydrique naissance à un mercaptol



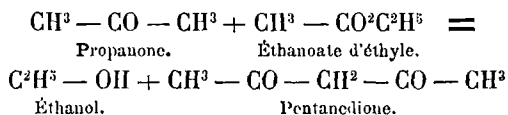
3° *Action de la phénylhydrazine*. — La phénylhydrazine réagit sur les cétones de la même façon que sur les aldéhydes; on

saturés, qui possèdent la propriété de donner avec la potasse des sels bien cristallisés, peu solubles et jaunes (réaction de Chancel) :



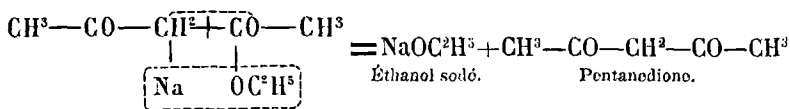
3^o *Action des éthers-sels en présence du sodium.* — Les cétones méthylées réagissent sur les éthers des acides organiques en présence du sodium dissous dans l'alcool absolu, pour donner naissance à des corps cétoniques.

Ainsi la propanone réagit sur l'éthanoate d'éthyle pour donner la pentanedione :

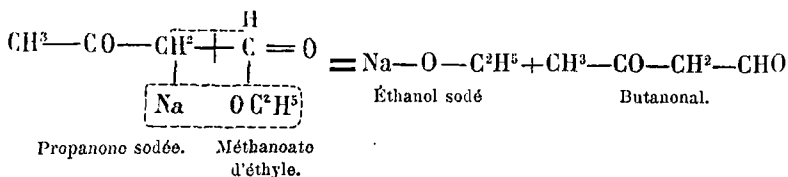


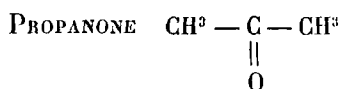
Le mécanisme de la réaction est le suivant :

Le sodium forme avec la cétone un dérivé sodé et s'élimine avec l'oxéthyle de la molécule éther, pour donner naissance à de l'éthylate de sodium ; les deux restes de molécule univalents s'unissent (Claisen) :



Si l'on emploie le méthanoate d'éthyle (formiate), on obtient un corps à la fois cétone et aldéhyde :



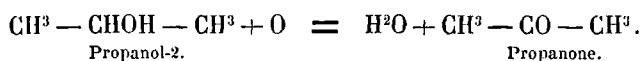


Syn. : Acétone, acétone ordinaire, diméthylcétone, diméthylcarbonyle.

L'acétone est un produit normal de la sécrétion urinaire ; la quantité fournie habituellement s'exagère dans le diabète.

On la prépare en chauffant l'acétate de calcium ou mieux de baryum, mais c'est une opération que l'on réalise rarement car l'industrie en fournit des quantités importantes qui proviennent de la distillation du bois.

On peut l'obtenir par oxydation régulière du propanol-2 (alcool isopropylique) :



L'acétone est un liquide d'odeur agréable, bouillant vers 56°. Elle est soluble dans l'eau et dans la plupart des réactifs organiques ; sa densité à 0° est 0,8144.

L'acétone, qui n'était utilisée que comme dissolvant, a trouvé aujourd'hui un débouché important dans la fabrication de l'iodoforme et du chloroforme.

Elle présente l'avantage de n'utiliser, en présence des hypochlorites, que trois atomes d'iode pour fournir une molécule d'iodoforme, ce qui conduit à rejeter l'emploi de l'alcool qui en exige huit. Elle est utilisée pour la fabrication du sulfonal. L'acétone brute, mélangée à l'alcool méthylique, sert encore à dénaturer l'alcool éthylique (éthanol).

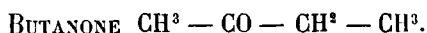
Traitée par l'acide sulfurique, elle donne naissance au mé-sitylène (triméthylbenzène).

On l'obtient pure en la régénérant de sa combinaison bisulfite.

A l'état de pureté absolue elle ne recoloré pas la fuchsine, décolorée par l'acide sulfureux (Villiers et Fayolle).

Les iodures alcalins, en présence des hypochlorites, donnent naissance successivement avec l'acétone à un dérivé

mono, di, triiodé qui se scinde ultérieurement sous l'influence des alcalis en acétate et en iodoforme.

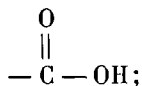


Syn : Méthyléthylcétone, méthyléthylcarbonyle.

Elle accompagne l'acétone dans les produits de la distillation du bois. On peut utiliser pour sa préparation tous les procédés généraux que nous avons décrits; elle bout vers 80°, sa densité à 0° est de 0,829. Les autres termes appartenant à cette classe n'offrent rien de particulier.

ACIDES

Les acides renferment le groupement fonctionnel

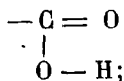


ce groupement est forcément terminal.

Le mot acide vient de *acetum*, nom latin du vinaigre auquel on a rapporté tous les acides en raison d'une similitude de saveur et d'action vis-à-vis des réactifs.

On a défini pendant longtemps les acides par deux de leurs propriétés, en disant qu'un acide ramène au rouge la teinture bleue de tournesol et se combine avec les bases pour donner des sels.

Cette définition est insuffisante; on connaît aujourd'hui des corps qui rougissent le tournesol, donnent des sels, et qui cependant ne renferment pas le groupement fonctionnel



tels sont par exemple le méthanenitrile (acide cyanhydrique $\text{H}-\text{C}\equiv\text{Az}$) et le triacétylméthane (éthyloncpentanedione) $(\text{CH}_3-\text{CO})_3\equiv\text{CH}$. Si l'on voulait définir un acide par ses propriétés, il faudrait ajouter à celles que nous avons déjà signalées la possibilité de donner naissance, sous l'influence du chlorure de phosphore, à un chlorure d'acide capable de régénérer au contact de l'eau le composé primitif.

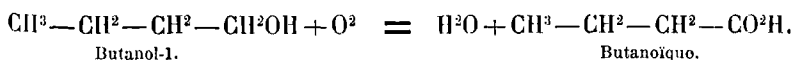
Les acides pour une même teneur en carbone présentent autant d'isomères, que les alcools primaires ou les aldéhydes.

Nomenclature. — Les anciens noms des acides monobasiques ont été tirés généralement de la substance d'où on les a extraits tout d'abord.

Ainsi formique vient de *formica* (fourmi),
 — acétique vient de *acetum* (vinaigre),
 — butyrique vient de *butyrum* (beurre),
 — valérique vient de *valeriana* (valériane).

La nouvelle nomenclature prend pour base du nom le carbure saturé renfermant le même nombre d'atomes de carbone et le fait suivre du suffixe *oïque* : pentanoïque, hexanoïque, indiquent des acides renfermant respectivement cinq et six atomes de carbone¹.

Préparations. — 1° *Par l'oxydation des alcools primaires ou des aldéhydes.* — On oxyde, au moyen du mélange chromique, les alcools primaires ou les aldéhydes; on obtient ainsi l'acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone que l'alcool ou l'aldéhyde employés :

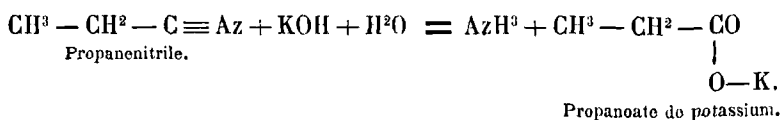


On peut se servir d'un grand nombre d'agents d'oxydation, mais c'est en général le mélange chromique que l'on emploie. (*Voy. Alcools.*)

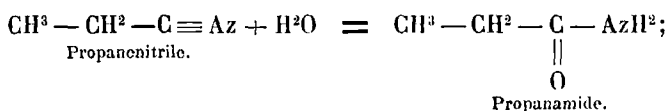
2° *Par hydratation des nitriles ou des amides.* — Les nitriles sont des produits, pour la plupart synthétiques, dont nous étudierons la préparation plus loin; lorsqu'on les chauffe avec la potasse ou la soude en solution alcoolique, il se dégage de l'ammoniaque et il se forme le sel de potassium ou de sodium de l'acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone. Ainsi, le propanenitrile (propionitrile),

1. Le congrès de Genève a adopté le préfixe *acide* devant les mots pentanoïque, hexanoïque, etc., mais ce préfixe est inutile. Dans le mot pentanoïque, le préfixe *pentane* indique la teneur en carbone, et le suffixe *oïque* montre qu'on a créé une fonction acide dans ce carbure saturé.

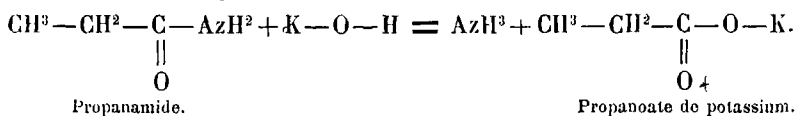
chauffé avec de la potasse, donne du propanoate de potassium (propionate) et de l'ammoniaque :



La réaction se passe en deux phases: dans la première, il y a fixation d'eau et formation d'amide, le carbone du groupement nitrile détache deux valences de l'azote et fixe l'oxygène bivalent; l'azote, ayant deux valences libres, fixe deux atomes d'hydrogène :

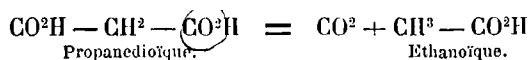


dans une seconde phase, la potasse détache le groupement AzH^2 univalent et le remplace par le reste $-\text{O}-\text{K}$ univalent, en même temps. l'hydrogène venant de l'alcali sature la valence libre du groupe AzH^2 et donne ainsi de l'ammoniaque :

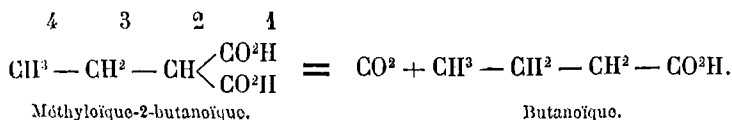


On peut, au lieu de se servir de potasse ou de soude, opérer l'hydratation soit avec l'acide chlorhydrique, soit avec l'acide sulfurique en solution aqueuse, on obtient dans ce cas le sel ammoniacal correspondant à l'acide minéral employé et l'acide organique libre.

3° *Au moyen des acides bibasiques en position 3 (position malonique).* — Les acides bibasiques, dont les deux groupements acides sont séparés par un atome de carbone, chauffés un peu au-dessus de leur point de fusion perdent de l'acide carbonique et donnent naissance à un acide monobasique qui renferme un atome de carbone de moins que l'acide générateur; le propanedioïque (malonique) donne ainsi l'éthanoïque (acide acétique) :

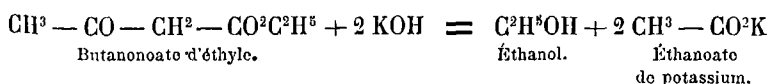


Le méthylolique-2-butanoïque (éthylmalonique) donne le butanoïque (acide butyrique) :

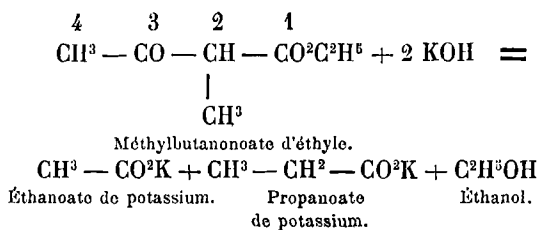


Cette méthode est précieuse, car tous les acides bibasiques sont obtenus facilement en partant du malonate d'éthyle (éther malonique).

4° *Dédoublément des éthers β-cétoniques.* — Les éthers β-cétoniques, chauffés avec la potasse en solution concentrée, se dédoublent et donnent naissance à deux molécules d'acide ou plutôt aux sels de potassium correspondants; ainsi le butanonoate d'éthyle (acéto-acétate d'éthyle) donne deux molécules d'éthanoate (acétate) de potassium :



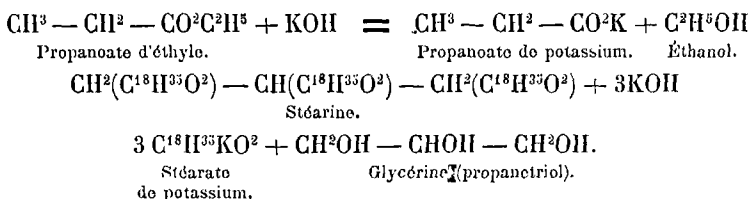
de même le méthylbutanonoate d'éthyle donne une molécule d'éthanoate et une molécule de propanoate de potassium :



Or nous avons vu, à propos des cétones, comment on pouvait préparer un grand nombre de dérivés du butanonoate d'éthyle, nous pouvons, par conséquent, préparer un nombre correspondant d'acides monobasiques.

5° *Par saponification des éthers-sels.* — On obtient les acides par la saponification des éthers; il est bon de dire que généralement ceux-ci sont préparés au moyen des acides; cependant une grande classe de corps naturels, les graisses, sont des éthers

saturés de la glycérine, et leur saponification donne naissance, d'une part, à la glycérine et, d'autre part, aux acides gras qui éthérifient les fonctions alcooliques de cette dernière. Donnons des exemples des premiers et des seconds :

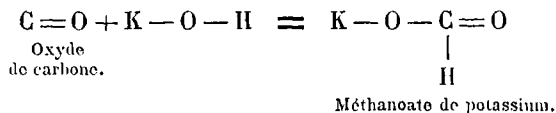


Tels sont les principaux procédés de préparation régulière des acides monobasiques.

Il ne faut pas oublier que toute oxydation engendre presque toujours un ou plusieurs acides monobasiques, mais ceux-ci sont généralement produits à l'état de mélange.

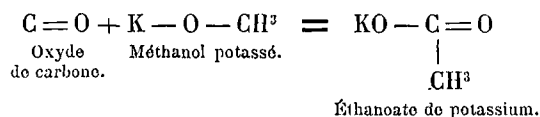
Il nous reste maintenant à envisager un certain nombre de procédés d'obtention de ces acides, procédés qui doivent être considérés plutôt comme des modes de formation que comme des méthodes de préparation.

MODES DE FORMATION. — 1° *Par la combinaison directe de l'oxyde de carbone avec les alcalis ou les alcoolates alcalins.* — Lorsqu'on fait réagir l'oxyde de carbone sur un alcali, potasse ou soude, il y a combinaison, surtout lorsqu'on opère en vase clos à une température supérieure à 100°, et il se forme le méthanoate (formiate) correspondant (Berthelot):



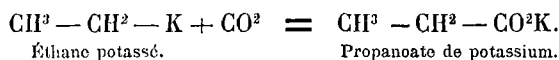
Le mécanisme de la réaction est facile à comprendre : l'oxyde de carbone bivalent fixe, par une de ses valences, un atome d'hydrogène et, par l'autre, le reste K — O — univalent. Cette réaction est limitée au méthanoate; cependant, si l'on emploie un alcali substitué, c'est-à-dire un alcoolate, la réaction se passe encore de même; ainsi la potasse méthylée (méthylate

(de potassium) donne, sous l'influence de l'oxyde de carbone, de l'éthanoate de potassium :



de même, avec l'éthylate de potassium, on obtient le propanoate de potassium, mais, à mesure que l'on monte dans la série des alcools, les réactions deviennent très complexes et parlant peu pratiques.

2° *Au moyen des dérivés métalliques des carbures saturés et de l'acide carbonique.* — Les dérivés potassés des carbures saturés traités par l'acide carbonique, donnent naissance au sel de potassium de l'acide homologue du carbure d'où l'on est parti ; ainsi, l'éthane potassé donne le propanoate de potassium :

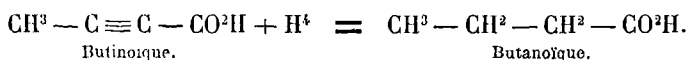


l'inconvénient de ce procédé est que les dérivés potassés, de cette nature, sont d'une préparation extrêmement délicate.

3° *Au moyen des dérivés sodés des carbures acétyléniques et de l'acide carbonique.* — Les dérivés sodés des carbures acétyléniques vrais, traités par l'acide carbonique, donnent le sel de sodium d'un acide à fonction acétylénique ; ainsi le propine sodé donne le butinoate de sodium :



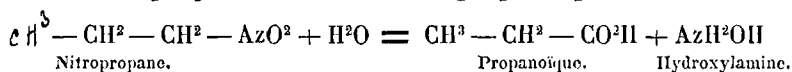
Or, ce sel non saturé, traité par les agents d'hydrogénation et en particulier, par l'acide iodhydrique, se transforme en acide saturé correspondant :



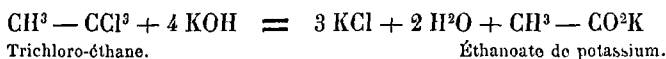
On conçoit facilement que ce procédé ne soit pas pratique, les carbures acétyléniques étant difficiles à obtenir ; de plus, l'hydrogénation des acides non saturés exige un chauffage prolongé avec l'acide iodhydrique.

4° *Au moyen des dérivés nitrés.* — Les dérivés nitrés primaires des carbures saturés, chauffés à 140° en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique concentré, se transforment en acide monobasique correspondant, en même temps qu'il se forme de l'hydroxylamine ou plutôt son chlorhydrate.

Le nitropropane donne ainsi le propanoïque :



5° *Au moyen des chloroformes.* — Les chloroformes, c'est-à-dire les dérivés des carbures saturés qui renferment trois atomes de chlore à un carbone terminal, chauffés en solution aqueuse ou alcoolique avec un alcali, donnent naissance au sel de l'acide correspondant au chloroforme employé; ainsi, le trichloroéthane (méthylchloroforme) donne de l'éthanoate et du chlorure de potassium; de même, le trichlorométhane (chloroforme) donne du méthanoate (formiate) et du chlorure de potassium :



Propriétés physiques. — Les acides sont des corps solides ou liquides. Les deux premiers termes de la série sont solides à une température supérieure à 0° quand ils sont anhydres, puis les autres termes sont liquides et ne deviennent solides à la température ordinaire que vers le terme en C⁸.

On peut dire, d'une façon générale, que le groupement acide donne à une molécule de la tendance à cristalliser.

Les acides ont toujours un point d'ébullition supérieur à celui de l'alcool correspondant; cet écart est d'environ 40° à 50°.

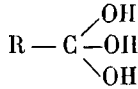
Ils sont entraînés par la vapeur d'eau.

Les trois premiers termes ont une densité supérieure à celle de l'eau; les autres sont plus légers que ce liquide.

Ils possèdent une odeur généralement forte qui devient à peu près nulle dans les termes supérieurs. Les premiers termes sont solubles dans l'eau, mais les autres ne le sont pas. Les acides sont miscibles à la plupart des liquides organiques.

Propriétés chimiques. — Les acides rougissent la teinture bleue de tournesol; ils décomposent les carbonates et donnent des sels le plus souvent cristallisables.

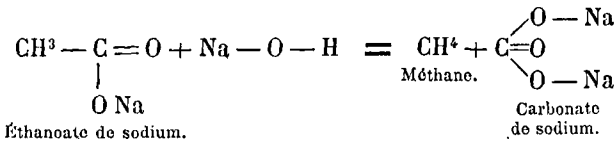
Les sels de calcium, de strontium et de baryum sont généralement solubles dans l'eau. Les sels d'argent sont pour la plupart peu solubles dans ce véhicule et servent en raison de cette propriété à la détermination de la formule de l'acide ¹. Un certain nombre d'acides donnent avec l'eau des hydrates définis répondant à la formule générale :



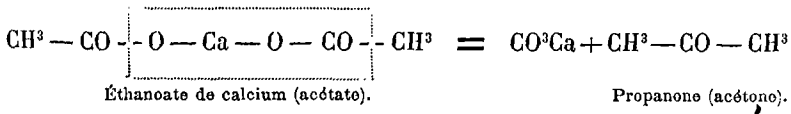
Carbérines de Grimaux.

La chaleur agit différemment sur les sels des acides monobasiques, suivant que l'on se trouve en présence d'un sel alcalin, terreux ou ammoniacal.

1° Action de la chaleur sur un sel alcalin en présence d'alcali. — Nous avons vu que l'on obtenait, au moins avec les premiers termes, le carbure saturé renfermant un atome de carbone de moins que l'acide générateur : l'éthanoate de sodium donne le méthane (Voy. Carbures saturés) :



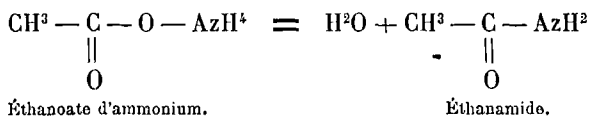
2° Action de la chaleur sur les sels alcalino-terreux. — Les sels de calcium, de strontium et de baryum des acides monobasiques donnent naissance, comme nous l'avons vu, à des cétones :



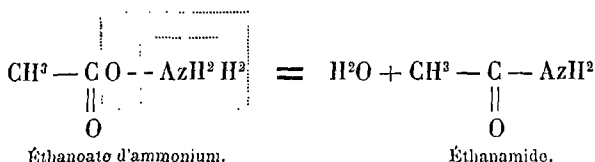
3° Action de la chaleur sur les sels ammoniacaux. — Les sels

1. Le dosage de l'argent est un dosage rapide et précis qui permet de se rendre compte du nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule.

ammoniacaux, soumis à l'influence de la chaleur, perdent simplement une molécule d'eau et engendrent des amides :



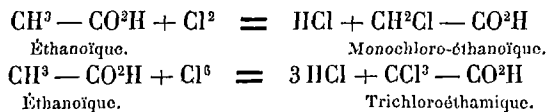
Un atome d'oxygène de la fonction acide s'élimine avec deux atomes d'hydrogène du groupe — AzH⁴ pour donner de l'eau :



4° *Action de la chaleur sur un mélange d'un sel de calcium, de strontium, de baryum et du méthanoate correspondant (formiate).* — Il se forme dans ce cas, comme nous l'avons vu, l'aldéhyde correspondant à l'acide employé.

5° *Action des éléments halogènes : chlore et brome.* — Les éléments halogènes ne réagissent pas à froid sur les acides; à chaud, la réaction qui se produit est généralement très lente, mais la présence d'un peu de soufre l'accélère beaucoup.

On peut ainsi remplacer un, deux, trois atomes d'hydrogène des groupements carbone constituant l'acide; l'éthanoïque donne successivement de l'acide mono, di et trichloré, mais la chloruration ne va pas plus loin :

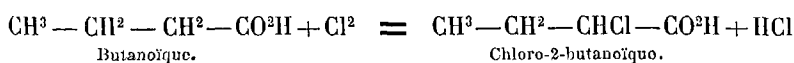


Quand on opère en l'absence de soufre, l'addition de l'anhydride ou du chlorure d'acide correspondant facilite la chloruration. Il est vraisemblable que c'est ainsi qu'agit le soufre : le chlorure et le bromure de soufre donnant directement naissance avec l'acide au chlorure correspondant.

L'iode ne réagit pas directement sur les acides.

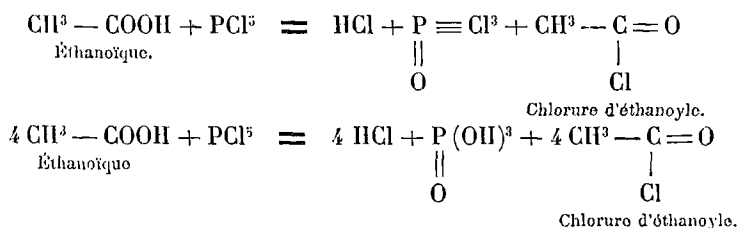
L'élément halogène se place toujours à côté du groupe-

pement fonctionnel acide; ainsi l'acide butyrique donne l'acide chlorobutyrique-2 :

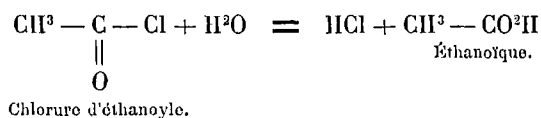


6° *Action du perchlorure de phosphore.* — L'action du perchlorure de phosphore est très importante, car elle transforme les acides en chlorures d'acides, corps doués d'une très grande aptitude à réagir et qui sont employés journellement comme réactifs; nous allons décrire rapidement quelques-unes de leurs réactions.

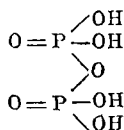
Chlorures d'acides. — Le perchlorure de phosphore réagit vivement à froid sur les acides et forme, si l'acide est employé en proportion ménagée, une molécule de chlorure d'acide et de l'oxychlorure de phosphore, et, dans le cas contraire, quatre molécules de chlorure d'acide et de l'acide phosphorique ¹ :



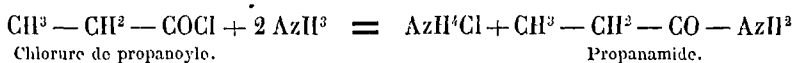
L'eau réagit vivement sur les chlorures d'acides pour régénérer l'acide primitif avec formation d'acide chlorhydrique :



1. La réaction ne se passe pas complètement ainsi; on est toujours obligé d'employer un excès de chlorure de phosphore; il se forme probablement non de l'acide orthophosphorique mais son premier anhydride, l'acide pyrophosphorique :

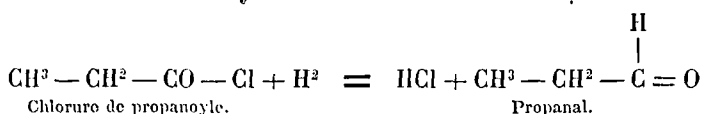


L'ammoniaque agit sur les chlorures d'acides, pour former des amides et du chlorure d'ammonium :

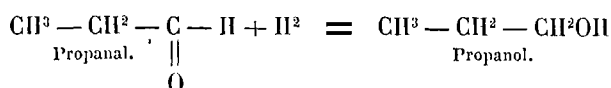


L'hydrogène naissant donne simultanément l'aldéhyde et l'éther-sel de l'alcool correspondant.

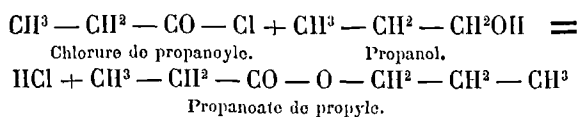
Dans une première phase, l'hydrogène remplace le chlore en formant de l'aldéhyde :



Dans une seconde phase, l'hydrogène se fixe sur l'aldéhyde et donne l'alcool :

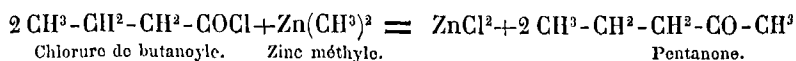


Dans une troisième phase, le chlorure d'acide réagit sur l'alcool formé en donnant de l'acide chlorhydrique et un éther-sel :



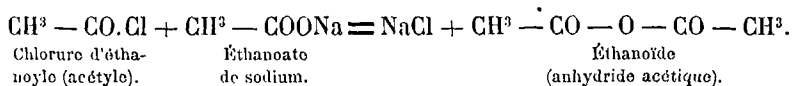
Cette dernière réaction est générale; tous les chlorures d'acides réagissent à froid sur les alcools en donnant des éthers.

Les chlorures d'acides réagissent à froid, comme nous l'avons vu, sur les dérivés organométalliques du zinc pour donner des cétones :



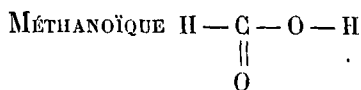
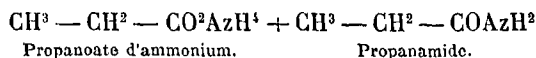
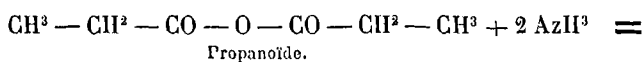
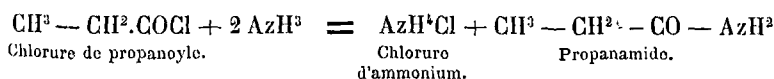
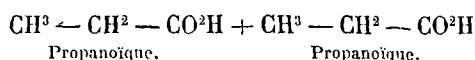
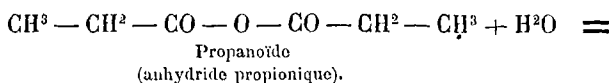
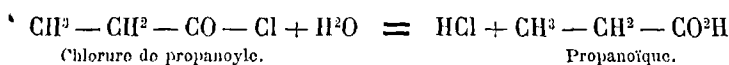
Les chlorures d'acides se combinent à chaud, en l'absence de l'eau, avec les sels de sodium ou de potassium des acides correspondants pour donner des corps désignés sous le nom

d'anhydrides d'acides; ainsi le chlorure d'éthanoyle réagit sur l'éthanoate de sodium pour donner l'éthanoïde :



Les anhydrides d'acides possèdent toutes les réactions des chlorures d'acides, à cela près qu'au lieu de régénérer à côté du dérivé organique principal une molécule d'acide chlorhydrique ou le dérivé correspondant, ils régénèrent une seconde molécule d'acide organique ou le dérivé correspondant :

Les chlorures d'acides ne sont, en réalité, que des anhydrides mixtes d'acide organique et d'acide chlorhydrique.



Syn. : Acide formique.

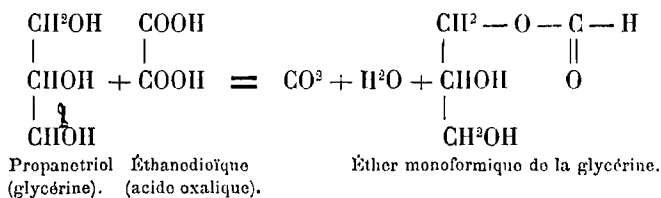
L'acide formique se trouve dans les fourmis, le venin des abeilles et de quelques autres animaux, dans les orties (*Urtica dioica*) et les aiguilles de pin. On l'obtient synthétiquement par les diverses méthodes générales que nous avons signalées : par la combinaison directe de la potasse ou de la soude avec

l'oxyde de carbone, par la saponification du méthancnitrile (acide cyanhydrique), par l'oxydation de l'alcool méthylique, au moyen du trichlorométhane (chloroforme), etc.

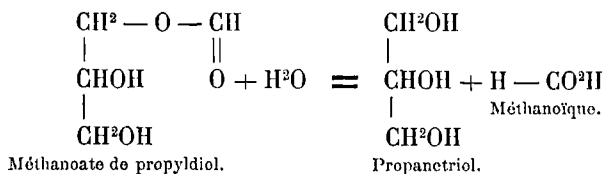
Préparation (Berthelot). — On ajoute à de la glycérine sirupeuse de l'acide oxalique cristallisé, et l'on chauffe jusqu'à 100°-110°. Il se dégage de l'acide carbonique et il distille de l'acide formique aqueux. Lorsque le dégagement cesse, on ajoute de nouveau de l'acide oxalique, et la réaction recommence; la glycérine peut servir indéfiniment. On obtient ainsi de l'acide formique aqueux renfermant environ 55 p. 100 d'acide. Dans le procédé primitif, on ajoutait en même temps que l'acide oxalique une certaine quantité d'eau qui était considérée comme nécessaire à la préparation.

Pour l'avoir anhydre, on peut distiller dans le vide l'acide aqueux en présence d'acide sulfurique (Maquenne), ou encore décomposer le méthanoate de plomb sec par l'hydrogène sulfuré.

Le mécanisme de la formation de l'acide formique est le suivant. L'acide oxalique (éthanedioïque), chauffé avec la glycérine, donne de l'acide carbonique et de l'acide formique qui se combine à la glycérine avec production d'un éther monoformique de ce composé :



Puis l'eau formée dans la réaction saponifie cet éther et régénère la glycérine et le méthanoïque :

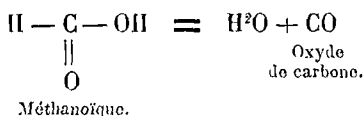


ce qui explique le rôle presque indéfini de la glycérine. On

pourrait supposer que l'acide oxalique se décompose simplement en acide formique et acide carbonique : il n'en est rien, la décomposition de l'acide oxalique, en l'absence de la glycérine, ne s'effectue qu'à une température beaucoup plus élevée, on ne donnant, du reste, qu'une petite quantité d'acide formique.

Propriétés physiques. — L'acide formique possède l'odeur d'acide acétique ; il bout à 101° et fond à 8°,6 ; sa densité à 0° est 1,2415.

L'acide formique est soluble dans l'eau en toutes proportions ; chauffé, à la pression ordinaire, avec de l'acide sulfurique, il se scinde en oxyde de carbone et en eau :



C'est à ce dédoublement facile qu'il faut attribuer les propriétés réductrices du méthanoïque. En effet, il réduit facilement à chaud les sels d'or, d'argent, de cuivre et de mercure ; en se transformant en acide carbonique et en eau.

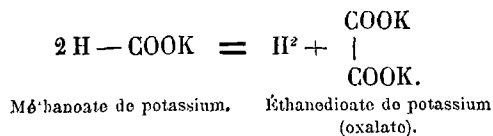
L'acide formique subit un autre dédoublement qui explique également ses propriétés réductrices ; chauffé à 160°, il donne de l'acide carbonique et de l'hydrogène :



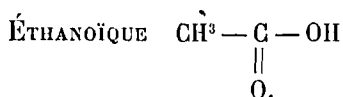
Certains métaux tels que le rhodium, l'iridium, le ruthénium, la mousse de platine produisent sa décomposition à la température ordinaire.

Il faut encore mentionner la transformation du méthanoïque en éthanedioïque (acide oxalique).

Si l'on chauffe à 250° le méthanoate de potassium, il se dégage de l'hydrogène, et l'on obtient de l'oxalate de potassium.



L'acide formique est employé, dans l'industrie des couleurs, pour l'obtention de certains dérivés du triphénylméthane; quelques-uns de ses éthers servent à fabriquer des liqueurs; enfin les sels de calcium et de baryum sont utilisés dans les laboratoires pour la préparation des aldéhydes.



Syn. Acide acétique, acide pyroligneux.

L'acide acétique se produit dans quelques fermentations et dans la distillation sèche d'un certain nombre de substances : le bois, le sucre, l'acide citrique, l'acide tartrique, etc.

Les procédés de formation synthétique de l'acide acétique sont nombreux : nous les avons déjà passés en revue; rappelons qu'on peut l'obtenir par l'action du méthane potassé sur l'acide carbonique, par la saponification de l'éthanenitrile, par l'oxydation de l'alcool ou de l'aldéhyde ordinaire, par saponification du méthylechloroforme, etc.

Aujourd'hui, l'acide acétique est tiré industriellement de deux sources bien distinctes : 1° de la fermentation acide de l'éthanol; 2° de la distillation du bois.

Fermentation acétique. — L'alcool en solution diluée (7 à 9 p. 100) fermente au contact de l'air et en présence d'un organisme spécial, le *Mycoderma aceti* pour donner des solutions étendues d'acide acétique désignées sous le nom de vinaigres. L'action du ferment est de produire une oxydation.



Les solutions alcooliques utilisées à cet effet sont les plus diverses; on emploie le vin, la bière, le cidre et des mélanges alcooliques pourvus de substances nécessaires à la vie du ferment.

En règle générale, les vinaigres ainsi obtenus ne servent pas à la fabrication de l'acide acétique, mais sont réservés aux usages culinaires. Si l'on voulait en extraire la partie acide, il faudrait le neutraliser par la soude, évaporer à sec et détruire, si besoin était, les matières organiques accessoires par un léger

frittage à l'air, enfin mettre en liberté l'acide acétique au moyen de l'acide sulfurique et distiller.

En réalité, l'acide acétique cristallisable est obtenu dans la distillation du bois. On chauffe du bois (chêne, hêtre, charme, etc.) dans de vastes récipients en tôle ou en fonte réunis à un système de condensateurs. Sous l'influence de la chaleur, le bois se carbonise, et il passe à la distillation un mélange très complexe de produits, dont les principaux sont l'acide acétique (éthanoïque), l'acétone (propanone), l'alcool méthylique (méthanol) et des goudrons qui renferment des phénols et d'où l'on peut retirer la créosote de bois. La partie aqueuse, séparée des goudrons, est neutralisée par le carbonate de soude; celui-ci n'est attaqué dans ces conditions que par l'éthanoïque et les acides homologues qui l'accompagnent en petite quantité. On distille et on évapore à sec; on chauffe alors au contact de l'air (frittage) l'acétate de sodium à une température telle qu'elle détruit ou rende insolubles les impuretés qui accompagnent l'acétate. On met en liberté l'acide acétique au moyen de l'acide sulfurique et on distille. L'acide ainsi obtenu cristallise rarement; pour l'avoir pur, après l'avoir distillé, on le combine à l'acétate de potassium, et la combinaison anhydre isolée est ensuite distillée.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — L'éthanoïque fond, lorsqu'il est pur, à 16°,7; il bout à 118°; sa densité à 21° est de 1,0514.

Il est soluble dans l'eau en toutes proportions, et le volume du mélange des deux corps est inférieur à la somme des deux volumes primitifs; il contracte avec l'eau une combinaison; il est miscible avec la plupart des liquides organiques.

L'éthanoïque est un produit industriel très important: en effet, les acétates de plomb sont employés pour l'usage thérapeutique et pour la fabrication de la céruse, l'acétate de cuivre entre dans la composition du vert de Schweinfürt, les acétates de fer, d'ammonium, de potassium, sont utilisés en thérapeutique; il sert dans la préparation d'un grand nombre de dérivés, sous forme de sels, d'éthers ou d'amide.

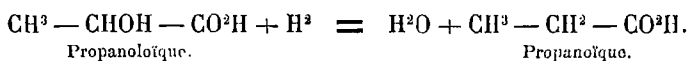
L'acide monochloracétique $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CO}^2\text{H}$, que l'on obtient par action du chlore sur l'acide libre en présence du soufre

ou d'anhydride acétique, a été proposé comme réactif de l'albumine; il est très caustique.



Syn. : Acide propionique.

L'acide propionique se trouve à l'état naturel dans les fruits du *Gingko biloba*. Indépendamment des méthodes générales que nous avons vues, on peut encore l'obtenir en chauffant l'acide lactique (propanoloïque) avec de l'acide iodhydrique qui agit comme agent d'hydrogénation. En règle générale l'acide iodhydrique hydrogène les fonctions alcool à une température très inférieure à celle que nécessite l'hydrogénation de la fonction acide.

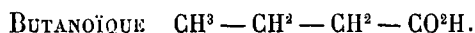
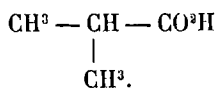


On le prépare par l'oxydation de l'alcool propylique normal ou par la saponification du propanenitrile.

Il est liquide à la température ordinaire et possède une odeur forte, analogue à celle de l'acide acétique; il bout à 141° et a pour densité 1,0168 à 0°. Il est miscible en toutes proportions avec l'eau, mais le chlorure de calcium le sépare de cette solution aqueuse.

Butanoïques.

Il existe deux butanoïques prévus par la théorie : l'un est le butanoïque proprement dit $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$; l'autre est le méthyl-2-propanoïque :



Syn. : Acide butyrique normal, acide propylformique.

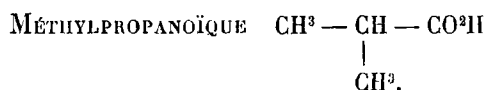
Il existe dans le beurre, en combinaison avec la glycérine sous forme d'éther; on l'a trouvé aussi dans un certain nombre de matières grasses provenant aussi bien du règne animal que

du règne végétal. Il existe combiné avec l'alcool hexylique dans les semences de l'*Heracleum giganteum* et sous forme d'éther octylique dans l'huile de *Pastinaca sativa*. Enfin, il se produit dans un très grand nombre de fermentations effectuées en milieu neutre : telles sont les fermentations butyriques du sucre, du glucose, de la glycérine et de l'acide lactique. Ces fermentations seraient dues, d'après M. Fitz, au *bacillus butylicus* et au *bacillus subtilis*.

L'acide butyrique normal se prépare généralement par la fermentation du glucose. On dissout celui-ci dans l'eau; on l'additionne de craie et d'une certaine quantité de fromage; la fermentation s'établit et la masse se solidifie. A ce moment, il s'est formé du lactate de calcium : celui-ci fermente à son tour et donne du butanoate de calcium. On le recueille, on le décompose par l'acide sulfurique, et on rectifie par distillation fractionnée l'acide obtenu.

Il est liquide, mais cependant susceptible de cristalliser; il fond alors vers 2° et bout à 163°; sa densité est de 0,9746 à 0°.

Il est soluble dans l'eau et la plupart des liquides organiques. Son sel de calcium possède la singulière propriété d'être moins soluble à chaud qu'à froid.



Syn. : Acide isobutyrique, acide isopropylformique, acide diméthylacétique.

Il existe dans le fruit du caroubier (*Ceratonia siliqua*), dans la racine d'arnica (*Arnica montana*) et dans la camomille romaine (*Anthemis nobilis*) à l'état d'éther isobutylique.

On le prépare par oxydation de l'alcool isobutylique. Il possède une odeur piquante et bout à 155°; sa densité à 0° est de 0,9697. Il est soluble dans 5 parties d'eau et dans la plupart des liquides organiques.

Son sel de calcium, contrairement à celui de son isomère, est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid : cela permet de les distinguer facilement l'un de l'autre.

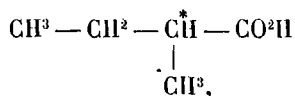
Pentanoïques.

La théorie prévoit quatre pentanoïques. Parmi ces acides, l'un possède un atome de carbone asymétrique et doit présenter un inverse optique. Toutes ces prévisions sont réalisées. On connaît, en effet :

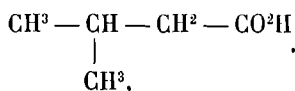
Le *pentanoïque* :



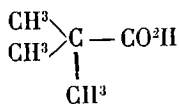
Le *méthyl-2 butanoïque-1* :



Le *méthyl-2 butanoïque-4* :



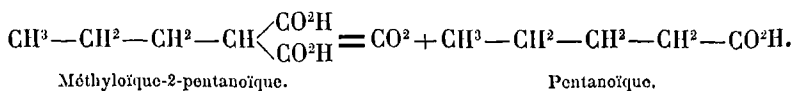
Enfin le *diméthylpropanoïque* :



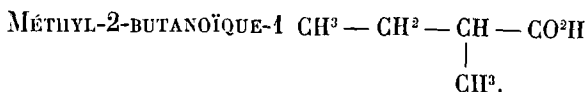
PENTANOÏQUE $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$.

Syn. : Acide valérianique, acide valérique normal.

Le pentanoïque se prépare par oxydation de l'alcool amylique (pentanol), soit en décomposant l'acide propylmalonique par la chaleur :



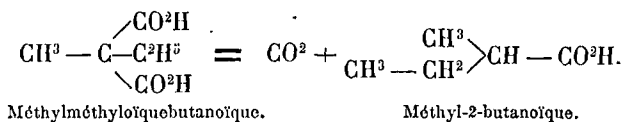
Il possède l'odeur d'acide butyrique, bout à 186°, et a pour densité, à 0°, 0,9562.



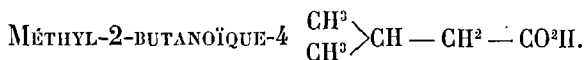
Syn. : Acide valérique actif, acide méthyléthylacétique.

Il existe dans l'essence d'angélique (*Angelica archangelica*); il possède un atome de carbone asymétrique et doit pouvoir donner naissance à un acide droit, à un acide gauche et à un racémique.

On obtient les acides droit et gauche en oxydant les alcools correspondants. On obtient le racémique par synthèse; par exemple, en chauffant l'acide méthyléthylmalonique :



Il est liquide, bout à 177°¹, et a pour densité, à 21°, 0,944.



Syn. : Acide isovalérique, acide isopropylacétique.

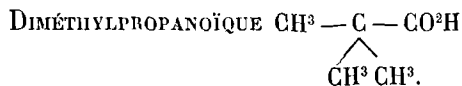
Cet acide existe dans la graisse de certains marsouins (*Delphinus globiceps* et *phocaena*), dans la racine de valériane officinale, dans l'angélique et dans l'écorce de viorne (*Viburnum opulus*).

On le prépare en oxydant au moyen du bichromate de potassium l'alcool amylique de fermentation ou la racine de valériane.

Il bout à 174°, et a pour densité, à 0°, 0,947.

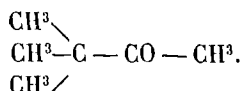
Il est soluble dans environ 25 parties d'eau à 15°.

1. On sait que les propriétés physiques (à part le pouvoir rotatoire)-et les propriétés chimiques sont les mêmes dans les isomères droit et gauche. Le racémique présente des propriétés physiques différentes mais se comporte de même au point de vue chimique.

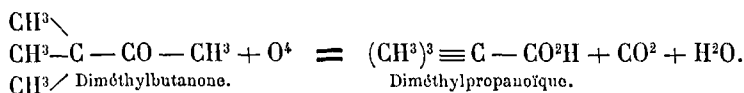


Syn. : Acide triméthylacétique, acide pivalique.

On l'obtient par la saponification du nitrile correspondant ou par l'oxydation de la pinacoline :

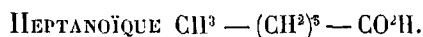


La réaction dans ce cas est la suivante :



Il est solide, fond à 35°,5, et bout à 164°; sa densité à 50° est de 0,905; il est soluble dans 45 parties d'eau à 15°.

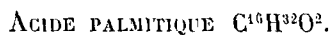
Parmi les homologues supérieurs, il convient de mentionner l'acide œnanthylique, l'acide margarique et l'acide stéarique.



Syn. : Acide œnanthylique, acide heptylique normal.

On le prépare par oxydation de l'heptanal (œnanthol), obtenu lui-même dans la distillation sèche de l'huile de ricin.

Il bout à 222° et a pour densité 0,9350 à 0° :



Fond à 60°.



Syn. : Acide heptadécyclique, heptadécanoïque.

Fond à 60°.



Fond à 62°.

Ces trois acides proviennent de la saponification des graisses (voyez *Glycérine*).

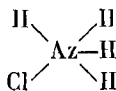
FONCTIONS AZOTÉES

AMINES OU AMMONIAQUES COMPOSÉES, BASES ARTIFICIELLES

L'azote, comme nous l'avons vu, possède deux capacités de saturation bien distinctes : tantôt il est trivalent, et l'on peut prendre l'ammoniaque comme type de ce genre :

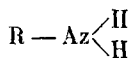


tantôt il est quintivalent, et l'on peut prendre pour type un sel d'ammonium, le chlorure par exemple :



Dans l'ammoniaque, on peut, par la pensée, remplacer successivement un, deux, trois atomes d'hydrogène par des restes de carbures univalents, et l'on obtient ainsi des amines; dans le type ammonium, on peut remplacer, de même, un, deux, trois, quatre atomes d'hydrogène par des restes de carbures univalents, et l'on obtient alors des ammoniums; mais, jusqu'à ce jour, les tentatives faites pour unir à l'azote cinq restes de carbures univalents n'ont pas réussi. Si l'on remplace, dans le type ammoniaque, un seul atome d'hydrogène par un reste univalent, on effectue ainsi une première substitution, et l'on obtient une ammoniaque monosubstituée que l'on désigne sous

le nom d'*amine primaire*; en représentant ce résidu univalent par R, on a pour la formule générale des amines primaires :



Si l'on effectue le remplacement de deux atomes d'hydrogène par deux restes de carbures univalents, on fait une seconde substitution, et le corps obtenu est une *amine secondaire* que l'on peut représenter par :



R' pouvant être semblable à R.

On peut enfin remplacer le dernier atome d'hydrogène par un troisième reste de carbure; on obtient ainsi une *amine tertiaire* dont la formule générale est :



R' et R'' peuvent être ou non semblables à R.

En résumé, on a trois classes de dérivés répondant au type de l'ammoniaque. Ce sont :

- 1° Les amines primaires;
- 2° Les amines secondaires;
- 3° Les amines tertiaires.

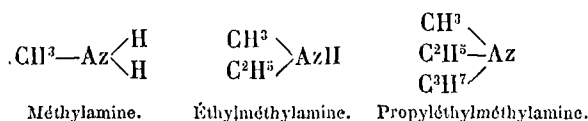
On peut appliquer le même raisonnement au type ammonium, et l'on a :

- 1° Les ammoniums primaires;
- 2° Les ammoniums secondaires;
- 3° Les ammoniums tertiaires;
- 4° Les ammoniums quaternaires.

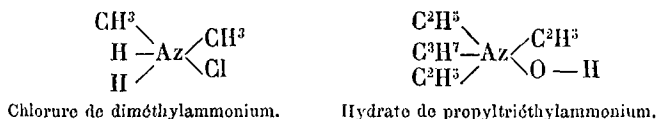
On ne peut pas aller plus loin, comme nous l'avons déjà dit. Nous voyons que nous n'avons pas procédé comme pour les fonctions considérées jusqu'ici; en effet, nous avons toujours pris le carbure saturé comme base des réactions, et nous y avons introduit, par substitution, un reste uni, di ou trivalent; ici, au contraire, c'est dans l'ammoniaque ou l'ammonium que l'on effectue les substitutions. Cette façon de faire n'est point

d'une nécessité absolue, mais elle est plus commode pour l'exposition des faits, car nous allons voir que les caractères distinctifs des amines proviennent précisément, du nombre d'atomes d'hydrogène qui restent fixés à l'azote.

Nomenclature. — La nomenclature des amines n'a pas été changée; on nomme successivement les restes de carbures qui constituent l'amine, en commençant par ceux qui renferment le plus grand nombre d'atomes de carbone, et en les faisant suivre du mot amine :

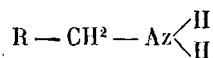


Les sels d'ammonium se nomment de même, en faisant suivre le composé du nom ammonium et en le considérant comme un sel :



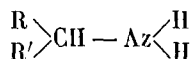
On désigne parfois sous le nom de *bases amidées* les amines primaires, sous le nom de *bases imidées* les amines secondaires, et sous celui de *bases nitrilées* les amines tertiaires. Les bases amidées renferment le groupement amidogène AzH^2 ; les bases imidées, le groupement imidogène ($\text{HAz} =$); quant aux bases nitrilées, l'azote $\text{Az} \equiv \text{y}$ est uni à trois restes de carbures univalents, mais il vaut mieux rejeter ces dénominations.

Amines primaires. — Les amines primaires à fonction simple peuvent, dans la série acyclique, se diviser en trois groupes, suivant que le reste de carbure qui remplace l'atome d'hydrogène dans l'ammoniaque est uni par un carbone primaire, secondaire ou tertiaire. On a ainsi : des *amines primaires dérivées des carbures primaires* ou, si l'on veut, des alcools primaires et répondant à la formule générale :

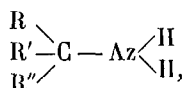


des amines primaires dérivées d'une fonction carbure secondaire

ou encore d'une fonction alcool secondaire et répondant à la formule :



R' pouvant être identique ou non à R, enfin, des *amines primaires dérivées d'une fonction carbure tertiaire* ou d'une fonction alcool tertiaire et répondant à la formule

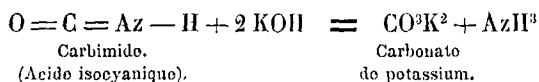


On voit nettement, par ces formules, que ces trois classes d'amines sont primaires, puisqu'elles résultent d'une seule substitution, dans l'ammoniaque, par un reste de carbure primaire, secondaire ou tertiaire.

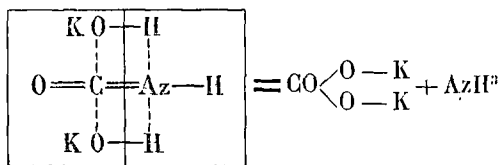
De ces trois classes d'amines, la première est de beaucoup la plus importante.

Ce que nous allons dire s'applique seulement aux amines primaires dérivées d'une fonction carbure primaire; nous dirons, à la fin de ce paragraphe, un mot des deux dernières classes.

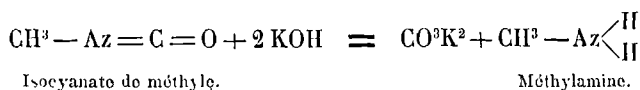
Procédés de préparation des aminés primaires. — 1° *Au moyen des éthers isocyaniques. Procédé de Wurtz.* — Lorsqu'on chauffe l'acide isocyanique avec de la potasse ou de la soude en excès, il se dédouble en donnant naissance à de l'ammoniaque et au carbonate correspondant à l'alcali employé.



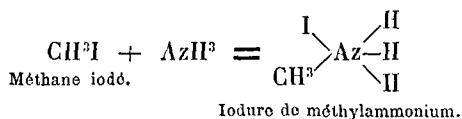
Le mécanisme de la réaction est le suivant : la potasse détache le carbone de l'azote; le carbone, possédant deux valences libres, s'unit aux deux restes univalents K—O—, pour donner du carbonate de potassium, et le groupe AzH bivalent sature ses deux valences par les deux atomes d'hydrogène amenés par l'alcali.



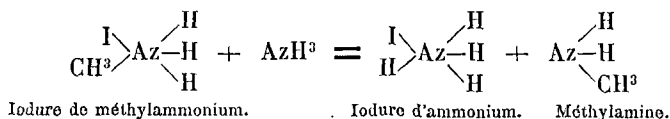
Si maintenant nous prenons un acide isocyanique dont l'atome d'hydrogène soit remplacé par un reste de carbure, en d'autres termes un éther isocyanique, nous allons, par saponification, obtenir de l'ammoniaque dont un atome d'hydrogène est remplacé par un reste de carbure univalent; nous avons une ammoniaque monosubstituée, une amine primaire ¹. Chauffons, comme tout à l'heure, dans un récipient à reflux l'éther isocyanique avec de la potasse : la réaction s'effectue. Si l'amine formée est gazeuse, elle se dégage; si elle ne l'est pas, elle reste au contraire dans la solution alcaline.



2^o Au moyen de l'ammoniaque et des dérivés halogénés des carbures. Procédé d'Hofmann. — Lorsque l'on met en présence d'un chlorure, bromure, ou iodure alcoolique (dérivé chloré, bromé, ou iodé d'un carbure saturé) de l'ammoniaque en solution alcoolique, il y a combinaison. Celle-ci se fait souvent à froid avec les iodures, mais exige le plus généralement le concours de la chaleur pour les bromures et les chlorures : ainsi, l'iodure de méthyle, traité par l'ammoniaque dissoute dans l'alcool méthylique donne naissance, dans une première phase, à de l'iodure de méthylammonium :



Dans une seconde phase, l'ammoniaque réagit sur cet iodure et donne de l'iodure d'ammonium et de la méthylamine :

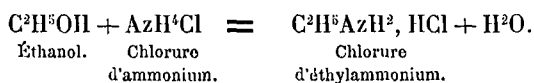


La réaction se fait en tube scellé, elle est toujours très complexe; il se fait simultanément des amines primaires,

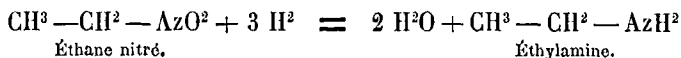
1. Nous verrons plus loin ce qu'il faut entendre par acide cyanique vrai.

secondaires et tertiaires et de l'iodure d'ammonium quaternaire (voy. prép. amines tertiaires); nous verrons, à propos des amines tertiaires, comment on les sépare.

3° *Au moyen des sels ammoniacaux et des alcools. Procédé de Berthelot.* — On prépare les amines en chauffant les alcools avec le chlorhydrate d'ammoniaque. A haute température, celui-ci se dissocie en acide chlorhydrique, qui éthérifie l'alcool et en ammoniaque qui réagit sur l'éther formé.

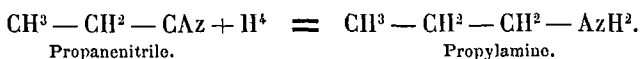


4° *Par la réduction des dérivés nitrés. Procédé de Zinin.* — On réduit les dérivés nitrés primaires par le sulfhydrate d'ammoniaque ou par l'étain et l'acide chlorhydrique ou encore par le fer et l'acide acétique (Béchamp) :



Ce procédé était jusqu'aujourd'hui à peu près inutilisé, mais il présente une certaine importance depuis que M. Konovaloff a montré que les carbures saturés (voy. ce mot) fournissent avec facilité, par l'action de l'acide nitrique, dans des conditions déterminées, des dérivés nitrés secondaires.

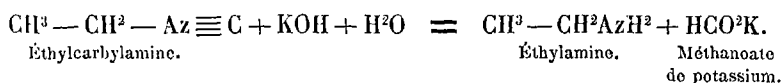
5° *Par l'hydrogénation des nitriles. Procédé de Mendius.* — On hydrogène les nitriles au moyen du sodium, en opérant en solution alcoolique :



Le carbone détache deux de ses liaisons avec l'azote et fixe deux atomes d'hydrogène; l'azote, ayant ainsi deux valences libres, fixe de même deux atomes d'hydrogène en créant le groupement AzH^2 .

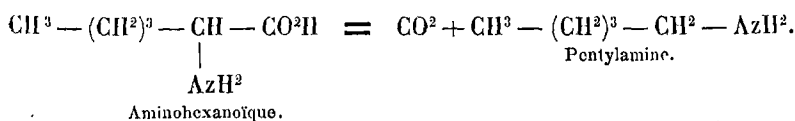
6° *Par le dédoublement des carbylamines. Procédé de Gautier.* — Les carbylamines, chauffées avec les alcalis, se scindent en

donnant naissance à une amine primaire et à un méthanoate (formiate) :

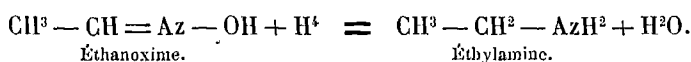


On obtient ainsi l'amine renfermant un atome de carbone de moins que la carbylamine.

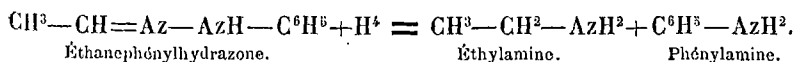
7° *Par la décomposition des acides à fonction amine.* — Les corps qui possèdent dans la même molécule une fonction acide et une fonction amine, transformés en sels de baryum et distillés fournissent des amines; ainsi, la *leucine* (amino-2-hexanoïque), donne la pentylamine :



8° *Par la réduction des aldoximes.* — Les aldoximes, traitées par le sodium en présence de l'alcool, transforment leur fonction oxime en fonction amine; l'éthane-oxime donne l'éthylamine.



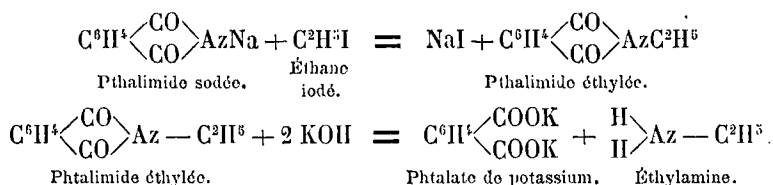
9° *Par la réduction des hydrazones (procédé Fischer).* — Les hydrazones obtenues avec les aldéhydes et la phénylhydrazine donnent, de même, naissance à de l'aniline et à une amine grasse lorsqu'on les hydrogène :



10° *Au moyen de la phthalimide (procédé Gabriel).* — On doit à M. Gabriel un procédé ingénieux pour la préparation des amines primaires; il consiste à traiter la phthalimidé¹ sodée ou potassée par les iodures alcooliques et à saponifier les imides

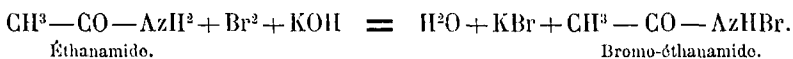
1. La phthalimide est l'imide d'un acide bibasique de la série aromatique, l'acide phthalique; son dérivé sodé s'obtient par action du sodium en liqueur alcoolique.

obtenus. Voici, successivement, les formules des deux réactions :

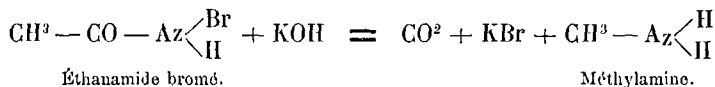


11° *Aumoyen des amides et du brome (2° procédé d'Hofmann).*

— Lorsqu'on traite les amides par le brome en présence d'un alcali en solution aqueuse, on obtient, dans une première phase, un amide bromé; ainsi l'éthanamide donne de l'éthanamide bromé :



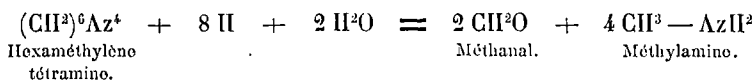
Dans une seconde phase, cet amide se scinde, sous l'influence des alcalis, en anhydride carbonique, en bromure alcalin et en amine :



On obtient ainsi l'amine homologue inférieure de l'amide dont on est parti.

12° *Par l'hydrogénation des combinaisons résultant de l'union de l'ammoniaque avec les aldéhydes (procédé Trillat et Fayollat).*

Les aldéhydes réagissent sur l'ammoniaque pour donner des combinaisons complexes; ainsi, le méthanal donne le corps désigné sous le nom d'hexaméthylènetétramine $(\text{CH}^3)^6\text{Az}^4$. Ce corps, traité par l'hydrogène naissant en liqueur aqueuse, donne de la méthylamine et du méthanal.



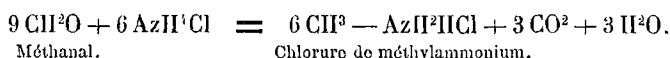
Voici comment on opère : On mélange 100 grammes de méthanal avec 125 grammes d'ammoniaque, et on dilue avec de l'eau de façon à faire un volume de 2 litres. On ajoute 200 grammes de limaille de zinc et une quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour le dissoudre complètement. L'acide

doit être ajouté peu à peu. Quand le zinc est disparu, on ajoute un grand excès de soude ou de potasse et on entraîne par un violent courant de vapeur d'eau. On reçoit le liquide qui distille dans une solution chlorhydrique, on évapore à sec, et on sépare le chlorhydrate d'ammoniaque du chlorhydrate de méthylamine par un traitement à l'alcool absolu bouillant qui laisse à l'état insoluble le premier de ces sels.

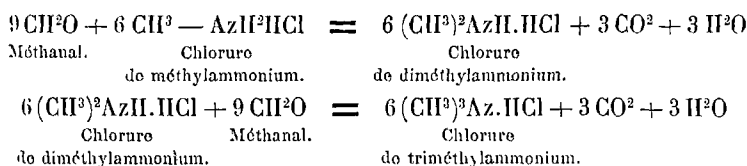
L'éthanal conduit par cette même méthode à l'éthylamine. Il se forme, dans une première phase, au contact de l'ammoniaque un corps analogue à l'hexaméthylène-amine $(C^2H^5)^6Az^I$, qui, par réduction ultérieure, fournit l'éthylamine.

M. Plochl avait montré antérieurement qu'en l'absence de tout agent réducteur, l'action du méthanal sur les sels ammoniacaux donne à chaud soit de la méthylamine, soit de la triméthylamine, suivant les proportions relatives des deux corps réagissant. MM. Cambier et Brochet ont précisé le mécanisme de la réaction.

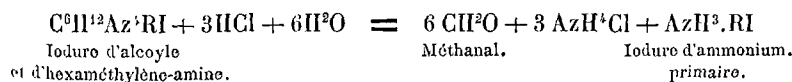
Avec un excès de sel ammoniacal, on obtient la méthylamine et de l'acide carbonique :



Avec un excès de méthanal, au contraire, on obtient de la triméthylamine et, transitoirement, de la diméthylamine :



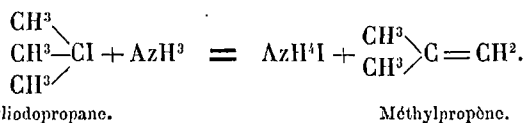
Enfin M. Delépine, en combinant les iodures alcooliques avec l'hexaméthylènetétramine (produit obtenu par l'action de l'ammoniaque sur le méthanal), puis en dédoublant les produits formés par une ébullition prolongée avec de l'acide chlorhydrique au 1/10, obtient des amines primaires ou plutôt leurs sels :



Le produit de la réaction, distillé avec un alcali, fournit de l'ammoniaque et l'amine primaire, que l'on sépare par les méthodes ordinaires.

Amines primaires dérivées des alcools secondaires et tertiaires.

On peut employer, pour la préparation des amines primaires dérivées des alcools secondaires, tous les procédés, excepté celui de Mendius et celui de Gautier : ainsi la réduction des cétoximes, des hydrazones dérivées des cétones, des dérivés nitrés secondaires, donnent les amines des alcools secondaires ; les procédés de Wurtz, d'Hofmann, de Gabriel, sont également applicables. Mais les amines primaires des alcools tertiaires ne peuvent pas se préparer par le procédé d'Hofmann, l'action de l'ammoniaque ayant pour effet d'agir comme la potasse, c'est-à-dire d'enlever une molécule d'hydracide et de donner un carbure éthylénique ; ainsi le 2-méthyliodopropane donne de l'iodure d'ammonium et du 2-méthylpropène :



Méthyliodopropane.

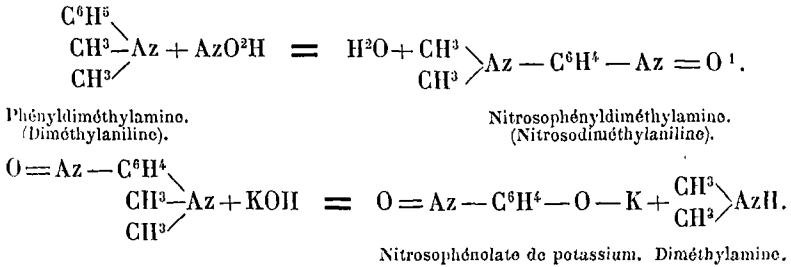
Méthylpropène.

On s'est servi jusqu'ici du procédé de Wurtz pour les obtenir.

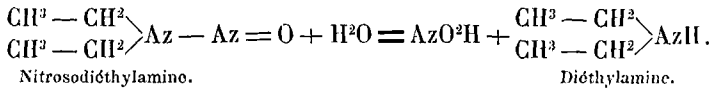
Préparations des amines secondaires. — 1° *Au moyen des iodures alcooliques et de l'ammoniaque.* — On obtient les amines secondaires, soit en les isolant par les procédés que nous décrirons tout à l'heure, du mélange d'amines primaire, secondaire et tertiaire donné par la méthode d'Hofmann, soit, à l'aide d'un procédé assez singulier, qui n'a été utilisé jusqu'ici, que pour la préparation de la diméthylamine et de la diéthylamine et qui est le suivant :

2° *Au moyen des dérivés nitrosés des amines cycliques tertiaires.* — On prend une amine tertiaire de la série cyclique, la diméthylphénylamine, par exemple, et on en fait un dérivé nitrosé. Ce dérivé nitrosé, chauffé à l'ébullition avec de la

potasse ou de la soude, se décompose en paranitrosophénol et amine secondaire qui passe à la distillation :

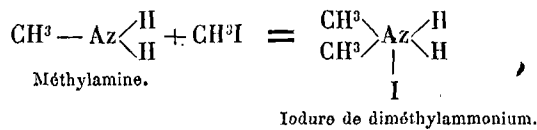


3° *Au moyen des dérivés nitrosés des amines secondaires.* — Les dérivés nitrosés des amines secondaires chauffés avec de l'acide chlorhydrique, en solution concentrée, régénèrent le sel d'ammonium secondaire qui, traité par un alcali, donne l'amine secondaire :



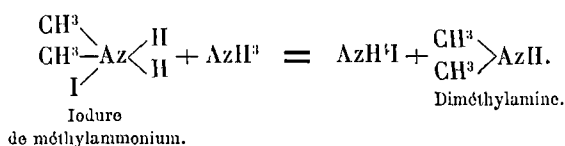
Les amines secondaires des alcools secondaires ne sont pas connues à l'état de liberté, non plus que les amines secondaires des alcools tertiaires.

Préparation des amines tertiaires. — On les prépare par la méthode d'Hofmann. Nous avons vu, à propos des amines primaires, que, dans une première phase, l'ammoniaque donne avec l'iodeure de méthyle de l'iodeure de méthylammonium et que celui-ci est transformé par l'ammoniaque en méthylamine; or, cette réaction, comme la plupart des réactions organiques, exige le concours du temps, de sorte qu'au moment où cette méthylamine est formée, il existe encore de l'iodeure de méthyle qui n'a pas réagi et qui se combine avec elle; on a alors un iodeure de diméthylammonium :

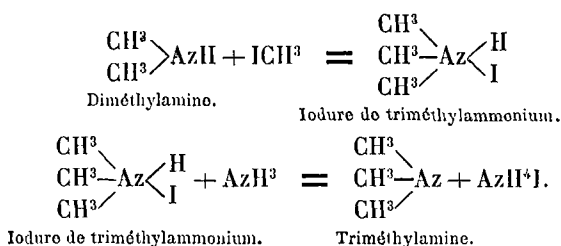


1. Le composé formé répond en réalité à la formule tautomérique :
 $\text{O} = \text{C}^6\text{H}^4 = \text{Az} - \text{O} - \text{K}.$

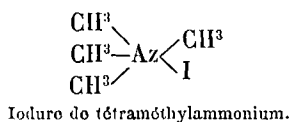
L'ammoniaque le transforme en diméthylamine et en iodure d'ammonium.



Or cette diméthylamine, qui peut être formée dès le début de la réaction, rencontre à son tour de l'iodure de méthyle et donne de l'iodure de triméthylammonium, qui, au contact de l'ammoniaque, fournit de la triméthylamine :



Enfin, la triméthylamine peut se combiner à l'iodure de méthyle pour donner un iodure d'ammonium quaternaire :

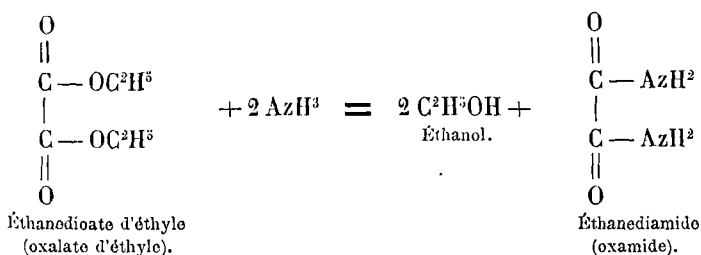


La réaction ne peut pas aller plus loin.

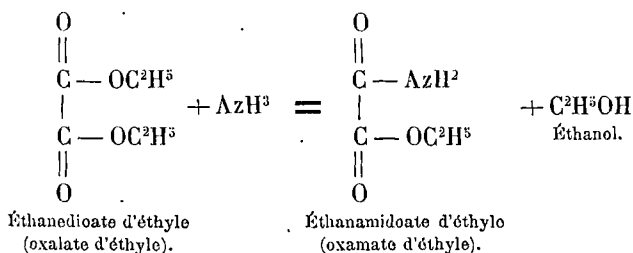
Tous ces corps se forment simultanément dans la réaction d'Hofmann. En réalité, si l'ammoniaque est en grand excès, c'est la base primaire qui domine ; si l'iodure alcoolique est en excès, c'est l'iodure d'ammonium quaternaire. Comment d'un pareil mélange séparer les amines primaires, secondaires et tertiaires ? Il existe pour cela deux méthodes que nous allons décrire successivement.

Séparation des amines primaires, secondaires et tertiaires. — 1° *Au moyen de l'éther oxalique (éthanedioate d'éthyle).* — Lorsqu'on met en présence d'éther oxalique, de l'ammoniaque, il y a réaction et l'on obtient de l'oxamide ; chacune des fonc-

tions éther de l'acide oxalique est transformée en fonction amide :



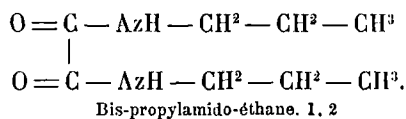
Mais la réaction peut n'être pas complète et l'ammoniaque ne réagir que sur une seule des fonctions éther, donnant ainsi un corps à la fois amide et éther. Ce corps existe et a reçu le nom d'*éther oxamique*, la terminaison *amique* indiquant qu'il renferme un reste amidogène.



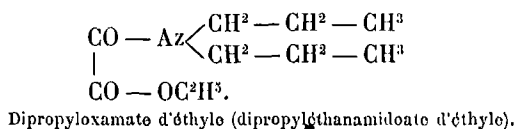
Supposons-nous maintenant en présence du résidu de la réaction d'Hofmann formé d'un mélange d'iodures d'ammonium quaternaire, tertiaire, secondaire et primaire et d'iodure d'ammonium. On l'évapore à sec et on le reprend par l'alcool absolu qui dissout tous les sels organiques et laisse à l'état insoluble l'iodure d'ammonium. On distille l'alcool et le résidu est distillé à son tour en présence d'un excès d'alcali. Dans ces conditions, les bases primaire, secondaire et tertiaire passent à la distillation et le sel d'ammonium quaternaire reste dans le résidu.

On traite les bases passées à la distillation par l'éther oxalique : la base primaire donne un dérivé de l'oxamide ; la base secondaire, un dérivé de l'éther oxamique, et la base tertiaire

ne réagit pas. Ainsi, dans la préparation de la propylamine, on obtient avec l'amine primaire le corps :



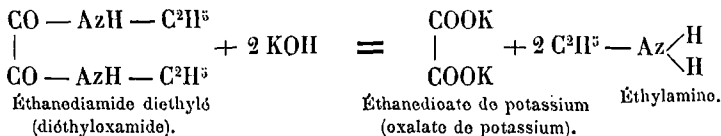
dérivé de l'oxamide (dipropyloxamide),
et, avec l'amine secondaire, l'oxamate :



Quant à l'amine tertiaire, elle ne réagit pas.

Or, les dérivés de l'oxamide sont solides, les éthers oxamiques sont liquides, et les points d'ébullition de ces deux sortes de dérivés sont très éloignés de ceux des amines tertiaires.

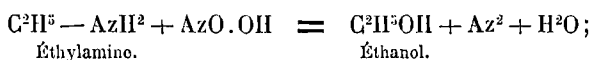
On distille donc le produit résultant de l'action des bases primaire, secondaire ou tertiaire sur l'éther oxalique. Seule, la base tertiaire, qui ne s'y est pas combinée, passe à la distillation : on la recueille. Le mélange restant dans l'appareil distillatoire est refroidi, et on le laisse cristalliser. On exprime les cristaux et on les purifie par une nouvelle cristallisation dans l'eau. La saponification, c'est-à-dire l'ébullition avec la soude ou la potasse, en présence de l'eau, donne l'amine primaire à l'état de pureté :



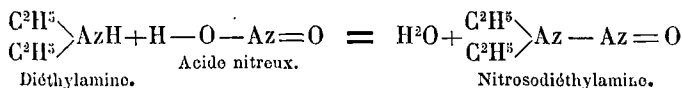
Le résidu liquide, saponifié à son tour, donne la base secondaire; mais celle-ci n'est pas pure, car le liquide (dérivé de l'oxamate d'éthyle) a dissous une certaine quantité de dérivé solide qui ne s'est pas séparé lors de la cristallisation, de sorte que l'amine secondaire est souillée d'amine primaire. Nous allons

voir comment, au moyen du procédé suivant, on peut l'obtenir à l'état de pureté.

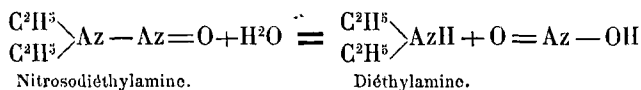
2° *Au moyen de l'acide nitreux.* — Ce procédé détruit l'amine primaire, à moins qu'on ne l'ait déjà isolée par le procédé que nous venons d'indiquer, mais il fournit l'amine secondaire et l'amine tertiaire à l'état de pureté. On traite le mélange d'amines, en solution chlorhydrique, par l'azotite de sodium; dans ces conditions, les amines primaires sont diazotées et transformées en alcool :



les amines tertiaires ne réagissent pas et restent combinées à l'acide chlorhydrique; les amines secondaires sont nitrosées. La réaction qui donne naissance aux nitrosamines, en prenant pour exemple la diéthylamine, est représentée par l'équation suivante :



Or, ces dérivés nitrosés sont neutres et volatils avec la vapeur d'eau, tandis qu'au contraire, les sels d'ammonium sont fixes; il s'ensuit qu'à la distillation, il ne passe que de l'alcool et l'amine secondaire nitrosée, facile à séparer¹. Nous avons vu que ces amines nitrosées, traitées par l'acide chlorhydrique en solution aqueuse, régénèrent l'amine secondaire et l'acide azoteux ou ses produits de destruction :



L'action finale des alcalis mettra l'amine en liberté.

Ce procédé permet de séparer aussi l'amine tertiaire à l'état de pureté: elle est en effet restée à l'état de sel d'ammonium tertiaire dans le résidu de la première opération; on pourra la mettre en liberté par l'action d'un alcali et l'isoler par une méthode appropriée.

1. Soit par distillation fractionnée si l'alcool est insoluble dans l'eau, soit par simple lavage à l'eau s'il est soluble dans ce liquide.

**CARACTÈRES ET RÉACTIONS DES AMINES
PRIMAIRES, SECONDAIRES ET TERTIAIRES**

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Les premiers termes des amines sont gazeux ; les autres sont liquides, au moins ceux qui ne renferment pas plus de 15 atomes de carbone. Ils possèdent une odeur spéciale rappelant l'ammoniaque.

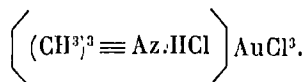
Les premiers termes sont solubles dans l'eau, les autres ne le sont pas. Les amines sont plus légères que l'eau, et solubles dans la plupart des dissolvants organiques.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — Les amines possèdent des propriétés basiques énergiques, et se combinent aux acides forts et aux acides faibles, en donnant des sels bien cristallisés. Elles ramènent au bleu le papier de tournesol rouge et donnent avec le chlorure de platine des sels généralement peu solubles, répondant à la formule $(B.HCl)^2 PtCl^4$; ainsi, la diméthylamine donne un chloroplatinate répondant à la formule :

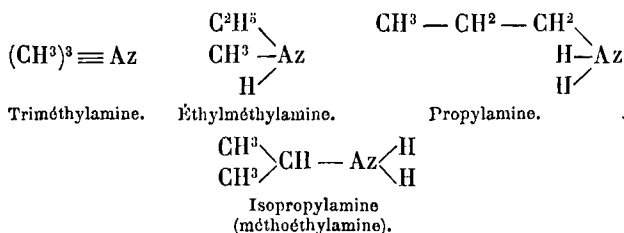


De même, le chlorure d'or donne des chloraurates le plus souvent bien cristallisés et répondant à la formule $(B.HCl) AuCl^3$.

Le chloraurate de triméthylamine a pour formule :



Isoméries. — Il n'est pas de classe de corps, en chimie organique, qui, pour une même teneur en carbone, puisse présenter autant d'isomères ; ainsi, l'on ne connaît pas moins de quatre isomères renfermant trois atomes de carbone et répondant à la formule C^3H^9Az :

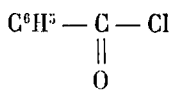


On voit que, parmi ces quatre isomères, deux seulement possèdent la fonction amine primaire; les autres sont, en effet, des amines secondaires et tertiaires.

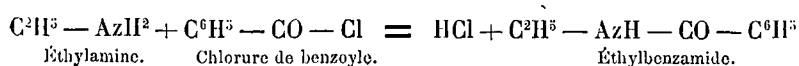
La constitution de ces corps serait très longue et très difficile à établir si l'on n'avait à sa disposition un certain nombre de réactifs qui permettent de savoir si l'azote n'est pas uni directement à l'hydrogène ou si, au contraire, il échange une ou deux valences avec cet élément.

Supposons que nous nous trouvions en présence d'une amine isolée à l'état de pureté, et proposons-nous de savoir si c'est une amine primaire, secondaire ou tertiaire.

Nous allons en mettre une petite quantité¹ en présence de chlorure de benzoyle :

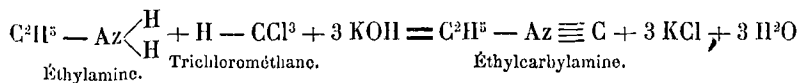


Celui-ci réagit sur les amines primaires et sur les amines secondaires en donnant des amides généralement bien cristallisés; ainsi l'éthylamine donne l'éthylbenzamide :



Les amines tertiaires qui n'ont pas d'atome d'hydrogène uni à l'azote ne peuvent pas réagir. Si donc, le chlorure de benzoyle n'a pas réagi, on est en présence d'une amine tertiaire; dans le cas contraire, on peut avoir affaire à une amine primaire ou secondaire.

Action du chloroforme en présence des alcalis. — Le chloroforme, en présence des amines primaires, en solution alcoolique et alcaline, donne naissance aux carbylamines. L'éthylamine donne l'éthylcarbylamine :



Or, les corps ainsi formés possèdent une odeur d'oignon re-

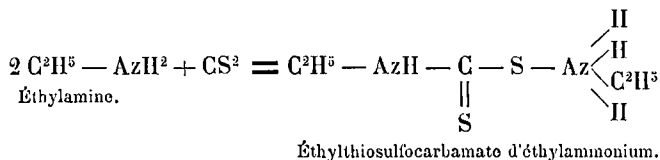
1. Toutes ces réactions n'exigent pas plus d'un gramme de matière.

poussante et extrêmement intense et sont par là très facilement caractérisés.

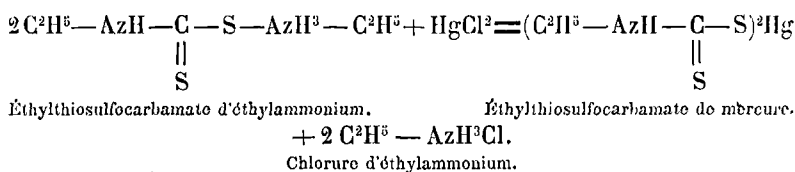
On voit, d'après la formule que, pour la possibilité de la réaction, il est nécessaire que l'azote ne soit uni qu'à un seul reste de carbure univalent. Les amines secondaires et tertiaires ne doivent donc pas donner cette réaction, et de fait il en est ainsi. Si la réaction a lieu, on peut conclure à la présence d'une amine primaire.

Formation d'essences de moutarde (sénévol)s¹ avec les amines primaires. — Lorsqu'on traite une amine primaire par le sulfure de carbone, il y a combinaison intégrale et formation de corps désignés sous le nom de *thiosulfocarbamates*.

Ainsi, l'éthylamine, en réagissant sur le sulfure de carbone, donne l'éthylthiosulfocarbamate d'éthylammonium :

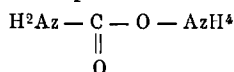


Ce corps, au contact d'une solution aqueuse de bichlorure de mercure, donne du chlorure d'éthylammonium et un dérivé mercurique, l'éthylthiosulfocarbamate de mercure² :

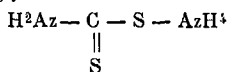


1. On a donné le nom d'essences de moutarde à ces produits à cause de l'analogie qui existe entre eux et l'essence de moutarde vraie; celle-ci est l'isosulfocyanate d'allyle, $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{Az} = \text{C} = \text{S}$, dérivé non saturé, tandis qu'ici nous avons des isosulfocyanates saturés.

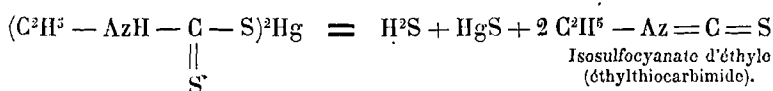
2. Le carbamate d'ammonium a pour formule :



Le thiosulfocarbamate d'ammonium résulte du remplacement de l'oxygène par du soufre; il a pour formule :



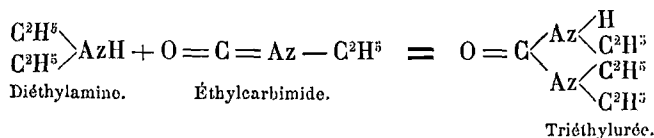
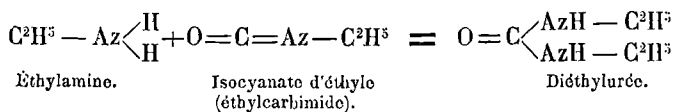
Ce dérivé mercurique, chauffé, donne du sulfure de mercure, de l'hydrogène sulfuré et l'essence de moutarde de l'amine primitive :



Pour que le produit se forme, la présence de deux atomes d'hydrogène à l'azote de l'amine, est donc nécessaire, c'est-à-dire que celle-ci doit être primaire.

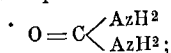
X La réaction est plus facile à réaliser qu'à exposer au point de vue théorique; elle se fait de la façon suivante : On introduit dans un tube à essai 10 centigrammes environ de la base; on y ajoute autant de sulfure de carbone et un peu d'alcool, et l'on évapore ce dernier en partie : on a ainsi le thiosulfocarbamate; on le chauffe avec une solution aqueuse de sublimé, et l'on perçoit très nettement une odeur piquante analogue à celle de l'essence de moutarde.

Action des éthers isocyaniques sur les amines primaires et secondaires. — Les amines primaires et secondaires réagissent sur les éthers isocyaniques, pour donner naissance à des urées substituées¹ : ainsi l'éthylamine et la diéthylamine donnent, avec l'isocyanate d'éthyle, la diéthylurée et la triéthylurée (voyez *Urées*).



Le mécanisme de ces réactions est facile à saisir. Un atome d'hydrogène fixé à l'azote de l'amine passe sur l'atome d'azote

1. L'urée est la diamide carbonique :

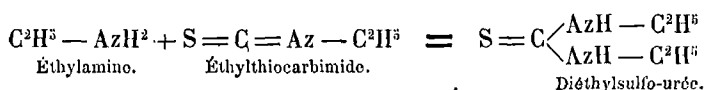


nous en ferons l'étude plus loin.

de la carbimide. L'atome de carbone de celle-ci a, de ce fait, une valence libre qu'il sature par le reste univalent de l'amine qui vient de réagir.

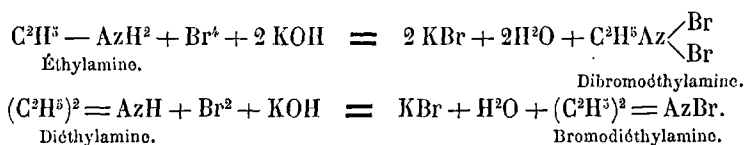
On voit que les amines tertiaires n'ayant plus d'hydrogène à l'azote ne peuvent pas réagir :

Les *éthers isosulfocyaniques* (essences de moutarde) donnent de même naissance, avec les amines primaires et secondaires, à des *urées sulfurées* : ainsi l'éthylamine donne avec l'isosulfocyanate d'éthyle la diéthylsulfo-urée.

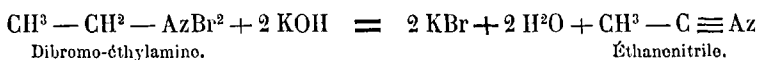


Action du brome sur les amines primaires et secondaires. —

Le brome réagit en liqueur alcaline sur les amines primaires et secondaires, en remplaçant les atomes d'hydrogène fixés à l'azote par l'élément halogène; ainsi l'éthylamine et la diéthylamine donnent les réactions suivantes :



Les dérivés dibromés des amines primaires traités par un excès d'alcali donnent naissance au nitrile renfermant le même nombre d'atomes de carbone que le composé basique primitif :

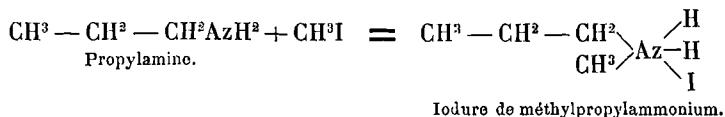


Il existe encore une foule de réactifs des amines : chlorure de sulfuryle, SO^2Cl^2 ; chlorure de thionyle, SOCl^2 ; chlorure de pieryle, etc., dont les réactions faciles à prévoir rentrent une de celles que nous avons décrites.

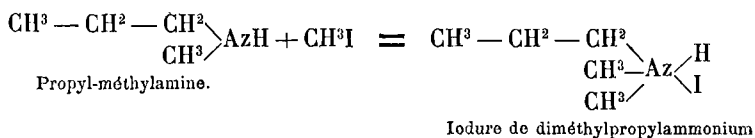
Action successive d'un iodure alcoolique. Méthode d'Hofmann. — On peut encore reconnaître, à l'aide d'un procédé long mais rigoureux, si une amine est primaire, secondaire ou tertiaire : inutile lorsqu'on est en présence d'une amine à fonction simple, ce procédé devient précieux lorsqu'il s'agit d'un

corps à fonction complexe, d'un alcaloïde par exemple. Il est basé sur la propriété que possèdent les amines de se combiner avec un iodure alcoolique, l'iodure de méthyle par exemple.

Prenons une base primaire, la propylamine; mettons en présence un excès d'iodure de méthyle, nous obtiendrons un iodure de propylméthylammonium :

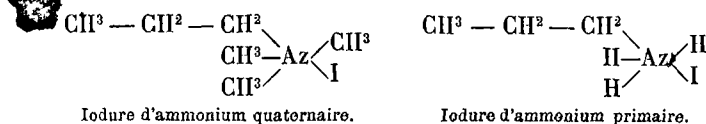


et celui-ci, traité par la potasse, donnera une *amine secondaire*, la propylméthylamine. Celle-ci, mise de nouveau en présence d'iodure de méthyle, s'y combinera avec formation d'un iodure d'ammonium tertiaire :



Ce sel tertiaire traité par la potasse donnera la *base tertiaire*, qui, à son tour, pourra encore se combiner à l'iodure de méthyle en fournissant un iodure d'ammonium quaternaire. Mais ce dernier ne sera plus décomposable par la potasse, et la réaction s'arrêtera là.

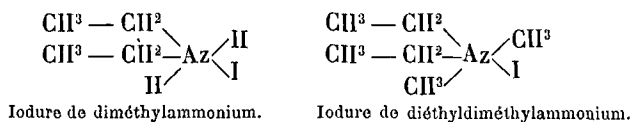
Dans le cas que nous venons d'examiner, nous avons dû, pour obtenir ce sel d'ammonium sur lequel les iodures alcooliques sont sans action, faire réagir successivement et à trois reprises différentes l'iodure de méthyle et la potasse : cela tient à ce que la base était primaire. En effet, considérons la formule de l'iodure d'ammonium quaternaire ainsi obtenu et celle de l'iodure d'ammonium primaire correspondant à l'amine dont nous sommes partis :



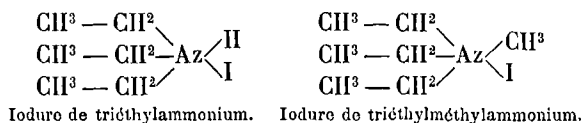
Nous voyons que le sel quaternaire résulte du remplacement des trois atomes d'hydrogène fixés à l'azote dans le sel pri-

maire par trois restes méthyles. Or, pour effectuer un seul de ces remplacements, il est nécessaire de faire réagir une fois l'iodure de méthyle : il s'ensuit donc que, pour arriver à la saturation, c'est-à-dire au sel d'ammonium quaternaire, il a fallu répéter cette opération (action de l'iodure de méthyle suivie d'un traitement à la potasse) autant de fois qu'il y a d'atomes d'hydrogène remplaçables à l'azote, c'est-à-dire, trois fois dans le cas considéré.

Si, nous trouvant en présence d'une fonction amine dont il s'agit de déterminer le caractère, il a fallu faire réagir deux fois l'iodure de méthyle pour arriver au sel quaternaire, on peut en conclure que cette amine est secondaire :



Enfin, si une seule réaction a suffi, l'amine est tertiaire :



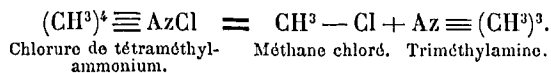
On reconnaîtra que l'iodure alcoolique réagit sur l'amine libre à l'échauffement de la masse, au nouvel aspect de l'iodure d'ammonium obtenu, et enfin au moyen de l'analyse.

Sels d'ammonium (dérivés halogénés). — Les sels d'ammoniums sont cristallisés, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ils donnent naturellement des combinaisons avec le chlorure de platine et le chlorure d'or, puisque les amines n'entrent dans ces combinaisons qu'à l'état de sels d'ammoniums.

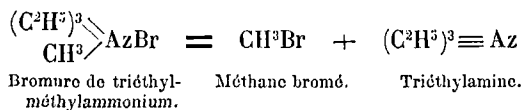
Les sels primaires, secondaires et tertiaires traités par les alcalis régénèrent les amines primaires, secondaires ou tertiaires.

Les *sels d'ammonium quaternaires*, au contraire, sont stables dans les mêmes conditions. Disons un mot de leurs réactions.

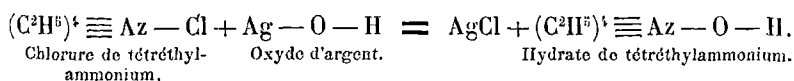
Soumis à sec à l'action de la chaleur, ils perdent une molécule de carbure halogéné et régénèrent l'amine tertiaire :



Si le sel d'ammonium renferme plusieurs résidus différents, c'est celui qui contient le moins d'atomes de carbone qui est éliminé à l'état de dérivé halogéné; ainsi : le bromure de triéthylméthylammonium donne du méthane bromé et de la triéthylamine :

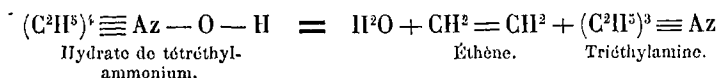


Les sels halogénés des ammoniums quaternaires traités par l'oxyde d'argent humide remplacent leur atome d'halogène univalent par un oxydohydrile univalent et donnent ainsi des corps désignés sous le nom d'*hydrates d'ammoniums quaternaires*.

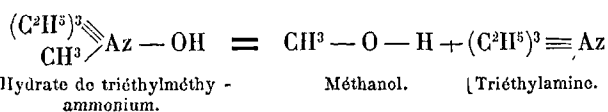


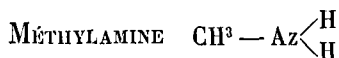
Les corps ainsi obtenus sont solides et possèdent de grandes analogies avec la potasse ou la soude; ils attirent l'acide carbonique de l'air, montrant ainsi qu'ils constituent des bases très puissantes.

Distillés, ces hydrates d'ammoniums donnent de l'eau, un carbure à fonction éthylénique et l'amine tertiaire correspondante. Ainsi l'hydrate de tétréthylammonium donne :



S'il y a plusieurs résidus, c'est le moins carboné qui est éliminé à l'état de carbure éthylénique. Il y a cependant une exception à faire : lorsqu'il y a un groupement méthyle dans la molécule, c'est alors de l'alcool méthylique qui est éliminé. Ainsi, l'hydrate de triéthylméthylammonium donne de la triméthylamine et du méthanol :



Amines primaires.

Syn. : Aminométhane.

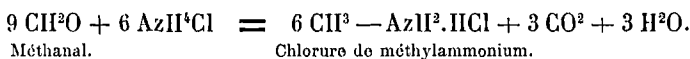
On a signalé la présence de la méthylamine dans la mercuriale (*Mercurialis annua et perennis*); elle se forme dans la distillation d'un grand nombre de produits : c'est ainsi que la distillation des os, des vinasses de betteraves, d'un certain nombre d'alcaloïdes, tels que la théine, la morphine et la créatine, en fournit une certaine quantité.

On l'obtient par les procédés généraux que nous avons signalés : au moyen de l'acide cyanhydrique (méthanenitrile), de l'iodure de méthyle, de l'isocyanate de méthyle, du nitrométhane et du nitrométhane trichloré, CCl^3AzO^2 , que l'on désigne sous le nom de *chloropierine* : l'hydrogénation lui enlève son chlore, et l'on retombe alors sur le nitrométhane :

Les procédés les plus commodes pour sa préparation sont la décomposition de l'éthanamide bromé par la potasse.

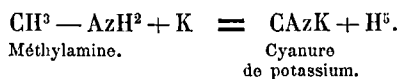


et l'action du méthanal sur le chlorure d'ammonium en excès

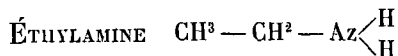


C'est un gaz d'odeur ammoniacale, qui enflammé brûle à l'air, ce qui le distingue de l'ammoniac. Il se liquéfie facilement et bout à 6°. Il est extrêmement soluble dans l'eau, qui en dissout 1150 fois son volume. Cette solution possède les propriétés de l'ammoniaque : elle précipite l'oxyde de cuivre et le redissout par addition d'un excès, en formant le *bleu céleste*; cependant, elle ne dissout pas les oxydes de cobalt, de nickel et de cadmium, ce qui permet de la distinguer de l'ammoniaque.

Si on fait passer la méthylamine en vapeurs sur du potassium, elle donne du cyanure de potassium :



Ses sels sont cristallisés et solubles dans l'eau.

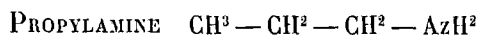


Syn. : Amino-éthane.

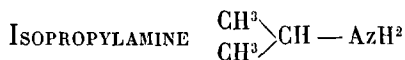
On l'isole du mélange obtenu dans la réaction d'Ilfmann, ou plus simplement on hydrogène l'éthanoxime.

Elle possède une odeur ammoniacale et elle bout à 18°,7; sa densité à 8° est de 0,699.

Elle est soluble dans l'eau en toutes proportions. Elle se comporte comme l'ammoniaque vis-à-vis des sels, mais s'en distingue par ce fait qu'après avoir précipité l'alumine de ses sels, elle redissout le précipité formé.



Liquide bouillant à 49°; densité à 0°, 0,7283.

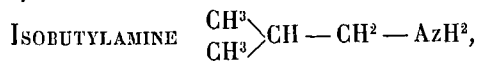


Syn. : Métho-éthylamine.

Bout à 31°; densité à 0°, 0,690.

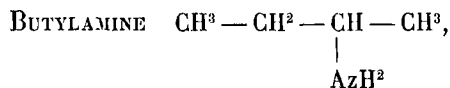


Bout à 76°,



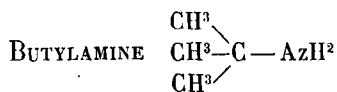
Syn. : Méthopropylamine.

Bout à 68°; densité à 4°, 0,7464.



Syn. : Amino-2-butane, butylamine secondaire.

Bout à 63°.



Syn. : Dimétho-éthylamine, aminométhylpropane, butylamine tertiaire.

Bout à 45°,2.

Les autres termes connus ne présentent rien de particulier.

Amines secondaires.



On la prépare au moyen de la nitrosodiméthylaniline ; nous avons vu comment s'effectuait cette réaction. Cette amine bout à 7° et a pour densité 0,686 à 6° ; elle est très soluble dans l'eau.

DIÉTHYLAMINE. — On la prépare comme la précédente, en partant de la diéthylaniline nitrosée ; elle bout à 55° ; elle est très soluble dans l'eau.

Amines tertiaires.



La triméthylamine se trouve dans les feuilles de la vulvaire (*Chenopodium vulvaria*) et dans les fleurs du *Crategus oxyacantha*. On la rencontre encore dans la saumure des harengs à laquelle elle communique son odeur spéciale, et dans l'urine de l'homme. Elle se produit en grande quantité dans la distillation des vinasses de betteraves ; c'est un liquide bouillant à 40° et soluble dans l'eau.

TRIÉTHYLAMINE. — Bout à 89° ; peu soluble dans l'eau. *

Les autres termes connus n'offrent rien de particulier.

NITRILES

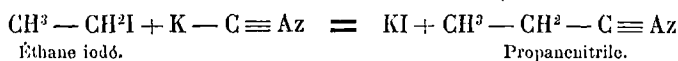
Les nitriles possèdent le groupement fonctionnel $R - C \equiv \text{Az}$.

Nomenclatures. — On les a désignés, tantôt sous le nom de nitriles, en employant en préfixe le radical de l'acide correspondant : ainsi le nitrile $\text{CH}^3 - C \equiv \text{Az}$ a été appelé *acétonitrile* ; le nitrile $\text{CII}^3 \cdot \text{CII}^3 \cdot C \equiv \text{Az}$, *propionitrile*, et ainsi de suite ; tantôt, au contraire, on les a considérés comme des

éthers cyanhydriques¹ et désignés sous le nom de cyanures de radicaux alcooliques : ainsi l'acétonitrile a été désigné sous le nom de *cyanure de méthyle*; le propionitrile, sous celui de *cyanure d'éthyle*. Ces dénominations ont tiré leur origine de ce que l'on peut préparer les nitriles par un procédé analogue à celui qui sert à obtenir les éthers : en faisant réagir les dérivés halogénés des carbures sur le cyanure de potassium.

La nouvelle nomenclature les désigne par le nom du carbure saturé correspondant suivi du mot nitrile : ainsi, l'*éthane-nitrile* $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{Az}$ est l'ancien acétonitrile.

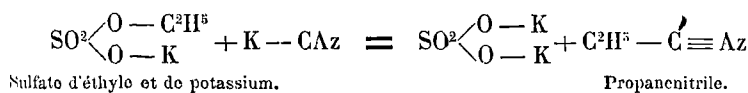
Préparations. — 1° *Au moyen des dérivés halogénés des carbures saturés et du cyanure de potassium.* — On prépare les nitriles en faisant réagir les dérivés bromés ou mieux iodés des carbures saturés sur le cyanure de potassium : l'éthane iodé (iodure d'éthyle) donne le propanenitrile :



On dissout les deux produits dans l'alcool ordinaire, et l'on chauffe à l'ébullition jusqu'à ce que la réaction soit terminée. On distille ensuite l'alcool. Si le nitrile est insoluble dans l'eau, on additionne le résidu d'une certaine quantité de ce véhicule, on sépare le nitrile, on le sèche, et on le rectifie par distillation.

On pourrait croire, qu'en remplaçant le cyanure de potassium par le cyanure d'argent, on obtiendrait une réaction plus nette; il n'en est rien. Il se forme, en effet, dans ce cas un produit isomérique : une carbylamine.

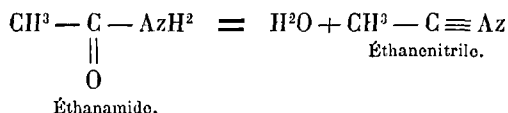
2° *Au moyen des sels des éthers sulfuriques acides et du cyanure de potassium.* — Les sels de sodium ou de potassium des monoéthers de l'acide sulfurique, chauffés à sec avec le cyanure de potassium, donnent naissance à des nitriles; ainsi, le sulfoviniate de potassium (éthylsulfate de potassium) donne le propanenitrile :



1. C'est là une erreur de fait, car le propre des éthers est de régénérer d'une part l'acide et d'autre part l'alcool générateur, et les nitriles, au contraire, four-

Le groupe éthyle détaché, fixe $C \equiv Az$, tandis que le reste sulfurique univalent est saturé par le potassium.

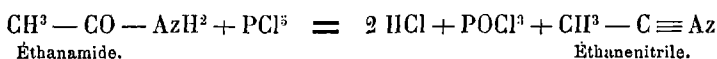
3° *Par la déshydratation des amides.* — L'action des agents de déshydratation (anhydride phosphorique, chlorure de zinc) sur les amides donne naissance à des nitriles :



Les deux atomes d'hydrogène fixés à l'azote se combinent à l'atome d'oxygène en donnant de l'eau; le carbone et l'azote, ayant ainsi chacun deux valences libres, saturent réciproquement ces valences.

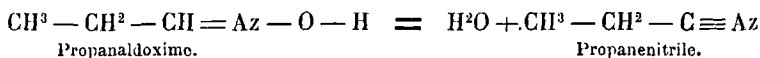
Pour effectuer cette opération, on mélange l'amide avec une certaine quantité d'anhydride phosphorique, environ le $\frac{1}{4}$ ou le $\frac{1}{5}$ du poids de l'amide, et l'on distille au bain d'huile. Le nitrile passe à la distillation.

Le perchlorure de phosphore conduit au même résultat, mais, dans ce cas, la réaction s'effectue à la température ordinaire :



Il en est de même du sulfure de phosphore.

4° *Par la déshydratation des aldoximes.* — La déshydratation des aldoximes donne directement naissance au nitrile correspondant; ainsi, la propanaldoxime donne le propanenitrile :



L'oxyhydre de l'hydroxylamine s'unit à un atome d'hydrogène du carbone voisin; il se forme ainsi une molécule d'eau, et les atomes de carbone et d'azote échangent leurs valences devenues libres.

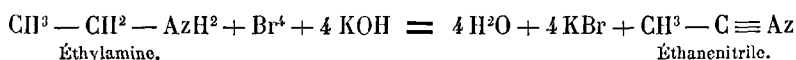
La déshydratation se fait à froid sous l'influence d'un chlo-

nissent, par saponification, l'acide homologue supérieur de l'alcool dont on est parti et pas du tout d'alcool.

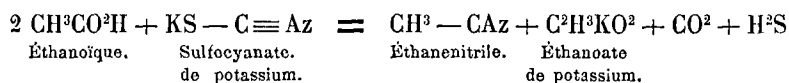
rure ou d'un anhydride d'acide. On emploie généralement le chlorure d'acétyle ou l'anhydride acétique. On peut encore se servir du chlorure de thionyle $O=S(Cl)^2$. (Moureu.)

5° *Au moyen des amines et du brome en présence des alcalis.*

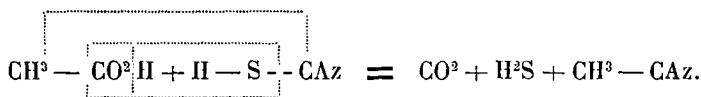
— L'action du brome sur les amines conduit aussi, comme nous l'avons vu, à l'obtention des nitriles. L'éthylamine donne l'acétonitrile (éthanenitrile) :



6° *Au moyen des acides et des sulfocyanates.* — Les acides organiques distillés avec du sulfocyanure de potassium, donnent naissance aux nitriles (Letts) :



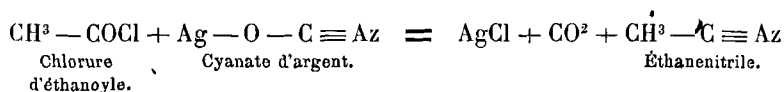
Une des molécules de l'acide employé met en liberté l'acide sulfocyanique; celui-ci réagit sur la seconde molécule en donnant de l'acide carbonique, de l'hydrogène sulfuré et le nitrile cherché



Il se forme en même temps de l'amide correspondant à l'acide employé.

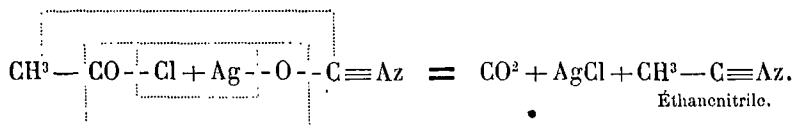
La réaction s'effectue mieux dans la série cyclique que dans la série grasse où l'on peut employer le sulfocyanure de plomb avec avantage.

Le cyanate d'argent réagit sur les chlorures d'acides en donnant de même les nitriles correspondant aux chlorures d'acides employés (Schutzenberger).



Le mécanisme de la réaction est analogue à celui que nous venons de voir, le chlore s'élimine avec l'argent et donne une

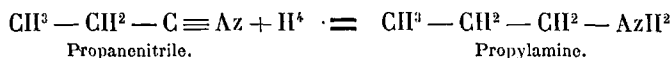
sorte de cyanate d'acétyle qui se dédouble spontanément en perdant de l'acide carbonique et le méthyle libre s'unit alors au groupement, —CAz univalent pour donner un nitrile :



État naturel. — Les nitriles existent dans quelques plantes à l'état de combinaison; c'est ainsi que le méthanenitrile (acide cyanhydrique) se produit dans le dédoublement de l'amygdaline. Ils se forment dans la pyrogénéation des matières organiques: ainsi, on a pu caractériser dans l'huile animale de Dippel le propanenitrile, le butanenitrile, l'hexanenitrile, le palmitanenitrile et le stéaranenitrile. Il est vraisemblable, d'ailleurs, que ces divers corps existent dans cette huile engendrés par la réaction de l'ammoniaque sur les acides gras correspondants. On trouve, probablement pour une raison analogue, quelques nitriles dans l'alcool méthylique et dans le produit de la distillation des vinasses de mélasse.

Propriétés physiques. — Les nitriles sont le plus souvent, liquides et volatils; leur point d'ébullition est, en règle générale, situé plus haut que celui de l'alcool et moins haut que celui de l'acide correspondants. Ce sont des corps neutres, plus légers que l'eau, solubles dans les liquides organiques. Seuls, les premiers termes sont solubles dans l'eau.

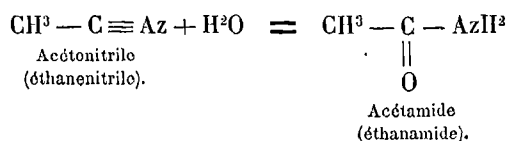
Propriétés chimiques. — 1° *Action de l'hydrogène naissant.* L'hydrogène naissant, comme nous l'avons vu, transforme les nitriles en amines primaires; le propanenitrile donne la propylamine :



On dissout le nitrile dans l'alcool et l'on ajoute de l'amalgame de sodium; la réaction se fait à froid. Si l'amine est volatile, il faut la condenser pendant l'opération.

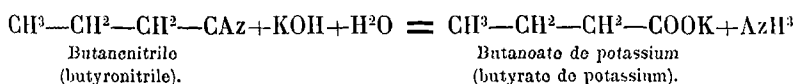
2° *Action de l'eau.* — Chauffés avec de l'eau à une tempé-

rature au moins égale à 200°, les nitriles en fixent une molécule en repassant à l'état d'amide :



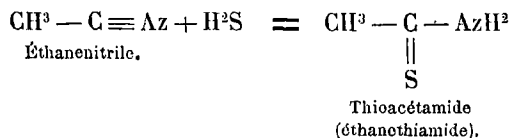
On peut faire cette réaction plus simplement en dissolvant, à l'aide d'une douce chaleur, les nitriles dans l'acide sulfurique additionné d'environ un cinquième de son poids d'eau; dès que la dissolution est effectuée, l'amide est séparé par addition d'eau et filtration s'il est insoluble dans ce véhicule, ou par épuisement à l'éther dans le cas contraire.

3° *Action des alcalis.* — Les alcalis (soude et potasse) poussent l'hydratation plus loin, surtout si l'on opère en solution alcoolique et à une température voisine de 100°. On détermine, en effet, dans ce cas, la fixation de deux molécules d'eau et il se forme l'acide correspondant au nitrile employé, ou plutôt son sel alcalin en même temps que l'ammoniaque se dégage.

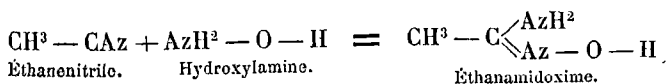


4° *Action de l'hydrogène sulfuré.* — L'hydrogène sulfuré se combine aux nitriles, à la manière de l'eau, en donnant des amides sulfurés désignés sous le nom de *thiamides*.

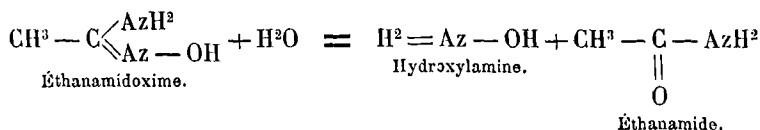
L'éthanenitrile (acétonitrile) donne l'éthanthiamide :



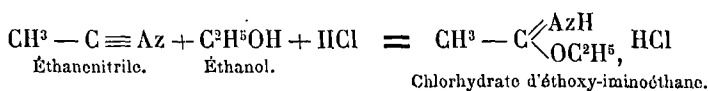
5° *Action de l'hydroxylamine.* — Les nitriles se combinent à froid, en solution alcoolique, à l'hydroxylamine pour donner naissance à une classe de corps, les *amidoximes* :



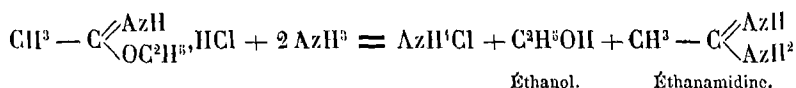
Ces amidoximes sont instables, et, par ébullition avec l'eau, ils régénèrent l'hydroxylamine et l'amide correspondant au nitrile employé :



6° *Action de l'acide chlorhydrique en présence de l'éthanol.* — Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans les nitriles en présence d'alcool absolu, on obtient des chlorhydrates d'éthers iminés (possédant une fonction éther et une fonction imine). L'éthanenitrile donne :

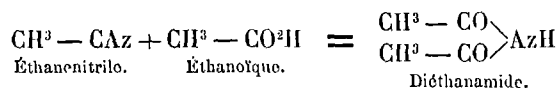


Ces éthers réagissent sur l'ammoniaque en donnant naissance à de l'alcool et à une classe de corps qui ont reçu le nom d'*amidines* (Pinner) :

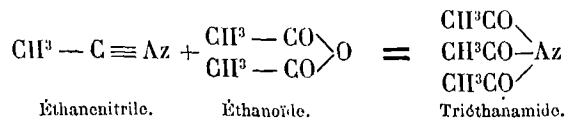


Les amidines sont des bases énergiques très stables, se prêtant à une infinité de réactions.

7° *Action des acides organiques.* — Les acides organiques réagissent en tube scellé à haute température pour donner des amides secondaires :



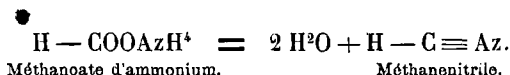
8° *Action des anhydrides d'acides.* — Les anhydrides d'acides donnent naissance à haute température à des amides tertiaires :



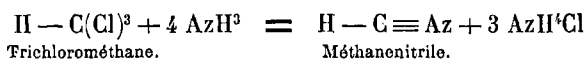
MÉTHANENITRILE $\text{H} - \text{C} \equiv \text{Az}$

Syn. : Formonitrile, nitrile formique, acide cyanhydrique.

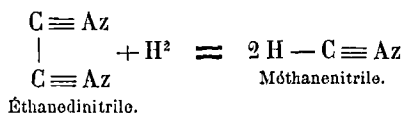
On l'obtient en déshydratant le méthanoate d'ammonium (formiate) ou la méthanamide (formiamide) par l'un des procédés que nous avons indiqués :



L'action de l'ammoniaque sur le chloroforme en fournit une certaine quantité :

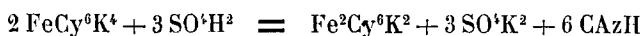


Le cyanogène (éthanedinitrile) soumis à l'influence de l'étincelle électrique en présence d'un excès d'hydrogène lui donne naissance :



Il y a rupture entre les deux carbones, qui fixent chacun un atome d'hydrogène.

Préparation. — On obtient l'acide cyanhydrique en décomposant les cyanures par un acide; mais on le prépare généralement par le ferrocyanure de potassium et l'acide sulfurique étendu. La réaction est la suivante :



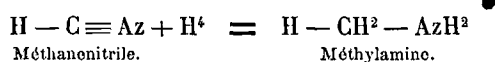
On fait un mélange de sept parties d'acide sulfurique et de quatorze parties d'eau; on verse le mélange bien refroidi sur le ferrocyanure pulvérisé et on distille au bain de sable (Wœhler).

Pour avoir l'acide anhydre, on fait passer les vapeurs provenant de l'acide hydraté, à travers une éprouvette remplie de chlorure de calcium, et l'on condense l'acide dans un mélange de glace et de sel.

L'acide cyanhydrique est un liquide bouillant à 26°, cristallisant à — 14°.

Il possède l'odeur d'amandes amères. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau. Il est extrêmement vénéneux.

L'étain et l'acide chlorhydrique (hydrogène naissant) le transforment en méthylamine :



Ce corps est acide au tournesol et se combine avec les bases pour donner des sels. Celui d'argent est insoluble dans l'eau. Le chlore, en présence de l'eau, transforme l'acide cyanhydrique en chlorure de cyanogène, CAzCl, corps liquide qui bout à 15°,5.

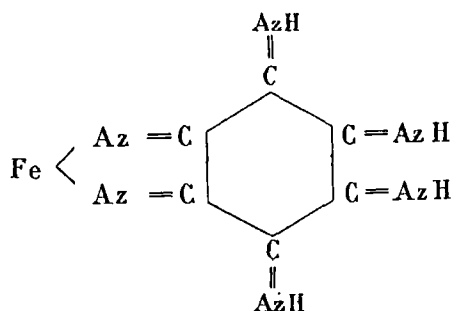
Une des propriétés les plus remarquables de l'acide cyanhydrique est celle de donner avec la plus grande facilité des cyanures doubles. Parmi ceux-ci, les uns semblent résulter de l'accolement des deux cyanures : tel est par exemple le cyanure double de potassium et d'argent; d'autres, au contraire, forment une molécule compacte dans laquelle les éléments primitifs sont pour ainsi dire fusionnés : tel est le ferrocyanure de potassium.

Tandis que les premiers de ces sels ont conservé les réactions et la toxicité de leurs éléments constituants, au contraire, dans les seconds, on ne décèle plus directement ni le cyanogène ni le fer, et la toxicité a disparu.

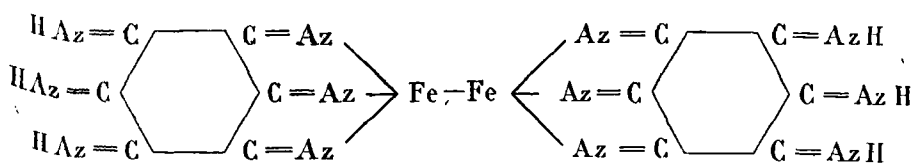
Ainsi, le cyanure double d'argent et de potassium est toxique et l'on y décèle directement le potassium, l'acide cyanhydrique et l'argent. Le ferrocyanure de potassium laisse bien caractériser le potassium, mais le fer qu'il renferme n'est plus précipité par les alcalis, et le cyanogène ne donne plus, par exemple avec le nitrate d'argent, de précipité blanc de cyanure d'argent, mais un précipité blanc sale de ferrocyanure d'argent : d'autre part, ce sel n'est pas toxique. Cela tient à ce qu'il s'est formé un *noyau spécial*, le noyau ferrocyanhydrique.

Pour représenter ces faits, M. Friedel a proposé pour l'acide

ferrocyanhydrique une formule qui met en relief ces différentes propriétés. La voici :



On voit que c'est un noyau hexagonal issu de la condensation de six molécules d'acide cyanhydrique avec un atome de fer. La molécule ainsi constituée ayant quatre atomes d'hydrogène libres sera capable de se combiner avec quatre atomes d'éléments univalents. Pour l'acide ferricyanhydrique, où le fer est à l'état de ferricum (c'est-à-dire qu'un double atome est devenu sexvalent), on obtient le schéma suivant.



Ce schéma montre que la molécule résulte de l'union de deux molécules d'acide ferrocyanhydrique et que l'acide obtenu est sexvalent.

Ces formules n'ont pas reçu de confirmation directe, mais au point de vue mnémorique, elles sont précieuses, aidant à retenir les faits.



On l'obtient industriellement en chauffant avec du carbonate de potassium, des matières organiques azotées et du fer. On reprend le résidu par l'eau chaude et l'on fait cristalliser.

Fondu, il se transforme en carbure de fer, azote et cyanure

de potassium; traité par le chlore en solution, il se transforme en ferricyanure.

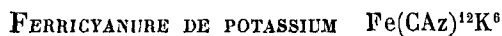


Avec les persels de fer, il donne un précipité bleu de ferrocyanure ferrique désigné sous le nom de *bleu de Prusse* :



Une double molécule de *ferricum sexvalent* Fe^2 a remplacé douze atomes de potassium.

Traité par l'acide sulfurique dilué, il donne de l'acide cyanhydrique; avec l'acide concentré, il fournit de l'oxyde de carbone pur.



On l'obtient par l'action du chlore sur le ferrocyanure. C'est un oxydant; il donne avec les protosels de fer un précipité bleu appelé *bleu de Turnbull* ou de *France*.



Il n'est pas encore bien certain que celui-ci ne soit pas identique au bleu de Prusse.



Syn. : Acétonitrile, nitrile acétique, cyanure de méthyle.

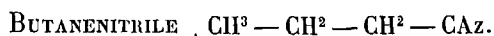
La préparation la plus économique de ce corps consiste à distiller l'acétamide avec un léger excès de chlorure de zinc (Verley).

C'est un liquide bouillant à 81° , soluble dans l'eau.



Syn. : Propionitrile, cyanure d'éthyle.

Liquide bouillant à 97° .



Syn. : Butyronitrile, cyanure de propyle.

Liquide bouillant à $118-119^\circ$.



Syn. : Isobutyronitrile, cyanure d'isopropyle.

Bout à 107-108°.

Les termes plus élevés ne présentent rien de particulier; à partir du terme en C¹² les nitriles sont solides.

LE LAURONITRILE C¹²H²³Az,

Fond à 4°.

LE MYRISTONITRILE C¹⁴H²⁷Az,

Fond à 19°.

LE PALMITONITRILE C¹⁶H³¹Az,

Fond à 31°.

LE STÉARONITRILE C¹⁸H³⁵Az,

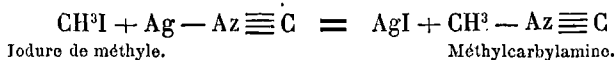
Fond à 44°.

CARBYLAMINES (ISONITRILES)

Les carbylamines sont isomères des nitriles; on peut, jusqu'à un certain point, les considérer comme les véritables éthers cyanhydriques. En effet, dans leur saponification, elles régénèrent l'acide formique, qui est l'acide correspondant à l'acide cyanhydrique (nitrile formique). Il est vrai qu'elles ne fournissent pas, en même temps, l'alcool, dont le radical est uni au reste cyanhydrique; mais cela tient précisément à ce que le carbone s'unit avec l'azote et que ce dernier lui reste indissolublement attaché.

Les carbylamines répondent au schéma R.Az≡C. Elles ont été découvertes par M. A. Gautier¹ et presque en même temps par Hofmann.

Préparations. — 1° *Au moyen des iodures alcooliques et du cyanure d'argent.* — On les obtient en faisant réagir sur les iodures alcooliques le cyanure d'argent; l'iodure de méthyle donne la méthylcarbylamine (A. Gautier) :



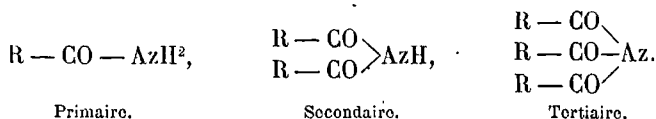
1. M. Gautier considère le carbone comme bivalent dans ces combinaisons : leur formule générale devient donc R - Az = C.

FONCTIONS OXYGÉNÉES ET AZOTÉES

AMIDES

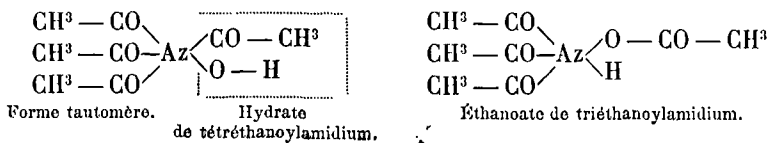
Les amides possèdent le groupement fonctionnel -CO-AzH^2 . Ils sont, au point de vue de leur classification, assimilables aux amines; ils résultent, en effet, du remplacement dans l'ammoniaque d'un atome d'hydrogène univalent, par un reste univalent; toutefois, dans le cas des amides, c'est un reste de molécule acide, c'est-à-dire un reste oxygéné.

On conçoit qu'on puisse remplacer un, deux, trois atomes d'hydrogène de l'ammoniaque par un, deux, trois restes oxygénés, et obtenir ainsi des amides primaires, secondaires et tertiaires répondant aux schémas suivants :



On connaît, en effet, ces trois classes de corps, mais les deux dernières n'offrent qu'un petit nombre de corps connus et présentent peu d'intérêt. Les sels d'amidium quaternaires n'existent pas. Ils répondraient à la formule d'un amide tertiaire combiné à un acide organique; or, ces amides ont perdu leurs propriétés basiques et tendent au contraire à devenir acides, aussi conçoit-on facilement qu'ils ne puissent donner de sel. Le schéma hypothétique suivant montre que, au point de vue de leur préparation, les amidiums quaternaires constitueraient

bien un sel d'amidium tertiaire, ou plutôt une forme tautomérique de ceux-ci :

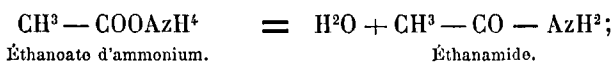


Nomenclaturés. — On désigne les amides par le radical de l'acide suivi du mot amide; ainsi, on dit : acétamide $\text{CH}^3\text{-COAzH}^2$; propionamide $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{AzH}^2$; de même, on dit : diacétamide, triacétamide, pour :

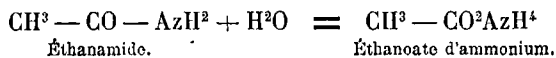


La nouvelle nomenclature nomme les amides primaires en prenant le nom de carbure saturé correspondant et en le faisant suivre du mot amide : éthanamide, propanamide, etc.

Préparations. — 1° *Par la déshydratation des sels ammoniacaux.* — Lorsqu'on chauffe, à 230°, un sel ammoniacal en tube scellé, il perd de l'eau et donne naissance à un amide : l'éthanoate d'ammonium (acétate) donne l'éthanamide (acétamide) :



Inversement, si l'on chauffe un amide avec de l'eau à 230°, il régénère le sel ammoniacal :



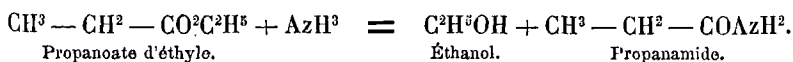
De sorte que, si l'on chauffe un sel ammoniacal en tube scellé, il se produira bien de l'amide et de l'eau, mais celle-ci agira en sens inverse pour régénérer le sel ammoniacal, et il s'établira un équilibre. Cet équilibre sera atteint quand la quantité d'amide formée compensera le poids d'amide détruit dans le même temps, et le mélange possédera alors une composition constante. Ce sera la limite assignée à la formation de l'amide¹.

1. Nous avons étudié un phénomène du même ordre à propos de l'éthérification (voy. *Alcools*).

Elle est voisine de 80 p. 100 lorsqu'on opère à 215° : ainsi donc, 80 p. 100 seulement du sel ammoniacal seront transformés en amide ; il restera dans le tube, de l'eau et 20 p. 100 de sel ammoniacal.

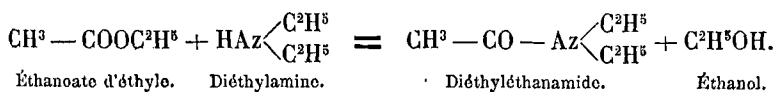
Si l'on enlève l'eau par un artifice quelconque, l'amide n'étant plus détruit, la transformation du sel ammoniacal peut être complète.

2° *Par l'action de l'ammoniaque sur les éthers-sels.* — L'ammoniaque réagit souvent à froid, et toujours, à l'aide d'une élévation de température, pour donner avec les éthers-sels : d'une part, l'alcool entrant dans la composition de l'éther-sel, et d'autre part, l'amide correspondant à l'acide qui éthérifiait l'alcool. Ainsi le propanoate d'éthyle donne le propanamide et l'éthanol :



On opère en solution alcoolique, l'éther-sel et l'ammoniaque étant dissous dans ce véhicule. On chauffe en vase clos et à une température égale ou supérieure à 100°. Quand la réaction est terminée, on chasse l'excès d'alcool par distillation et l'amide cristallise.

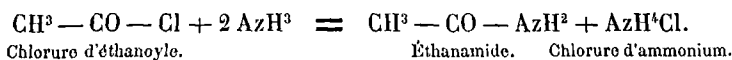
3° *Par l'action des ammoniaques composées (amines) sur les éthers-sels.* — Les amines primaires et secondaires réagissent sur les éthers-sels de la même façon que l'ammoniaque ; seulement, elles donnent des amides qui renferment à l'azote un ou deux atomes d'hydrogène remplacés par un ou deux résidus de carbone :



Ces composés ont reçu le nom d'*alcalamides*, nom qui veut dire que ce sont des amides formés avec des alcalis (amines).

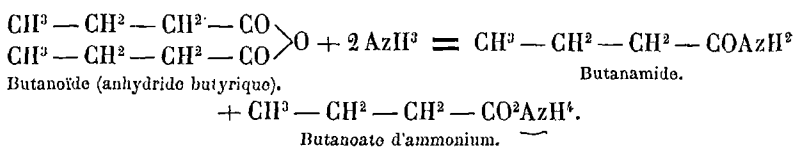
4° *Par l'action des chlorures d'acides ou des anhydrides d'acides sur l'ammoniaque.* — Les chlorures d'acides réagissent avec une très grande énergie sur le gaz ammoniac sec ; il se forme ainsi

du chlorure d'ammonium et l'amide correspondant au chlorure d'acide.



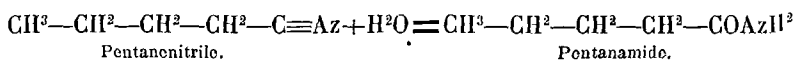
Lorsqu'on veut faire cette opération, il est préférable de dissoudre le chlorure d'acide dans le benzène sec et d'y faire passer un courant de gaz ammoniac en refroidissant; dès que la réaction est terminée, on distille le benzène, et on reprend le résidu par l'eau froide qui, règle générale, ne dissout pas l'amide¹. Le résidu est purifié par une cristallisation dans un liquide convenablement choisi.

Les anhydrides d'acides réagissent, dans les mêmes conditions, en donnant une molécule d'amide et une molécule du sel d'ammonium correspondant à l'anhydride.



5° *Par l'hydratation des nitriles.* — Les nitriles, comme nous l'avons vu, fixent de l'eau pour donner les amides correspondants.

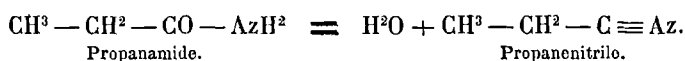
Ainsi le butanenitrile donne le butanamide. Cette hydratation peut se faire en chauffant simplement le nitrile avec une quantité limitée d'eau, ou encore, par l'action de l'eau oxygénée; mais le procédé le plus pratique consiste dans l'emploi de l'acide sulfurique faiblement étendu (1/5 d'eau). On dissout le nitrile à l'aide d'une légère élévation de température, on laisse en contact une demi-heure, et on précipite par l'eau l'amide insoluble :



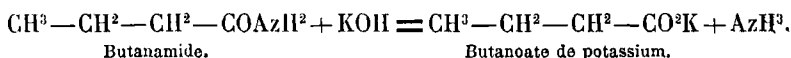
6° *Par la distillation d'un acide avec le sulfocyanate de potassium.* — Lorsqu'on chauffe un acide avec le sulfocyanate de po-

1. Il faut en excepter les premiers termes qui sont du reste préparés par dessiccation des sels d'ammonium correspondants.

Agents déshydratants. — Les agents de déshydratation donnent, comme nous l'avons vu, naissance aux nitriles :

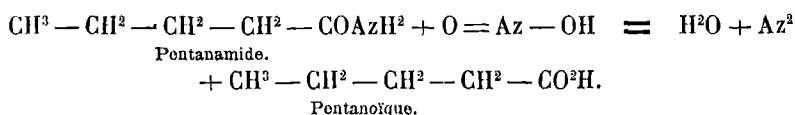


3° *Agents d'hydratation.* — L'eau seule à haute température suffit à hydrater les amides. En pratique, on effectue l'hydratation au moyen de la potasse ou de la soude, en opérant en solution alcoolique. L'opération se fait à l'ébullition du mélange alcoolique.



Elle est longue et exige souvent plusieurs jours : aussi a-t-on essayé de tourner la difficulté en se servant l'acide nitreux.

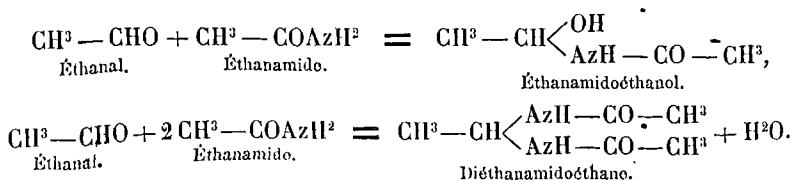
4° *Action de l'acide nitreux.* — Celui-ci agit en donnant de l'azote, de l'eau et l'acide correspondant à l'amide : on opère en solution aqueuse, avec la quantité théorique d'azotite de sodium, dont on met l'acide en liberté par l'acide chlorhydrique. La réaction est la suivante pour le pentanamide (valéramide) :



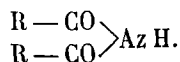
La diazotation se fait beaucoup moins facilement qu'avec les amines primaires.

5° *Action des aldéhydes.* — Les aldéhydes réagissent sur les amides, en donnant deux sortes de combinaisons, l'une qui renferme pour une molécule d'aldéhyde une molécule d'amide, l'autre deux molécules d'amide.

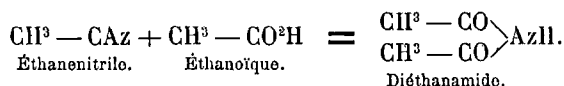
Ainsi, l'éthanal donne avec l'éthanamide les deux réactions suivantes :



AMIDES SECONDAIRES

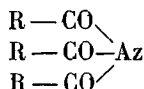


Les amides secondaires s'obtiennent, comme nous l'avons vu à propos des nitriles, par l'action des acides à haute température sur les nitriles. Ainsi l'éthanenitrile et l'éthanoïque donnent la diéthanamide :

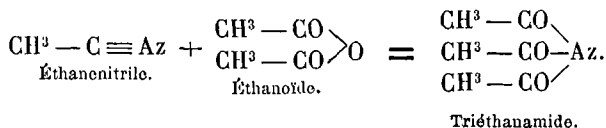


On ne peut pas les obtenir par l'action des chlorures d'acides sur les amides primaires, comme on pourrait le prévoir.

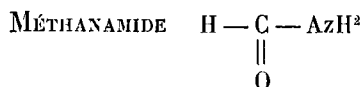
AMIDES TERTIAIRES



On les obtient en chauffant les nitriles avec les anhydrides d'acides; ainsi, l'éthanamide et l'éthanoïde donnent le triéthanamide.



Ces deux classes de corps ne présentent qu'un intérêt théorique. On n'en connaît au reste qu'un très petit nombre de représentants.



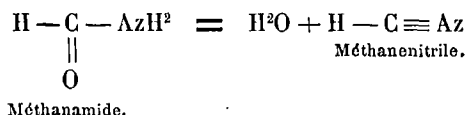
Syn. : Formiamide, amide formique.

Le formiamide se prépare en chauffant à 230° le formiate d'ammoniaque, ou en traitant l'éther formique (méthanoate

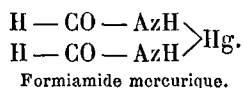
d'éthyle) par l'ammoniaque, ou enfin en chauffant l'acide formique avec le sulfocyanate d'ammonium ¹.

C'est un corps liquide qui ne bout pas sans décomposition sous la pression ordinaire.

Il est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'éther et l'alcool. L'anhydride phosphorique le transforme en méthancenitrile (acide cyanhydrique) :

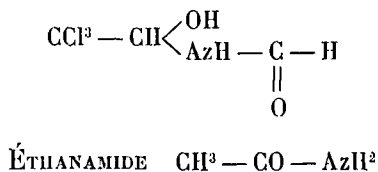


Il donne avec l'oxyde de mercure le formiamide mercurique.



Employé en injections hypodermiques.

Il se combine à froid avec une molécule de chloral pour donner le corps désigné fort improprement sous le nom *chloral-amide*, attendu que c'est un chloralformiamide :



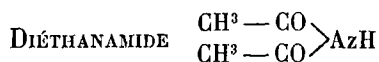
Syn. : Acétamido, amide acétique.

On peut utiliser pour la formation de ce composé les procédés que nous avons décrits, mais on le prépare par la distillation sèche de l'acétate d'ammonium.

L'acétamide forme des cristaux hexagonaux fusibles à 82° et bouillant à 222°; il possède généralement ² une odeur de souris. Il est soluble dans l'eau et l'alcool.

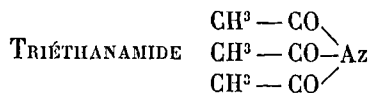
1. On ne peut préparer ce corps au moyen du chlorure de méthanoyle ou de la méthanoïde (anhydride formique), car ces dérivés n'existent pas.

2. Certains auteurs ont avancé que l'éthanamide pur n'avait pas d'odeur.



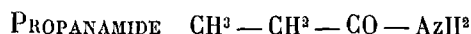
Syn. : Diacétamide.

Ce corps est soluble dans l'eau, d'où il cristallise; il fond à 78° et bout à 222° :



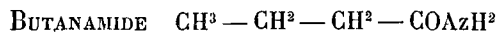
Syn. : Triacétamide.

Fond à 79°.



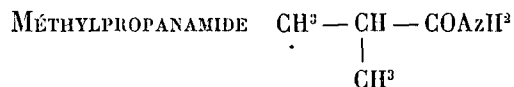
Syn. : Propionamide.

Fond à 79°; bout à 213°.



Syn. : Butyramide.

Fond à 115° et bout à 216°.



Syn. : Isobutyramide.

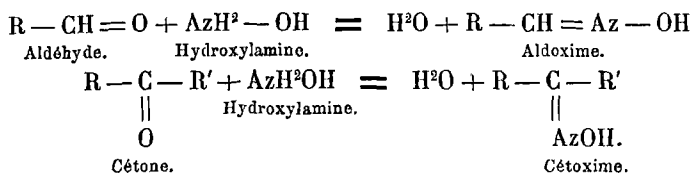
Fond à 129°.

Les autres termes ne présentent rien de remarquable.

OXIMES

On désigne sous le nom d'*oximes* des corps obtenus dans la réaction de l'hydroxylamine sur les aldéhydes ou sur les cétones. L'atome d'oxygène fonctionnel s'élimine avec deux atomes d'hydrogène de l'hydroxylamine. Les oximes correspondant aux aldéhydes ont reçu plus spécialement le nom d'*al-*

doximes et celles qui correspondent aux cétones, celui de *cétoximes* :

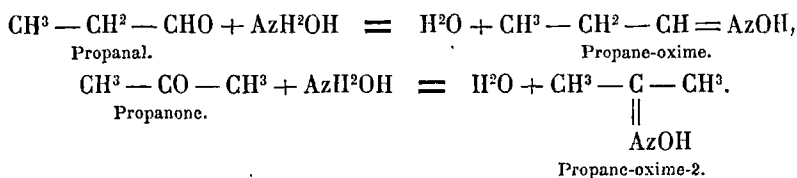


C'est M. V. Meyer qui a découvert cette réaction.

Comme on obtient des oximes par l'action de l'acide nitreux sur divers composés organiques on trouve des oximes qui souvent sont désignés sous le nom de *dérivés isonitrosés* et même parfois de *dérivés nitrosés*.

Les méthodes de préparation de ces corps et la plupart de leurs réactions étant identiques, nous les étudierons ensemble.

Préparations. — On les prépare en faisant réagir l'hydroxylamine libre sur l'aldéhyde ou la cétone, le plus souvent en liqueur alcoolique.

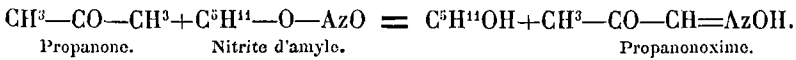


Voici comment on opère : on dissout l'aldéhyde ou la cétone dans l'alcool à 95°, on ajoute une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine en quantité légèrement supérieure à celle qu'exige la théorie et on met en liberté l'hydroxylamine en additionnant la solution hydroalcoolique de la quantité théorique de soude, de carbonate ou de bicarbonate de soude. On chauffe à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux pendant un temps variant depuis deux heures jusqu'à vingt-quatre heures. On chasse ensuite l'alcool au bain-marie par distillation et on ajoute de l'eau au résidu du ballon; l'oxime insoluble se sépare; on la recueille et on la purifie, soit par distillation, soit par cristallisation si elle est solide.

Une méthode qui donne d'excellents résultats est celle de M. Crismer; elle consiste simplement à remplacer l'hydroxyla-

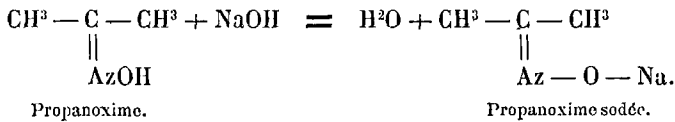
mine par le chlorhydrate de zinc hydroxylamine $ZnCl^2 \cdot 2AzH^2OH$ obtenu en faisant réagir l'oxyde de zinc en solution alcoolique sur le chlorhydrate d'hydroxylamine.

On obtient des oximes à fonction cétonique lorsque l'on fait réagir l'acide nitreux ou les éthers nitreux en solution chlorhydrique sur les cétones. Ainsi la propanone donne avec le nitrite d'amyle la propanonoxime :

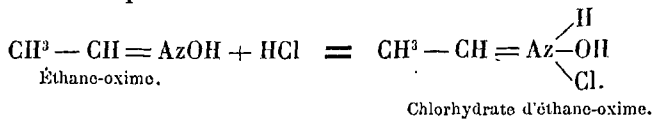


Propriétés physiques. — Les oximes sont des corps le plus souvent liquides, à odeur vireuse spéciale, avec quelque chose d'aromatique. Elles possèdent des points d'ébullition beaucoup plus élevés que les corps générateurs : aldéhydes et cétones.

Propriétés chimiques. — 1° Au point de vue chimique, ce sont des corps indifférents ; en effet, les oximes fonctionnent vis-à-vis des bases fortes comme des acides, l'atome d'hydrogène de l'oxhydryle étant remplacé par un atome de métal :

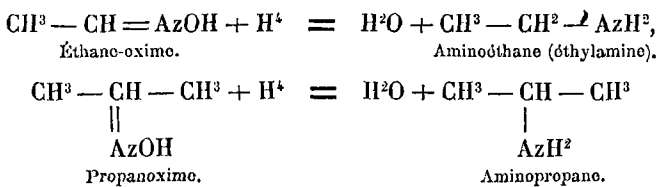


ou comme des bases faibles vis-à-vis des acides forts, l'azote passant à l'état quintivalent

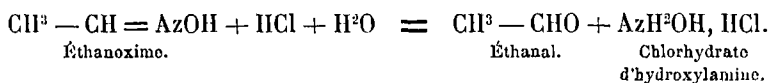


Dans les deux cas, les dérivés sont solubles dans l'eau.

2° *Action de l'hydrogène naissant.* — Les oximes, traitées en solution alcoolique acide par l'amalgame de sodium, donnent l'amine primaire correspondante :

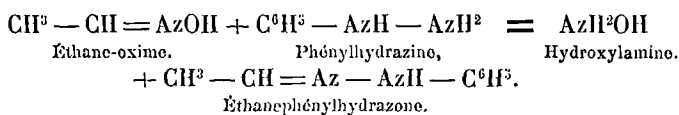


3° *Action de l'acide chlorhydrique.* — L'acide chlorhydrique en solution aqueuse concentrée régénère le chlorhydrate d'hydroxylamine et la cétone ou l'aldéhyde correspondant :

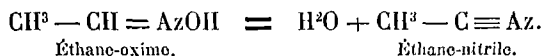


La réaction doit être effectuée rapidement à l'aide de la chaleur.

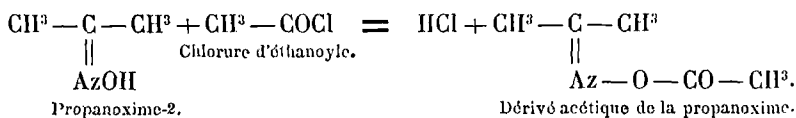
Action de la phénylhydrazine. — La phénylhydrazine déplace le reste $= \text{AzOH}$ pour lui substituer un reste phénylhydrazinique; il se forme ainsi une *phénylhydrazone* :



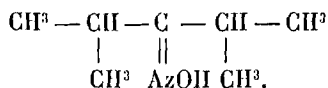
Distinction entre les aldoximes et les cétoximes. — *Action du chlorure d'acétyle.* — Le chlorure d'acétyle ou les anhydrides d'acides réagissent sur les aldoximes en les déshydratant et en les transformant en nitriles :



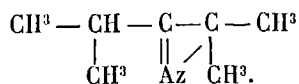
Les cétoximes, au contraire, donnent dans cette réaction naissance à des dérivés acétiques qui régénèrent facilement l'oxime primitive :



Dans quelques cas spéciaux, en particulier lorsque la fonction oxime est au voisinage de deux carbones tertiaires, on a observé la formation d'un produit de déshydratation répondant à la formule d'un nitrile, mais dont la constitution n'est pas établie; c'est ainsi que se comporte le diméthylpentanoxime :



qui donne peut-être le corps :

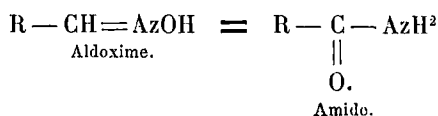


TRANSPOSITIONS MOLÉCULAIRES

ALDOXIMES

Les aldoximes sont des isomères des amides, et l'on peut passer facilement des oximes aux amides.

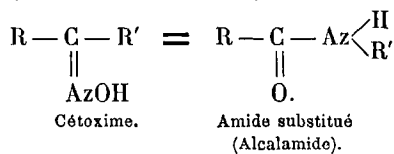
Si l'on traite une aldoxime par de l'acide sulfurique concentré et que l'on chauffe doucement, on obtient, en diluant la solution acide, la précipitation d'un amide :



Il est possible que ce ne soit pas là une véritable transposition moléculaire et que l'isomérisation soit due d'abord à la formation du nitrile, par déshydratation de l'oxime, puis, à l'hydratation ultérieure du nitrile pour donner l'amide : l'acide sulfurique, en effet, transforme, dans ces conditions les nitriles en amides.

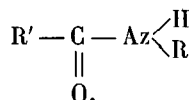
CÉTOXIMES

L'action de l'acide sulfurique sur les cétoximes donne lieu à la rupture de la chaîne carbonée et à la formation d'un alcalamide :



On voit que c'est là un amide substitué.

On conçoit la possibilité d'obtenir dans cette réaction un isomère de ce corps :



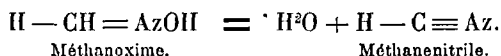
Ces réactions ne sont peut-être pas susceptibles d'une généralisation absolue : elles ont surtout été étudiées dans les dérivés gras (chaînes latérales) de la série aromatique; mais elles réussissent parfaitement avec l'oxime dérivée de l'acide céto-oléique, qui donne simultanément naissance aux deux produits attendus.

ALDOXIMES

MÉTHANOXIME $\text{H} \cdot \text{CH} = \text{AzOH}$.

Syn. : Formaldoxime.

On l'obtient en chauffant à 100° une solution aqueuse de son trimère $(\text{H} - \text{CH} = \text{AzOH})^3$, auquel on a donné le nom de *trioximidométhylène*. La méthanoxime est un gaz qui, chauffé, se décompose en méthanenitrile $\text{H} - \text{C} \equiv \text{Az}$ et en eau :



Hydrogénée, elle donne la méthylamine. Le trioximidométhylène se forme en faisant réagir l'hydroxylamine sur le trioxyméthylène $(\text{H} - \text{CH} = \text{O})^3$.

Il est amorphe, insoluble dans l'eau, mais se dissout dans les alcalis et les acides.

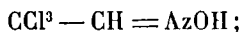
ÉTHANOXIME $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{AzOH}$.

Syn. : Acétaldoxime.

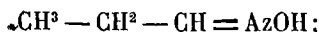
Préparée au moyen de l'aldéhyde, de la paraldéhyde ou de la métaldéhyde, elle se présente en aiguilles fusibles à 47°.

On a préparé :

La *trichloro-éthanoxime* :



La *propanoxime* :



FONCTIONS DÉRIVÉES

ÉTHERS OXYDES

On a donné le nom d'*éthers oxydes* à des corps formés par deux restes de carbures saturés univalents (résidus alcooliques) unis par un atome d'oxygène bivalent.

Nomenclature. — On les spécifie en faisant suivre le mot *oxyde* des noms des résidus d'alcools qui entrent dans leur composition : ainsi le corps $\text{CII}^{\text{I}} - \text{O} - \text{CII}^{\text{I}}$ est l'*oxyde de méthyle*; la nouvelle nomenclature les considère comme deux molécules de carbures saturés dans lesquelles on a remplacé deux atomes d'hydrogène par un atome d'oxygène; ainsi le composé $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{C}^{\text{II}}\text{H}_5$ est l'*éthane-oxy-méthane* (oxyde d'éthyle et de méthyle).

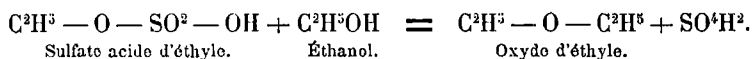
Ces deux exemples nous montrent qu'il peut exister deux classes d'éthers oxydes; la première classe comprend ceux dans lesquels les deux restes d'alcools unis à l'oxygène sont identiques : on les désigne sous le nom d'*éthers oxydes* proprement dits; et la seconde, ceux dans lesquels ces restes d'alcools sont différents : on les désigne sous le nom d'*éthers oxydes mixtes*, ou plus simplement sous le nom d'*éthers mixtes*.

On ne connaît pas d'*éthers oxydes des alcools tertiaires*.

Préparations. — 1° *Au moyen des dérivés sodés des alcools et des dérivés halogénés des carbures.* — On obtient les éthers

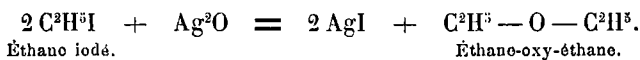
La production de cet acide a lieu même à la température ordinaire.

Dans une seconde phase, à température élevée (140°), l'éther sulfurique acide réagit sur une molécule d'alcool et donne l'éther oxyde en régénérant l'acide sulfurique :



La démonstration de ce mécanisme est facile : on peut isoler dans la préparation : 1° l'éther sulfurique acide (sulfate acide d'éthyle); 2° si, opérant par exemple avec l'éthanol dissous dans l'acide sulfurique, on fait agir peu à peu du pentanol, on obtient d'abord un peu d'oxyde d'éthyle, l'éthanol en excès réagissant sur l'éther sulfurique acide, puis de l'oxyde de pentyle et d'éthyle $\text{C}^5\text{H}^{11} - \text{O} - \text{C}^2\text{H}^5$, le pentanol agissant sur l'éther sulfurique de l'éthanol (acide sulfovinique); enfin, quand tout l'éthanol est employé, on obtient uniquement de l'oxyde de pentyle $\text{C}^5\text{H}^{11} - \text{O} - \text{C}^5\text{H}^{11}$.

3° *Action des iodures alcooliques sur les oxydes anhydres.* — On peut faire réagir les iodures alcooliques sur les oxydes anhydres. L'iodure d'éthyle, en réagissant sur l'oxyde de plomb, d'argent ou de sodium, donne l'éther ordinaire :



On peut supposer que la réaction se fait en deux phases : l'iodure alcoolique donnant d'abord un éthylate d'argent, qui réagit ensuite sur la seconde molécule d'iodure pour donner l'éther oxyde. Cette méthode n'est employée que lorsqu'on n'a pas à sa disposition l'alcool dont on veut obtenir l'oxyde.

Propriétés physiques. — Les éthers oxydes sont le plus souvent liquides, sauf l'oxyde de méthyle, qui est gazeux; l'oxyde de cétyle est solide. Ils possèdent généralement une odeur agréable.

Pour une même teneur en carbone, leur point d'ébullition

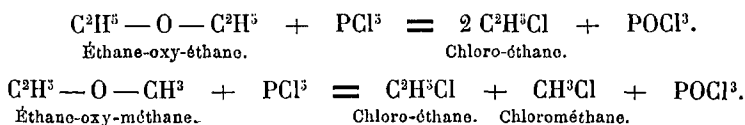
tité limitée; dans la préparation des carbures, on en met au contraire un grand excès.

est toujours situé plus bas que celui des alcools ayant même formule brute.

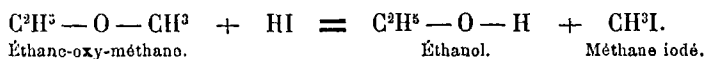
Ils sont plus légers que l'eau et généralement insolubles dans ce véhicule, à part les premiers termes; ils possèdent des propriétés dissolvantes assez étendues.

Propriétés chimiques. — Les éthers oxydes sont neutres et présentent une grande résistance aux agents chimiques; mais, quand ils sont attaqués, ils donnent généralement les mêmes produits que les alcools correspondants. L'ammoniaque, les alcalis et les acides étendus n'ont, à froid, aucune action sur eux.

1° *Action du perchlorure de phosphore.* — Le perchlorure de phosphore les transforme en chlorures correspondant aux alcools générateurs de l'éther oxyde :



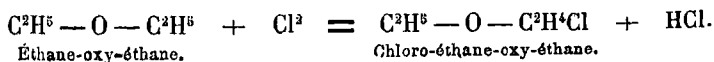
2° *Action des hydracides.* — Les hydracides, à froid, sont sans action sur les éthers oxydes, excepté l'acide iodhydrique; ce dernier scinde l'éther en une molécule d'alcool et une molécule d'éther iodhydrique.



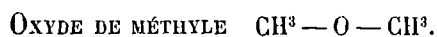
Dans un éther mixte, l'iode reste toujours fixé au radical le moins carboné (Silva).

A chaud, l'acide iodhydrique donne naturellement deux molécules d'iodures alcooliques.

3° *Action du chlore et du brome.* — Le chlore et le brome réagissent, surtout au soleil, en remplaçant les atomes d'hydrogène. L'éther ordinaire (oxyde d'éthyle) donne successivement par l'action du chlore des dérivés mono, bi, tri, tétra, etc., décachlorés :



4° Les éthers dissolvent quelques chlorures métalliques ou se combinent avec eux (chlorures d'or, de platine, de fer).



Syn. : Méthane-oxy-méthane.

On le prépare au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool méthylique. On opère comme pour obtenir l'oxyde d'éthyle; c'est un gaz se liquéfiant à -23° . On peut le faire absorber par l'acide sulfurique, qui en dissout six cents fois son volume et dégager ensuite le gaz de cette solution par une addition ménagée d'eau. L'eau en dissout trente-sept fois son volume. Il donne avec l'acide chlorhydrique sec une combinaison instable $(\text{CH}^3)^2 = \text{O} \cdot \text{HCl}$.

Le chlore donne d'abord à la lumière diffuse le dérivé monochloré $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{O} - \text{CH}^3$, bouillant à 60° .



Syn. : Éthane-oxy-éthane, éther vinique, éther sulfurique, éther des pharmacies.

On l'obtient par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool éthylique (éthanol).

On mélange dans un ballon 5 parties d'alcool à 90° et 9 parties d'acide sulfurique. On réunit le ballon à un appareil condensateur. Le mélange est chauffé au bain de sable et le bouchon de l'appareil laisse passer un thermomètre plongeant dans le mélange acide. On chauffe à 140° , et, quand la réaction est établie, on laisse couler goutte à goutte de nouvel alcool, de façon à ce que la température se maintienne au voisinage de 140° . Dès que l'on a fait passer ainsi 6 à 8 fois le poids de l'alcool employé au début, il y a avantage à renouveler l'acide. On est obligé de le faire à cause de l'appauvrissement de l'acide sulfurique, l'eau produite dans la réaction le diluant de plus en plus. Le mélange passé à la distillation renferme de l'éther, de l'eau, de l'alcool et divers produits organiques. On se débarrasse d'abord de l'acide sulfureux en agitant le produit brut avec un peu de soude, puis on rectifie l'éther sur de l'huile d'amandes douces.

L'éther ordinaire est un liquide très mobile, à odeur caractéristique; il possède une saveur brûlante et bout à 34°,9; sa densité à 0° est de 0,736.

Il est très volatil et très inflammable : aussi est-il dangereux de le manier au voisinage d'une flamme, d'autant plus que sa vapeur donne avec l'air un mélange qui, dans certaines conditions est explosif.

Il est soluble dans environ dix fois son poids d'eau; il est miscible en toutes proportions avec l'alcool à 90°.

Il dissout les chlorures ferrique, platinique et aurique.

Il dissout également les graisses, les résines et la plupart des alcaloïdes.

• OXYDE DE MÉTHYLE ET D'ÉTHYLE $C^2H^5 - O - CH^3$.

Bout à 11°.

L'OXYDE DE PROPYLE bout à 91°; l'OXYDE D'ISOPROPYLE, à 69°.

Les autres termes n'offrent rien de particulier.

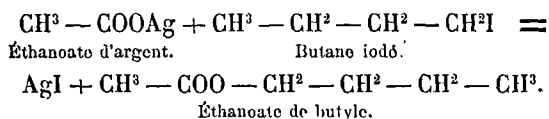
ÉTHERS SELS.

Dans les éthers oxydes, deux restes d'alcools sont unis à l'oxygène; dans les éthers sels, on a, d'une part, un reste d'acide, d'autre part un radical alcoolique; de sorte que leur formule générale est $R - CO - O - X$. On voit qu'en remplaçant le radical alcoolique X par un métal, on obtiendrait un sel : c'est ce qui fait que ces éthers ont été désignés sous le nom d'*éthers sels*¹.

Préparations. — 1° *Au moyen des sels des acides organiques et des iodures alcooliques.* — Les sels qui se prêtent le plus facilement à cette réaction, sont les sels d'argent, et les dérivés alcooliques qui conviennent le mieux sont les dérivés iodés;

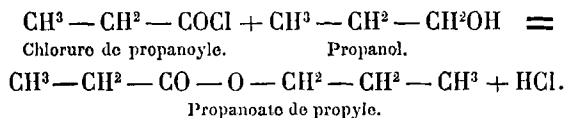
1. On pourrait jusqu'à un certain point considérer les dérivés monohalogénés des carbures saturés (éthers halogénés) comme des éthers sels. Ils peuvent, en effet, s'obtenir par éthérisation directe et donnent, par saponification, les mêmes produits que les éthers sels proprement dits, à savoir : un sel et un alcool; mais la plupart de leurs propriétés et de leurs modes de formation les écartent de ces derniers (voy. Dérivés halogénés).

ainsi, l'éthanoate d'argent (acétate) réagit intégralement sur l'iodure de butyle (butane iodé) pour donner l'éthanoate de butyle.



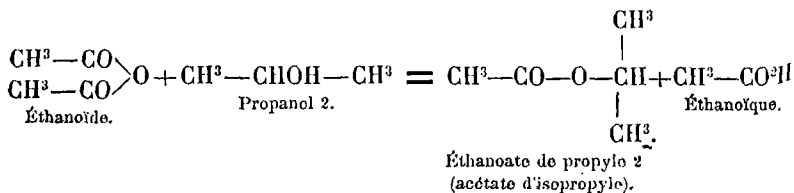
La réaction se fait le plus souvent à froid, en présence d'éther (oxyde d'éthyle) ou à l'aide d'une légère élévation de température. On peut se servir du sel de potassium en le dissolvant (ou non) dans l'éthanol et en opérant à l'ébullition. La réaction terminée, si l'éther a un point d'ébullition éloigné de celui de l'alcool, on sépare par distillation la majeure partie de celui-ci, on lave l'éther restant avec de l'eau distillée, enfin on le sèche sur du chlorure de calcium et on le rectifie par distillation.

2° *Au moyen des chlorures d'acides et des alcools.* — Les chlorures d'acides réagissent à froid sur les alcools, pour donner de l'acide chlorhydrique et l'éther sel correspondant à l'alcool employé.



L'éther est séparé comme il vient d'être dit plus haut.

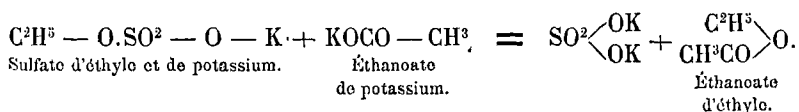
On peut se servir également des anhydrides d'acides; dans ce cas, une molécule d'acide n'est pas utilisée comme le montre l'équation :



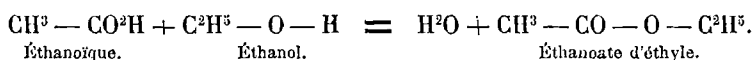
3° *Au moyen des éthers sulfuriques acides et des sels des acides organiques.* — Les éthers sulfuriques acides, qui se forment

à froid par l'action de l'acide sulfurique sur les alcools primaires, se combinent aux bases en donnant des sels. Ainsi l'éther sulfurique de l'éthanol donne des sels de potassium et de sodium bien cristallisés; ces sels, chauffés à sec avec le sel de potassium ou de sodium d'un acide organique, donnent un sulfate neutre et un éther sel.

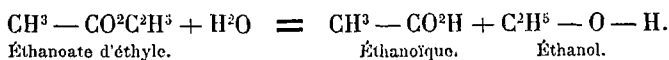
Ainsi le sulfovinat de potassium (éthylsulfate) donne avec l'éthanoate de potassium (acétate), du sulfate de potassium et de l'éthanoate d'éthyle.



4° *Par l'action directe des acides sur les alcools.* — Lorsqu'on chauffe un acide organique avec un alcool, il y a formation d'éther sel; ainsi, l'acide acétique et l'alcool, chauffés en vase clos, donnent de l'acétate d'éthyle.



Inversement, si l'on chauffe un éther sel avec de l'eau, il y a régénération d'alcool et d'acide; c'est-à-dire que la réaction est inverse de la première.



Lorsqu'on chauffe un acide avec un alcool en vase clos pendant un temps suffisamment long : 1° jamais la réaction n'est complète, il y a toujours en présence : de l'éther, de l'eau, de l'alcool et de l'acide; 2° à partir d'un moment donné, quel que soit le temps pendant lequel on chauffe, le mélange reste constant et renferme toujours les mêmes proportions d'acide et d'alcool non combinés.

En un mot, il y a une *limite* à l'éthérification. Il est facile de concevoir ce phénomène; en effet, nous avons en présence de l'eau et de l'éther, l'eau agit pour saponifier cet éther et pour le dédoubler en acide et en alcool; inversement, nous avons de

l'acide et de l'alcool en présence : ils réagissent l'un sur l'autre en donnant de l'éther et de l'eau. Or, à un moment donné, le poids d'éther formé est égal au poids d'éther saponifié par l'eau, et alors il y a équilibre entre ces deux réactions, et, quelle que soit la durée de chauffe, l'éthérisation ne peut aller plus loin.

On peut démontrer que cette explication est conforme aux faits. Si, au moyen d'un artifice quelconque, on élimine l'eau formée, il ne peut plus y avoir saponification et la réaction peut être totale. C'est en effet ce qui se produit.

On comprend facilement aussi qu'en mettant en présence d'une quantité limitée d'alcool une quantité considérable d'acide, la limite d'éthérisation devra être reculée : il devra se faire relativement à l'alcool une plus grande quantité d'éther, les molécules d'eau réparties dans le mélange n'étant plus en aussi grand nombre que les molécules d'acide. De même pour une quantité donnée d'acide, un grand excès d'alcool recule la limite d'éthérisation.

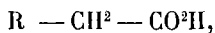
L'expérience a montré que tous les acides organiques monobasiques mélangés à une molécule d'un même alcool primaires et chauffés en vase clos, possèdent sensiblement la *même limite d'éthérisation* de 67,4 à 70,9 p. 100.

Ainsi en chauffant une molécule d'acide avec une molécule d'alcool primaire, on peut, au moyen d'un titrage acidimétrique, voir qu'il a disparu 67,4 à 70,9 p. 100 du poids de l'acide employé.

Mais cette limite varie avec l'alcool, suivant que celui-ci est primaire, secondaire ou tertiaire.

En effet, dans les conditions que nous venons d'indiquer la *limite d'éthérisation* pour les alcools secondaires est de 58,7 à 63; elle est seulement de 0,8 à 6,6 pour les alcools tertiaires (Voy. Alcools).

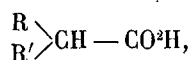
Les acides primaires ¹



ont pour limite 67,4 à 70,9;

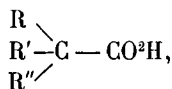
1. Cette expression impropre n'est en somme que l'abréviation de fonction

Les acides dont le groupement fonctionnel est fixé sur un atome de carbone secondaire



72,0 à 73,9;

Les acides dont le groupement fonctionnel est fixé sur un atome de carbone tertiaire



à 72,7 à 74,2.

On voit que, tout en étant de même ordre, la limite est plus reculée pour les acides tertiaires que pour les acides secondaires et plus encore pour les secondaires que pour les primaires (Mentchoutkine).

Il faut tenir compte, de plus, dans l'éthérisation, du temps que met l'acide dissous dans une molécule d'alcool pour atteindre la *limite d'éthérisation*. Au lieu de considérer ce temps, on examine seulement la vitesse initiale, et l'on prend pour mesure de la *vitesse d'éthérisation*, la quantité d'acide qui disparaît lorsque l'on chauffe un mélange équimoléculaire d'acide et d'alcool pendant une heure à 155°. Ce sont ici les acides primaires qui possèdent la plus grande vitesse d'éthérisation, puis viennent les secondaires, enfin les tertiaires :

Les acides primaires $\text{R}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$ ont pour vitesse 30,8 à 44,3.

Les acides secondaires $\begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}' \end{array} \rangle \text{CH} - \text{CO}^2\text{H}$ — 21,5 à 29.

Les acides tertiaires $\begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}' \\ \text{R}'' \end{array} \rangle \text{C} - \text{CO}^2\text{H}$ — 6,2 à 8,6.

La vitesse est exprimée par la quantité d'acide combinée rapportée à cent grammes.

M. Berthelot a exprimé la vitesse de combinaison d'un alcool et d'un acide, molécule à molécule, par la formule :

$$\frac{dy}{dx} = K \left(1 - \frac{y}{l} \right)^2.$$

acide uni à un radical primaire, il en est de même pour les acides secondaires et tertiaires.

l désigne la limite d'éthérification ;

y , la quantité d'acide ou d'alcool déjà combiné ;

x , le temps ;

K , un coefficient dépendant de la nature des substances réagissantes.

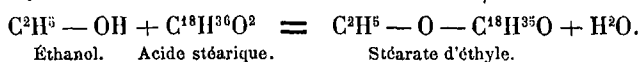
En intégrant et en remarquant que la quantité d'éther formée est nulle au début de l'expérience, on a entre la quantité y d'éther formée au bout du temps x et la limite d'éthérification l la relation :

$$1 = \left(\frac{Kx}{l} + 1 \right) \left(1 - \frac{y}{l} \right).$$

qui représente une hyperbole rapportée à des parallèles à ses asymptotes. Il suffit de deux expériences pour déterminer les constantes et construire la courbe.

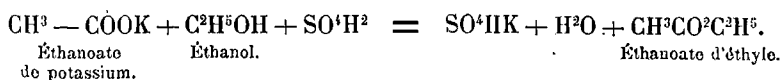
Si la théorie de l'éthérification est vraie, en mettant en présence du mélange à éthérifier des corps avides d'eau, la limite doit être reculée et l'éthérification doit pouvoir être complète, et, en effet, les choses se passent ainsi. Aussi se sert-on généralement d'un adjuvant ayant pour but de reculer la limite d'éthérification ; les adjuvants les plus utilisés sont les acides chlorhydrique et sulfurique.

Préparation des éthers avec l'acide chlorhydrique comme adjuvant. — Veut-on préparer l'éther éthylique d'un acide gras à poids moléculaire élevé, on dissout celui-ci dans l'alcool et on y fait passer un courant d'acide chlorhydrique jusqu'à refus ; la saturation obtenue, on traite par l'eau, on lave avec une solution de carbonate alcalin et on sèche ; on prépare ainsi le stéarate d'éthyle.



Préparation des éthers avec l'acide sulfurique comme adjuvant. — On mélange le sel de sodium ou de potassium de l'acide organique avec l'alcool dont on veut préparer l'éther, et l'on ajoute l'acide sulfurique peu à peu (une molécule), puis

on distille au bain de sable, l'éther passe à la distillation :



On le lave à l'eau, on le sèche et on le rectifie¹.

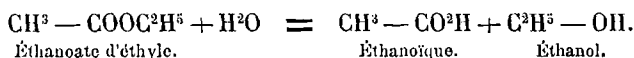
Propriétés physiques. — Les éthers sels possèdent le plus souvent des odeurs agréables; ils sont plus légers que l'eau, et sont peu ou pas solubles dans ce dissolvant, à part toutefois quelques-uns peu riches en carbone.

Ils sont généralement liquides.

Leur nombre est très considérable, chaque acide pouvant se combiner avec tous les alcools.

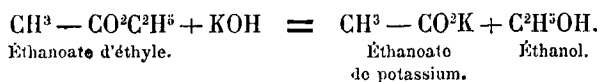
Propriétés chimiques. — Ils sont neutres aux réactifs.

1^o *Action de l'eau.* — L'eau, employée en grand excès et à haute température, les saponifie et régénère, d'une part, l'acide et de l'autre, l'alcool :



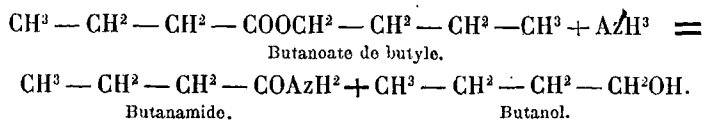
À froid, la saponification est très lente mais n'est pas nulle.

2^o *Action des alcalis.* — Les alcalis réalisent cette saponification plus rapidement, surtout si l'on opère dans un solvant commun à l'éther et à l'alcali employé, comme l'éthanol par exemple :



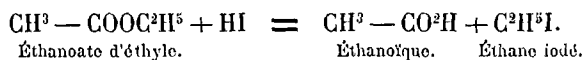
Dans ce cas, la réaction s'effectue très vite à l'ébullition du mélange alcoolique.

3^o *Action de l'ammoniaque.* — L'ammoniaque réagit en solution alcoolique, soit à froid, soit à chaud, pour donner, d'une part, l'alcool, et d'autre part, l'amide correspondant à l'acide de l'éther sel employé :



1. Dans le cas de l'acétate d'éthyle, qui est légèrement soluble dans l'eau, on lave à l'eau salée. Le chlorure de sodium diminue la solubilité de l'éther dans l'eau sans que celle de l'alcool varie.

4° *Action de l'acide iodhydrique.* — L'acide iodhydrique agit à froid, en donnant l'acide et l'iodure de l'alcool entrant dans la constitution de l'éther sel :



MÉTHANOATE DE MÉTHYLE $\text{H} - \text{CO}^2\text{CH}^3$.

Syn. : Formiate de méthyle.

On l'obtient en traitant par un courant de gaz chlorhydrique le formiate de calcium en présence de méthanol; il bout à 31°,4; sa densité à 0° est de 0,9928.

MÉTHANOATE D'ÉTHYLE $\text{H} - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$

Syn. : Formiate d'éthyle.

On l'obtient par l'action de l'acide sulfurique sur le formiate de sodium en présence d'éthanol; il bout à 54°,4 et est soluble dans 10 parties d'eau; sa densité à 0° est de 0,9445.

Il sert à la fabrication artificielle du rhum et de l'arak.

ÉTHANOATE DE MÉTHYLE $\text{CH}^3 - \text{CO}^2\text{CH}^3$.

Syn. : Acétate de méthyle.

Bout à 57°,2; densité à 0° est égale à 0,8668.

ÉTHANOATE D'ÉTHYLE $\text{CH}^3 - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$.

Syn. : Acétate d'éthyle.

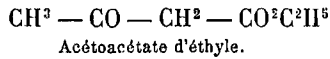
On le prépare par l'action de l'acide sulfurique sur un mélange d'alcool et d'acétate de sodium.

Il bout à 74°,3; sa densité à 0° est de 0,9104.

Il est soluble dans 12 parties d'eau, mais se dissout moins facilement dans l'eau chargée de chlorure de sodium. Il se combine au chlorure de calcium et celui-ci ne peut servir à le dessécher; cependant, il suffit de distiller la combinaison pour obtenir l'éther anhydre.

Le sodium donne une réaction très intéressante, que nous

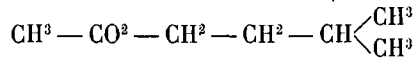
étudierons à propos des acides à fonction complexe, il forme le butanonoate d'éthyle



L'acétate de propyle bout à 101°.

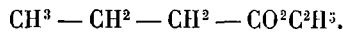
L'acétate de butyle à 116°.

L'acétate d'amyle (isoamyle)



bout à 140°; il possède une odeur de poire à laquelle il doit son emploi en confiserie. Citons encore parmi les éthers utilisés pour le même usage :

Le butyrate d'éthyle



qui est désigné sous le nom d'essence d'ananas et bout à 129°.

L'isovalérate d'isoamyle



Méthyl-2-butanoate de métho-2-butyle.

bout à 196°; il porte, commercialement, le nom d'essence de pommes.

ÉTHERS SELS DÉRIVÉS DES ACIDES MINÉRAUX

ÉTHERS SELS DES ACIDES UNIVALENTS

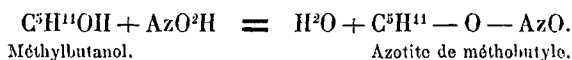
Éthers nitreux $\text{R}-\text{O}-\text{Az}=\text{O}$.

Les éthers nitreux se préparent :

1° Par l'action de l'acide azoteux sur les alcools.

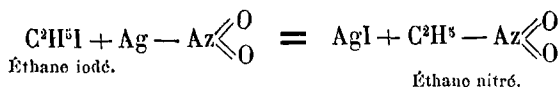
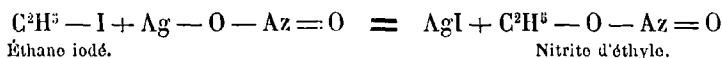
On dissout la quantité théorique de nitrite de potassium dans le moins d'eau possible; on verse la solution dans un

mélange d'acide sulfurique et de l'alcool dont on veut obtenir l'éther, puis l'on distille :



2° *Par l'action des iodures alcooliques sur le nitrite d'argent.*

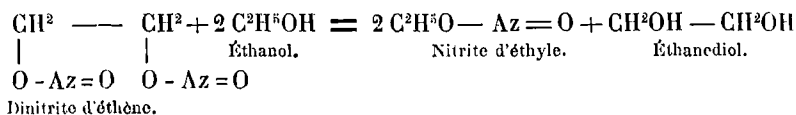
Lorsqu'on chauffe un iodure alcoolique avec le nitrite d'argent, il se forme bien un peu d'éther nitreux, mais, en même temps, on obtient le dérivé nitré isomérique :



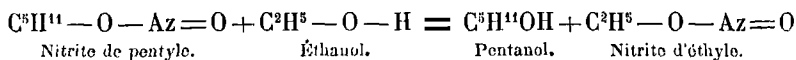
C'est là un exemple de tautomérisation comme nous en avons déjà rencontré souvent.

3° *Au moyen des éthers nitreux des alcools polyvalents.*

Les éthers nitreux des alcools polyvalents, chauffés avec les alcools univalents, donnent des éthers nitreux correspondant à ces derniers alcools en régénérant l'alcool polyvalent :

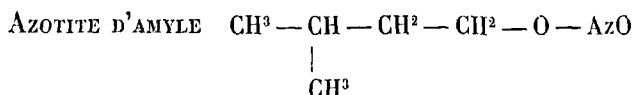


De même, les nitrites d'alcools supérieurs, chauffés avec un alcool renfermant moins d'atomes de carbone, lui cèdent leur groupement nitreux; le nitrite d'amyle, chauffé avec l'éthanol, donne du nitrite d'éthyle :



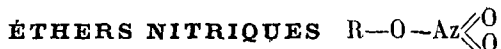
Propriétés. — Les éthers nitreux sont des composés liquides, d'odeur généralement agréable, distillant sans décomposition, le plus souvent insolubles ou peu solubles dans l'eau.

Ils se distinguent de leurs isomères, les dérivés nitrés, en ce qu'ils sont facilement saponifiés par les alcalis et ne se combinent point avec eux. En outre, tandis que les dérivés nitrés donnent, par réduction, des amines, les éthers nitreux



Syn. : Nitrite d'amylo.

Il possède une odeur de bonbons anglais, et bout à 99°; il est insoluble dans l'eau. On l'utilise en thérapeutique.



Les éthers nitriques se préparent en faisant réagir sur les alcools refroidis par de la glace, un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique.

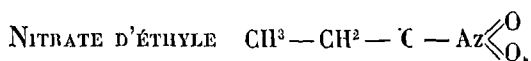
La grande difficulté de leur préparation est due à l'action oxydante qu'exerce l'acide azotique sur les alcools; parfois on y remédie en faisant réagir l'acide sur l'alcool en présence de l'urée qui détruit l'acide azoteux au fur et à mesure de sa formation.

Ce sont des corps explosifs. Ils détonent par le choc ou quand on les chauffe un peu au-dessus de leur point d'ébullition.

Réduits par l'étain et l'acide chlorhydrique, ils fournissent l'alcool correspondant, de l'hydroxylamine, de l'ammoniaque et aussi, parfois, une petite quantité de base.



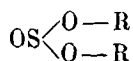
Bout à 65°.



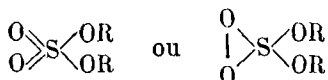
Bout à 87°. Il a été employé industriellement, comme agent d'éthylation. Les autres éthers nitriques ne présentent rien de particulier.

ÉTHERS DES ACIDES BIVALENTS

Nous passerons sous silence les éthers hyposulfureux et nous dirons un mot des éthers sulfureux

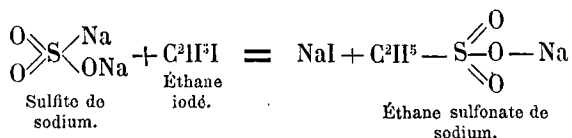


et sulfuriques.



ÉTHERS SULFUREUX

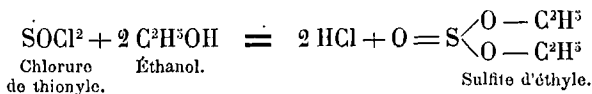
Préparations. — On pourrait penser les obtenir en faisant réagir les dérivés halogénés des carbures saturés sur les sulfites, mais il n'en est rien, il se forme en effet dans ce cas, non des éthers sulfureux, mais des dérivés sulfonés, c'est-à-dire que le reste de carbure au lieu d'être attaché à un atome d'oxygène, comme cela a lieu dans les éthers, est uni à l'atome de soufre. Ainsi, l'éthane iodé et le sulfite de sodium donnent naissance à l'éthane-sulfonate de sodium, ce qui conduit à considérer que le sulfite de sodium contient un atome de sodium attaché directement au soufre.



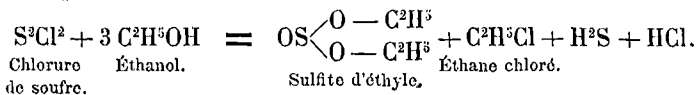
Ces dérivés sulfonés se distinguent facilement des éthers en ce qu'ils ne sont point saponifiables par les alcalis.

1° *Au moyen du chlorure de thionyle et des alcools.*

Le chlorure de thionyle réagit, à froid, sur les alcools, en donnant des éthers sulfureux :

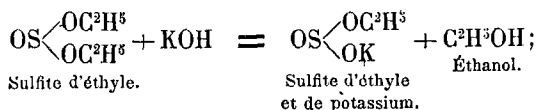


2° *Au moyen du chlorure de soufre et des alcools.* — Le chlorure de soufre donne avec les alcools une réaction complexe dans laquelle on obtient les éthers sulfureux.

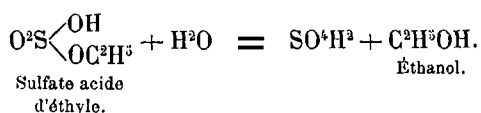


Propriétés. — Les éthers sulfureux sont des liquides bouillant sans décomposition, .

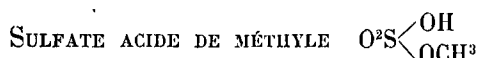
Ils sont saponifiés par les alcalis avec beaucoup de facilité; la réaction se passe en deux phases : dans la première, il se forme le sel de l'éther acide :



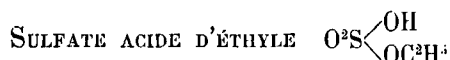
se sont généralement solubles dans l'eau. Chauffés avec celle-ci, ils sont saponifiés et régénèrent l'alcool et l'acide sulfurique.



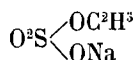
Les sulfovinates, chauffés dans les mêmes conditions, se dédoublent, mais moins facilement en sulfates et en alcools.



Liquide; ne cristallise pas à -30° .

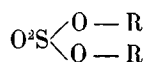


Indépendamment de la méthode que nous venons de signaler, on l'obtient encore en faisant absorber l'éthylène par l'acide sulfurique concentré. Il est sirupeux. Son sel de sodium,



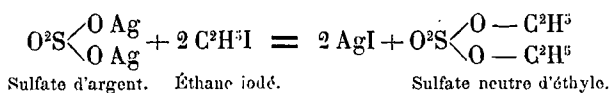
désigné sous le nom de *sulfovinat de soude*, a été employé autrefois comme purgatif; il est soluble dans l'eau et possède une saveur salée et légèrement amère. Il est presque délaissé aujourd'hui.

ÉTHERS SULFURIQUES NEUTRES



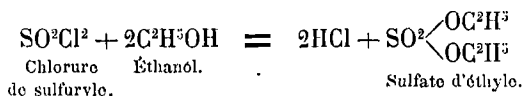
Préparations. — 1° *Au moyen du sulfate d'argent et des iodures alcooliques.*

Lorsqu'on chauffe le sulfate d'argent, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, avec les iodures alcooliques, on obtient de l'iodure d'argent et un éther sulfurique neutre :



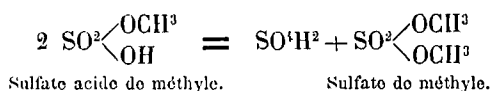
2° *Au moyen du chlorure de sulfuryle et des alcools*

Le chlorure de sulfuryle réagit à froid sur les alcools, pour donner de l'acide chlorhydrique et un éther sulfurique neutre.



3° *Par la distillation des éthers sulfuriques acides.*

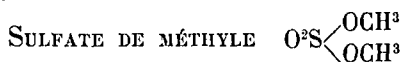
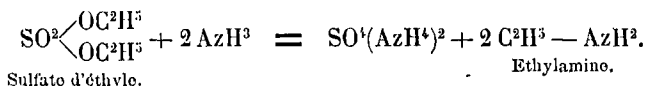
Les éthers sulfuriques acides, soumis à la distillation dans le vide, se scindent en acide sulfurique et en éthers neutres :



Enfin, on a encore signalé la formation, en petite quantité, des éthers sulfuriques, par l'action de l'anhydride sulfurique sur les alcools.

Propriétés. — Les premiers termes de la série sont liquides; ils distillent dans le vide. Ils sont peu solubles dans l'eau qui les saponifie lentement.

L'ammoniaque les attaque en donnant une amine primaire et de l'acide sulfurique ou du sulfate d'ammonium :



Liquide huileux bouillant à 188°.



Ce corps distille dans le vide sans altération mais se décompose en partie lorsqu'on veut le distiller sous la pression ordinaire; il bout alors à 208°.

Refroidi, il cristallise et fond à 24°,5.

ÉTHERS DES ACIDES TRIVALENTS

Les acides trivalents peuvent donner naissance à trois classes d'éthers; dans la première, on range les corps qui renferment

une fonction éther et deux fonctions acide, dans la seconde, ceux qui ont deux fonctions éther et une fonction acide, et dans la troisième, ceux qui possèdent trois fonctions éthers.

Nous passerons sous silence les éthers phosphoreux et nous dirons un mot des éthers phosphoriques et des éthers boriques.

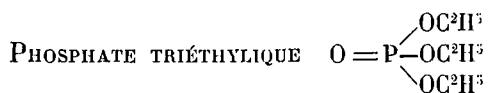
ÉTHERS PHOSPHORIQUES

On obtient les éthers phosphoriques par les méthodes générales qui servent à préparer les éthers, à savoir: par l'action des iodures alcooliques sur le phosphate d'argent, par l'action de l'acide phosphorique sur les alcools et enfin, par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur les alcools.

L'action plus ou moins prolongée de l'acide phosphorique sur les alcools permet d'obtenir les mono-éthers, les di-éthers et les éthers neutres. Les autres procédés donnent directement les éthers neutres.



Liquide bouillant à 197°.



Liquide bouillant à 215°.

ÉTHERS BORIQUES

Les éthers boriques se forment par les procédés généraux, c'est-à-dire, par action de l'anhydride borique sur les alcools, par action du chlorure de bore sur les alcools, ou encore, en distillant un sulfovinat avec le borate de soude. En revanche, on n'a point obtenu d'éther borique en faisant réagir les iodures alcooliques sur le borate d'argent.

Les éthers boriques sont liquides et brûlent avec une

flamme verte. Ils sont décomposés facilement par l'eau en alcool et acide borique.

BORATE DE MÉTHYLE $B(\text{OCH}^3)^3$

Syn. : Borate triméthylique.

Bout à 63° et a pour densité 0,940 à 0°.

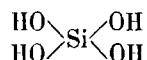
BORATE D'ÉTHYLE $B(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$.

Syn. : Borate triéthylique.

Liquide, bout à 120° et a pour densité 0,887 à 0°.

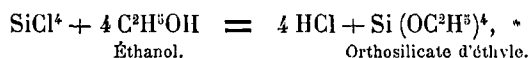
ÉTHERS A RADICAUX QUADRIVALENTS

Quoique l'acide silicique $\text{O}=\text{Si}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ soit un acide bivalent, à son hydrate l'acide orthosilicique

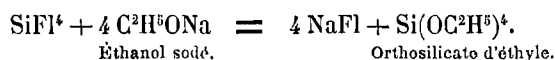


peuvent se rattacher des éthers quadrivalents $\text{Si}(\text{OR})^4$.

On obtient ces éthers, en traitant les alcools par le chlorure de silicium



ou encore en traitant le fluorure de silicium par les alcoolates



Enfin, l'iodure de silicium réagit à 100° sur l'éther ordinaire, pour donner le silicate tétréthylique. L'alcool, dans ces conditions, ne conduit pas au même résultat.

Propriétés. — Les éthers siliciques neutres sont liquides et distillent sans décomposition.

L'eau les saponifie partiellement en donnant des éthers acides.

SILICATE DE MÉTHYLE $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$.

Syn. : Silicate tétraméthylque, orthosilicate de méthyle.

Bout à 120°-122°. Densité : 1,0589 à 0° (Friedel et Crafts).

SILICATE D'ÉTHYLE $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

Syn. : Silicate tétréthylque, orthosilicate d'éthyle.

Liquide, bout à 165°.

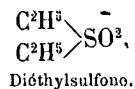
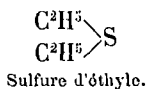
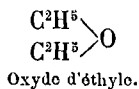
Nous passerons sous silence les éthers de l'acide titanique et de l'acide tungstique.

FONCTIONS RENFERMANT D'AUTRES
ÉLÉMENTS QUE LE CARBONE,
L'HYDROGÈNE, L'OXYGÈNE, L'AZOTE
ET LES ÉLÉMENTS HALOGÈNES

FONCTIONS CONTENANT DU SOUFRE

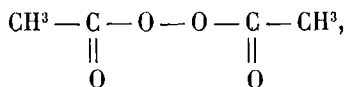
Le soufre, fonctionnant comme élément bivalent, donne naissance à des dérivés qui offrent la plus grande analogie, comme modes de formation et comme réactions, avec les fonctions oxygénées correspondantes. Cependant, il existe quelques différences fondamentales entre les classes de composés mises ainsi en parallèle; tandis que l'oxygène entre toujours avec sa saturation maxima dans les composés organiques, le soufre, élément à valences variables mais restant paires, entré dans une combinaison comme élément bivalent, sera capable de s'unir de nouveau avec d'autres éléments, l'oxygène par exemple.

Ainsi, le sulfure d'éthyle, comparable à l'oxyde d'éthyle, fixera par oxydation de l'oxygène et donnera une *sulfone*. Le soufre, dans ce cas, devient sexvalent.



Tandis que l'oxygène ne s'unit avec lui-même que dans un

très petit nombre de cas pour donner des dérivés peu stables :
eau oxygénée $\text{H} - \text{O} - \text{O} - \text{H}$, peroxyde d'acétyle



le soufre, au contraire, forme avec la plus grande facilité des combinaisons de ce genre, par exemple le disulfure d'éthyle :



et le disulfure d'acétyle :



Enfin, le soufre, fonctionnant comme élément quadrivalent, peut se combiner à trois restes de carbures et à un atome d'halogène ou à un reste de molécule acide, pour donner des corps désignés sous le nom de *sulfines*.

Ces dérivés sont analogues aux sels ammoniacaux, le soufre ayant imprimé à la molécule à laquelle il sert de pivot, des propriétés basiques.

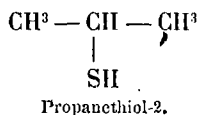
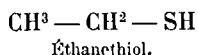
Nous allons jeter un rapide coup d'œil sur les différentes fonctions simples renfermant du soufre.

MERCAPTANS

Syn. : Thiols.

Les mercaptans ou alcools sulfurés répondent à la formule générale $\text{R} - \text{S} - \text{H}$; ce sont, en réalité, des alcools dont l'oxygène est remplacé par du soufre.

La nouvelle nomenclature les nomme comme les alcools mais en remplaçant le suffixe *ol* par le suffixe *thiol* :



Ils doivent leur nom de mercaptans à la propriété qu'ils possèdent de s'unir au mercure.

On connaît des mercaptans primaires, secondaires et ter-

tières ; mais cette division ne présente pas ici l'importance qu'elle offre chez les alcools.

Méthodes de préparation. — 1° *Au moyen des alcools et du sulfure de phosphore.*

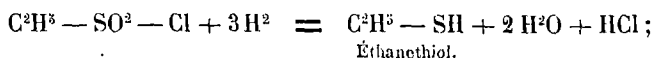
Le sulfure de phosphore réagit à froid sur les alcools, pour donner des mercaptans et de l'anhydride phosphorique :



On traite le résidu de la réaction par l'eau froide, on décante le mercaptan et on le rectifie par distillation, après l'avoir séché sur le chlorure de calcium.

2° *Par la réduction des chlorures d'acides sulfoniques.*

Les chlorures d'acides sulfoniques sont réduits par le zinc et l'acide chlorhydrique en donnant des mercaptans :

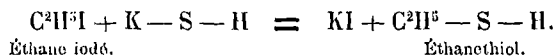


la réduction se fait à froid.

Mais ces deux procédés sont plutôt des modes d'obtention que des modes de préparation. Pour préparer les mercaptans on emploie une méthode analogue à celle qui fournit les alcools.

3° *Au moyen des dérivés halogénés des carbures et des sulfures alcalins acides.*

Le sulfhydrate de potassium réagit, à chaud, en solution alcoolique sur les dérivés halogénés des carbures, et le plus facilement sur les dérivés iodés, pour donner des mercaptans :



L'opération se fait dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. On chauffe un temps variable suivant le cas ; on sépare le mercaptan soit par traitement à l'eau et rectification, soit par distillation fractionnée.

État naturel. — Les mercaptans se forment dans la fermentation putride des matières albuminoïdes ; ils accompagnent les produits de la digestion intestinale chez les carnivores.

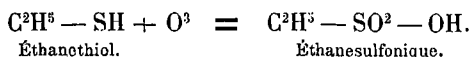
Propriétés. — Les mercaptans sont des liquides incolores. Ils possèdent une odeur d'ail extrêmement prononcée. Leur point d'ébullition est situé plus bas que celui des alcools correspondants. Ils sont peu ou pas solubles dans l'eau.

1° Action des sels métalliques.

Les mercaptans possèdent la propriété de donner avec les sels métalliques des précipités diversement colorés, le sulfhydryle —SH, reste de la molécule sulfhydrique, n'ayant pas perdu complètement ses propriétés acides. Ces précipités n'ont généralement pas la couleur des sulfures correspondants; ils répondent à la formule générale R—S—M.

2° Action des agents d'oxydation.

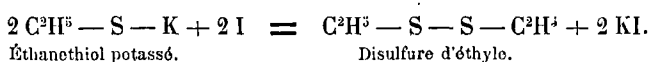
Les mercaptans donnent naissance, par oxydation, aux acides sulfoniques correspondants :



Cette oxydation réussit très bien avec l'acide azotique.

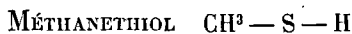
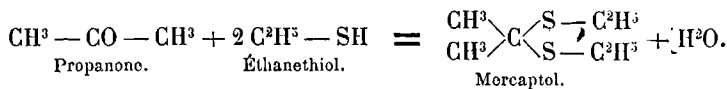
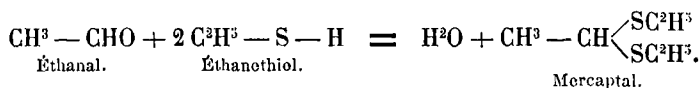
3° Action de l'iode sur les dérivés alcalins.

Les sels potassiques des mercaptans, traités par l'iode, donnent des disulfures.



4° Action des aldéhydes et des cétones.

Les mercaptans se combinent avec les aldéhydes, ou les cétones, pour donner des acétals sulfurés. On a donné le nom de *mercaptals* à ceux qui proviennent des aldéhydes et le nom de *mercaptols* à ceux qui dérivent des cétones :

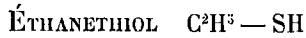


Syn. : Méthylmercaptan, mercaptan méthylique.

On l'a trouvé dans les produits de la putréfaction du blanc

d'œuf sous l'influence d'un ferment anaérobie. Il bout à 5°,8 sous 752^{mm}.

Il donne avec l'eau un hydrate cristallisé.

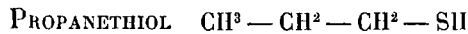


Syn. : Éthylmercaptan.

On le prépare en traitant l'acide éthylsulfurique par le sulfhydrate de potassium.

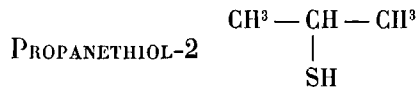
Il bout à 36°,2. Il est peu soluble dans l'eau.

L'éthylmercaptanate de plomb est jaune.



Syn. : Propylmercaptan.

Bout à 67°-68°.



Syn. : Isopropylmercaptan.

Bout à 57°-60°.

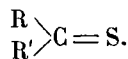
Les autres thiols ne présentent rien de particulier.

ALDÉHYDES ET CÉTONES SULFURÉS

Le soufre bivalent peut s'unir par ses deux capacités de saturation à une fonction carbure primaire ou secondaire en créant des corps analogues aux aldéhydes et aux cétones. La nouvelle nomenclature désigne les premiers par le nom de thials



et les seconds par le nom de thiones



Ainsi, le corps : $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{S}$.

sera l'éthanethial,

et le corps :

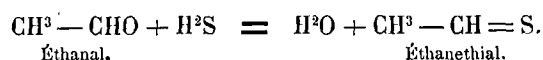
$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 - \text{C} - \text{CH}^3 \\ \parallel \\ \text{S.} \end{array}$$

sera la propanethione.

THIALS

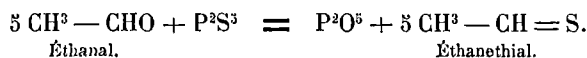
Préparations. — 1° *Au moyen des aldéhydes et de l'hydrogène sulfuré.*

On obtient les thials en traitant les aldéhydes par l'hydrogène sulfuré en présence de l'eau.



2° *Au moyen des aldéhydes et du sulfure de phosphore.*

On pourrait les obtenir encore par l'action du sulfure de phosphore sur les aldéhydes.

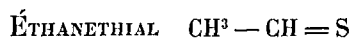


Mais, dans toutes leurs réactions, les aldéhydes sulfurés (thials) présentent une tendance considérable à la polymérisation, plus grande même que celle des aldéhydes ordinaires; ils donnent alors des trimères (R-CHS)³. C'est ce qui se passe en partie dans la réaction que nous venons de mentionner.

THIONES

On prépare les thiones par l'action du sulfure de phosphore sur les cétones.

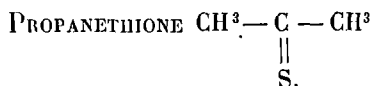
L'étude de ces deux classes de dérivés est loin d'être complète; on n'a, en effet, étudié avec soin qu'un seul des termes de chaque série.



Syn. : Thioacétaldéhyde, aldéhyde sulfuré.

Il est peu connu à l'état de liberté, à cause de sa facile condensation. Son trimère, le *trithioacétaldéhyde*, présente,

comme celui de l'éthanal, deux formes stéréoisomériques; l'une fond à 101° et bout à 246°-247°; l'autre fond à 126° et bout de 245° à 248°.

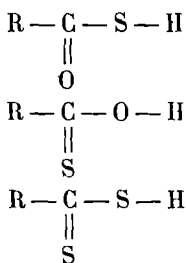


Syn. : Acétone sulfurée.

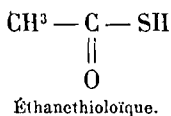
On connaît deux polymères répondant à cette formule; l'un est un dimère, la *dithioacétone* $(\text{C}^3\text{H}^6\text{S})^2$ (*dipropanethione*) qu'on obtient en traitant l'acétone par le sulfure de phosphore et qui bout à 183°-185°. L'autre est un trimère, la *trithioacétone* (*tripropanethione*) $(\text{C}^3\text{H}^6\text{S})^3$, que l'on prépare en traitant l'acétone par l'hydrogène sulfuré, en présence d'acide chlorhydrique concentré. Ce trimère cristallise en longues aiguilles fusibles à 24°.

ACIDES SULFURÉS

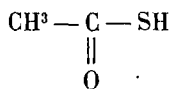
Dans le groupement fonctionnel acide, on peut remplacer soit l'oxhydryle par un sulphydryle, soit l'atome d'oxygène uni au carbone par deux valences, par un atome de soufre, soit enfin, l'oxhydryle et l'atome d'oxygène par un sulphydryle et un atome de soufre. Les divers corps ainsi formés répondent aux schémas suivants :



Les premiers de ces corps sont désignés en nouvelle nomenclature sous le nom de *thioloïques* :

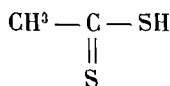


Les seconds portent le nom de *thionoïques*.



Éthanethionoïque.

Les derniers, enfin, portent le nom de *thionethioïques*.



Éthanethionethioïque.

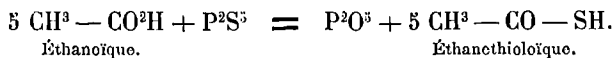
De ces corps les premiers sont seuls bien connus.

Aux derniers correspondent les dérivés obtenus par l'action du sulfure de carbone sur les amines et désignés sous le nom de *thiosulfocarbamates*.

THIOLOÏQUES

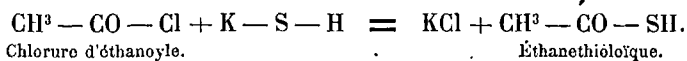
Préparations. — 1° *Au moyen des acides et du sulfure de phosphore.*

On les obtient en faisant réagir sur les acides le sulfure de phosphore; on opère à froid, ou à l'aide d'une légère élévation de température; dans ces conditions, l'oxhydryle est remplacé par un sulfhydryle.



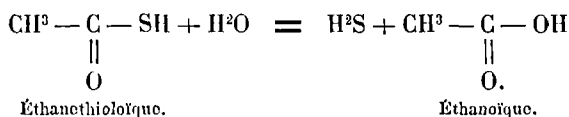
2° *Au moyen des chlorures d'acides et du sulfhydrate de potassium.*

On les prépare plus facilement, en faisant réagir sur les chlorures d'acides le sulfure acide de potassium.



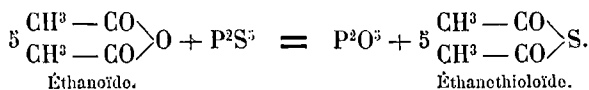
Propriétés. — Les thioïques sont généralement des liquides à odeur forte, rappelant celle de l'hydrogène sulfuré. Ils ont un point d'ébullition moins élevé que celui des acides oxygénés

correspondants; ils sont peu ou pas solubles dans l'eau. Ces corps se comportent comme des acides vrais, donnant des sels, des anhydrides et des éthers. Leur stabilité cependant n'est pas très considérable, car, chauffés avec les acides minéraux étendus, ils régénèrent l'acide oxygéné correspondant en dégageant de l'hydrogène sulfuré :

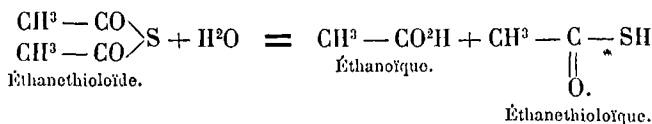


Les sels des métaux lourds (thioloates), chauffés à l'ébullition avec de l'eau, se dédoublent de même, en donnant un sulfure métallique et un acide organique; cette propriété a suggéré, dans ces derniers temps, l'idée d'utiliser l'éthanethioloïque pour remplacer l'hydrogène sulfuré dans les analyses minérales.

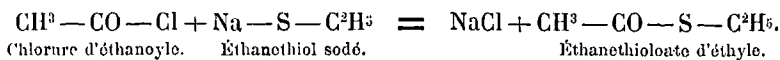
Les anhydrides ou plutôt les ansulphhydrides se préparent en traitant les anhydrides d'acides par le sulfure de phosphore;



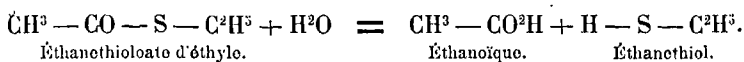
ceux-ci se dédoublent lentement, au contact de l'eau, en acide oxygéné et thioloïque.



Leurs éthers s'obtiennent en faisant réagir les chlorures d'acides sur les mercaptans ou mieux sur leurs dérivés sodés.

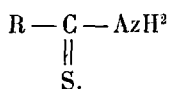


Ces éthers, saponifiés, régénèrent une molécule d'acide et une molécule de mercaptan :

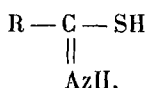


L'oxygène bivalent des thioloïques est susceptible d'être rem-

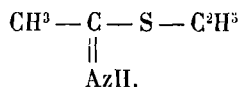
placé par un reste bivalent =AzH; on obtient ainsi des isomères tautomériques des *thionamides* :



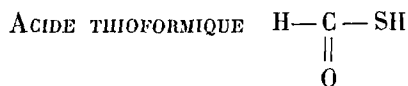
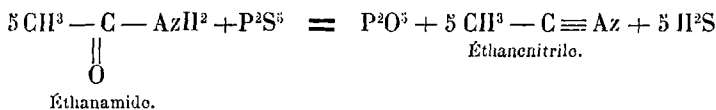
Ce sont les *thiolimines* :



Jusqu'ici, on n'a pas pu isoler de tels dérivés, mais on connaît les éthers correspondants; par exemple, le corps

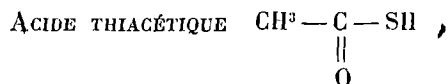


Si l'on essaye, en effet, de préparer le corps à fonction simple en faisant réagir le sulfure de phosphore sur les amides, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il se forme un nitrile :



Syn. : Méthanethioloïque.

On l'obtient en traitant entre 200° et 300° le méthanoate de plomb par l'hydrogène sulfuré. Il est solide, fond à 120° et n'est pas soluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool; c'est probablement un polymère (CH²OS)ⁿ du dérivé primitif.

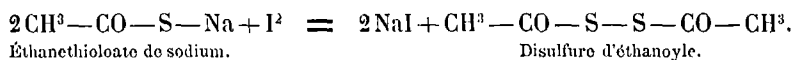


Syn. : Éthanethioloïque.

Liquide incolore, à odeur mixte d'acide acétique et d'hydrogène sulfuré; il bout à 93° et ne se solidifie pas à - 17°; sa

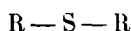
densité est de 1,074 à 10°. Il est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et l'éther.

Si l'on traite son sel de sodium par l'iode, l'acide double sa molécule; l'union se fait par le soufre.

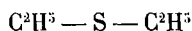


Les autres acides de ce groupe ne présentent rien de particulier.

SULFURES D'ALCOYLES



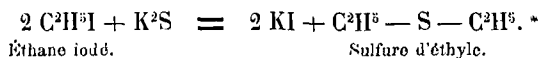
La nouvelle nomenclature les nomme comme les oxydes correspondants. Ainsi le sulfure d'éthyle



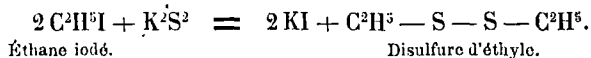
sera l'éthane-thio-éthane.

Préparations. — 1° *Au moyen des iodures alcooliques et des sulfures.*

Les iodures alcooliques réagissent sur les sulfures neutres alcalins, en solution alcoolique, pour donner naissance à des sulfures organiques; l'iode d'éthyle et le sulfure de potassium donnent ainsi le sulfure d'éthyle :

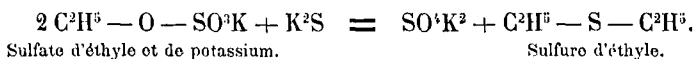


Si l'on remplace le sulfure par un disulfure, on obtient un disulfure organique :



2° *Au moyen des éthers sulfuriques acides et des sulfures.*

Les sulfovinates réagissent à chaud sur les sulfures alcalins, pour donner naissance à un sulfate et à un sulfure organique.

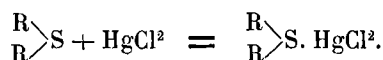


État naturel. — On trouve ces sulfures à l'état libre dans le

pétrole américain. Ainsi, dans celui qui vient de l'Ohio, on a isolé depuis le premier terme $(\text{CH}^3)^2\text{S}$ jusqu'au terme en C^6 , $(\text{C}^6\text{H}^{13})^2\text{S}$; de plus, certaines plantes contiennent des sulfures d'alcoyles non saturés, tel est le sulfure d'allyle $(\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CH}^2)^2\text{S}$ qui existe dans l'ail (*Allium sativum*).

Propriétés. — Ce sont des liquides volatils. A l'inverse des mercaptans qui bouillent plus bas que les alcools, leurs points d'ébullition sont plus élevés que ceux des composés oxygénés correspondants.

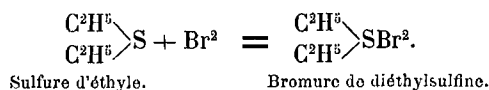
1° Au point de vue chimique, ils sont neutres; n'ayant plus d'hydrogène remplaçable, ils ne se combinent plus avec les oxydes métalliques, ni avec le sodium; mais ils donnent des composés d'addition avec le bichlorure de mercure, le chlorure de zinc, etc.



Les réactions auxquelles ces sulfures donnent naissance, sont des réactions d'addition.

2° Action des halogènes.

Le brome et l'iode se fixent directement sur les sulfures,

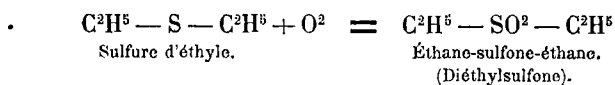


Le soufre devient ainsi quadrivalent.

Le chlore agit trop énergiquement et détermine des réactions complexes en attaquant les fonctions carbures.

3° Action de l'oxygène.

Les agents d'oxydation fixent directement de l'oxygène sur le soufre en donnant naissance à des corps désignés sous le nom de *sulfones*. Le permanganate de potassium et l'acide azotique opèrent parfaitement cette fixation :



4° Action des iodures alcooliques.

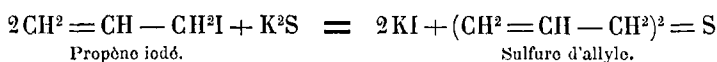
Les iodures alcooliques se combinent avec les sulfures, par-



Syn. : Propènethiopropène.

On le trouve dans l'ail (*Allium sativum*), d'où on peut l'extraire en entraînant la vapeur d'eau; on le trouve encore dans un grand nombre de crucifères. On peut le préparer synthétiquement au moyen de l'iodure d'allyle et du sulfure de potassium.

Pour cela, on chauffe dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, l'iodure d'allyle en solution alcoolique, avec le sulfure de potassium :



on distille l'alcool, on précipite par l'eau et on sépare l'huile formée.

C'est un liquide bouillant à 140° et se comportant comme les sulfures saturés.

SULFINES

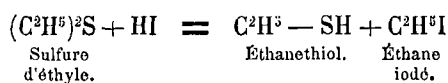
Nous avons vu qu'on désigne sous le nom de *sulfines*, des dérivés du soufre quadrivalent, dans lesquels celui-ci est uni directement à trois restes de molécules hydrocarbonées. Ce nom de sulfines leur a été donné par Cahours qui les a surtout étudiées; il rappelle par sa terminaison *ine* les propriétés basiques de ces composés.

On les obtient, ainsi que nous l'avons dit, en faisant réagir les iodures d'alcyles sur les sulfures organiques.

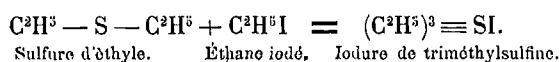
On peut naturellement remplacer les iodures par les bromures ou les chlorures correspondants, mais la réaction se fait avec moins de facilité.

On peut les obtenir encore en chauffant les sulfures alcooliques avec l'acide iodhydrique. La réaction est identique à celle que nous venons d'indiquer; en effet, si nous prenons comme

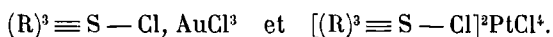
exemple les dérivés éthyliques, l'acide iodhydrique donne de l'iodeure d'éthyle et une certaine quantité de mercaptan :



puis l'iodeure d'éthyle réagit sur le sulfure d'éthyle pour donner de l'iodeure d'éthylsulfine.

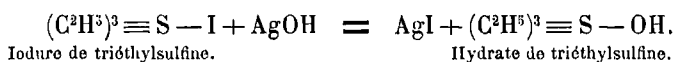


Ces dérivés halogénés sont des corps généralement cristallisés, solubles dans l'eau, donnant comme les bases (amines) des chloroaurates et des chloroplatinates de même formule générale.

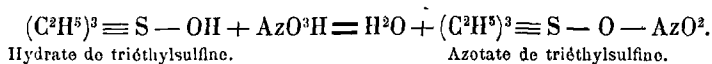


Propriétés. — *Action de l'oxyde d'argent.*

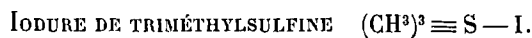
L'oxyde d'argent humide réagit sur les iodeures de sulfines en remplaçant l'iode par un oxhydyle.



Les corps ainsi obtenus sont cristallisés, solubles dans l'eau, déliquescents à l'air, fortement basiques, et comparables jusqu'à un certain point aux alcalis caustiques. Ils déplacent non seulement les métaux lourds de leurs sels, mais ils décomposent même les sels ammoniacaux. Ils absorbent l'acide carbonique de l'air et se combinent aux acides forts pour donner des sels neutres. Les hydrates des oxydes de sulfines se comportent comme des bases monoacides.



On n'a étudié, jusqu'ici, que les premiers termes de la série.



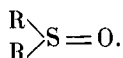
Il cristallise en prismes solubles dans l'eau et dans l'alcool.

IODURE DE TRIÉTHYLSULFINE $(C^2H^5)^3 \equiv S - I$.

Il forme des lamelles rhombiques solubles dans l'eau et dans l'alcool.

L'hydrate correspondant $(C^2H^5)^3 \equiv S - OH$ est solide, déliquescent, bleuit le tournesol rouge et possède tous les caractères d'une base forte.

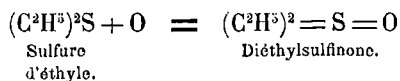
OXYDES DE SULFINES



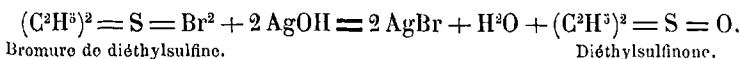
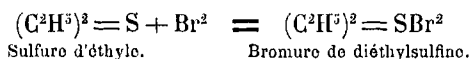
Syn. : Sulfinones.

On conçoit parfaitement que, dans les sulfures organiques, le soufre, passant à l'état quadrivalent, puisse fixer un atome d'oxygène. Les corps qui résultent de cette fixation sont désignés sous le nom d'oxydes de sulfines.

Préparations. — On les obtient soit en oxydant directement les sulfures par l'acide azotique de densité convenable,



soit en traitant le sulfure par le brome ou l'iode, et en décomposant ultérieurement par l'oxyde d'argent humide, le dérivé formé.

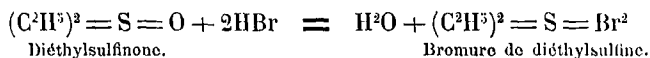


L'eau seule peut produire la même décomposition, et si l'on sature l'acide bromhydrique mis en liberté par une quantité convenable d'alcali, on obtient l'oxyde de sulfine cherché (Patein).

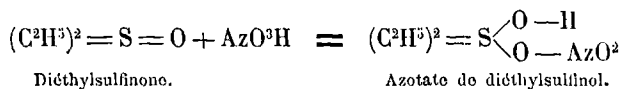
Propriétés. — Ces oxydes sont solides, solubles dans l'eau et ne distillent pas sans décomposition. Ils possèdent des pro-

propriétés basiques très nettes, car ils se combinent aux acides, en solution concentrée.

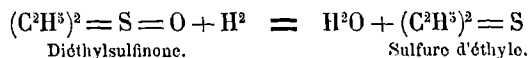
Ils paraissent susceptibles de donner deux sortes de sels. Ainsi, avec l'acide bromhydrique, ils donnent une combinaison résultant de l'union de deux molécules d'hydracide avec une molécule d'oxyde.



Au contraire, avec l'acide azotique, on a isolé une combinaison résultant de l'union d'une molécule d'oxyde avec une molécule d'acide.



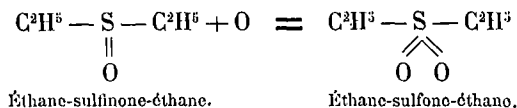
Les sulfinones, réduites par le zinc, régénèrent le sulfure correspondant¹.



SULFONES



Dans les sulfinones, le soufre ne possède pas sa capacité maxima de saturation, il peut encore devenir sexvalent en fixant, par exemple, un atome d'oxygène :



Ces corps existent et sont désignés sous le nom de *sulfones*. On peut les considérer comme des dérivés de l'acide sulfurique,

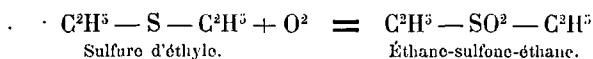
1. Le sulfure est capable de donner un sel double avec le sel de zinc formé dans l'hydrogénation.

dont les deux oxydyles acides ont disparu et sont remplacés par deux restes de carbures.

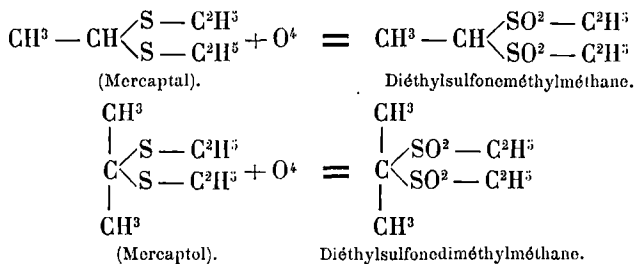


Cette conception porte à considérer les sulfones comme des corps neutres, ce qui existe en réalité; de plus, elle permet de prévoir la genèse des sulfones au moyen des carbures et de l'acide ou de l'anhydride sulfurique, second fait vérifié expérimentalement dans la série des carbures cycliques.

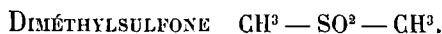
Préparations. — On les obtient en oxydant les sulfures d'alcoyles, soit par l'acide azotique, soit par le permanganate de potassium :



Les mercaptols et les mercaptals donnent de même des *disulfones*:

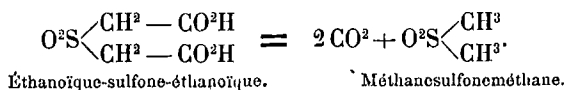


Propriétés. — Ce sont des corps solides, neutres au point de vue chimique; quelques disulfones sont employées en thérapeutique, nous les décrirons à la suite de ce chapitre.

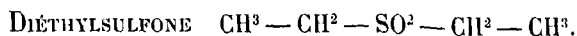


Syn. : Méthanesulfoneméthane.

On l'obtient en oxydant le sulfure de méthyle, ou encore en distillant l'acide sulfone-acétique.



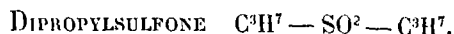
Ce corps fond à 109° et bout à 238° sans décomposition.



Syn. : Éthane-sulfone-éthane.

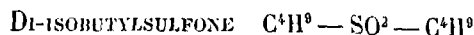
Fond à 70° et bout à 248°.

Soluble dans 6 p. 4 d'eau à 16°.



Syn. : Propanesulfonepropane.

Fond à 29°-30°.



Fond à 17°.

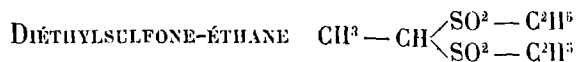
DISULFONES



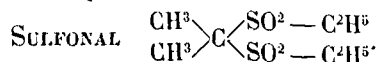
Fond à 142°-143°; est facilement soluble dans l'eau et l'alcool.



Fond à 104°; soluble dans l'eau, l'alcool et le benzène.



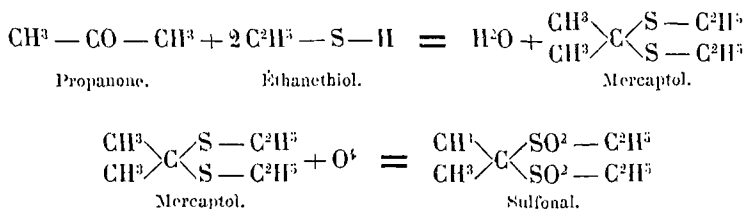
Fond à 75°.



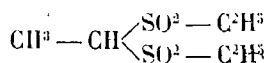
Syn. : Acétonediéthylsulfone, diéthylsulfonediméthylméthane, diéthylsulfonepropane.

On le prépare en oxydant, au moyen du permanganate de potassium, en solution à 5 p. 100, le mercaptol obtenu avec l'acétone ordinaire (propanone) et le mercaptan (éthanethiol).

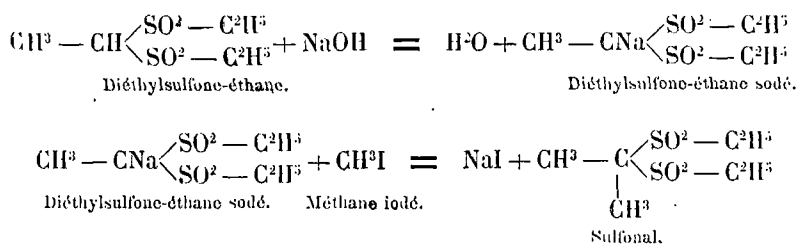
Voici les deux phases de la réaction :



On peut l'obtenir encore en traitant par l'iodure de méthyle et la soude l'éthylidènediéthylsulfone :



L'atome d'hydrogène du groupement CH est acide à cause du voisinage des deux groupements SO^2 ; il donne d'abord un dérivé sodé qui réagit ultérieurement sur l'iodure de méthyle, pour donner le sulfonal.

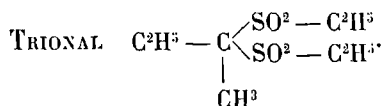


On peut encore partir du diéthylsulfoneméthane et obtenir par cette même réaction le sulfonal.

Le sulfonal se présente en prismes incolores fusibles à 125° - 126° et distillant en se décomposant légèrement vers 300° . Il est inodore et insipide.

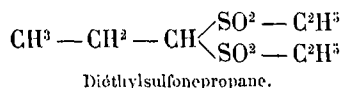
Il est soluble dans 500 parties d'eau froide et dans 15 parties d'eau bouillante. Il est peu soluble dans l'alcool froid, mais soluble dans deux parties d'alcool absolu bouillant.

On le donne comme hypnotique à la dose de 0,5 à 3 grammes; son usage prolongé aurait produit des accidents.



Syn. : Diéthylsulfone-éthylméthylméthane, diéthylsulfonebutane.

On le prépare comme le sulfonal, soit en partant du diéthylsulfonepropane et en le méthylant,



soit en partant du mercaptol correspondant obtenu avec la butanone $\text{CII}^3\text{-CO-CII}^2\text{-CII}^3$.

Il fond à 76° et se dissout dans 320 parties d'eau froide. Il est plus soluble dans l'alcool.

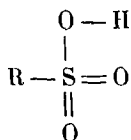
Il est hypnotique au même titre que le sulfonal.

Il est à remarquer que parmi ces disulfones, celles qui renferment des groupes éthyles possèdent des propriétés hypnotiques.

ACIDES SULFONIQUES

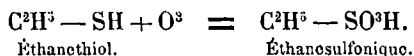


Les acides sulfoniques peuvent être regardés comme des dérivés de l'acide sulfurique dont un oxhydryle serait remplacé par un reste de carbure, ou, si l'on considère leurs modes de préparation, comme des dérivés de l'acide sulfureux. Quoi qu'il en soit, dans ces dérivés, le carbone est uni directement au soufre et il reste un oxhydryle acide.

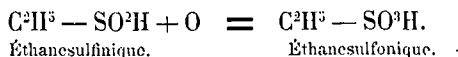


Préparations. — 1° *Au moyen des mercaptans.*

Les mercaptans, oxydés par le permanganate de potassium ou par l'acide azotique, donnent naissance aux acides sulfoniques correspondants.

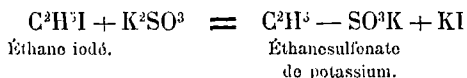


On peut oxyder les termes intermédiaires : les *acides sulfoniques*.



2° *Au moyen des iodures alcooliques et des sulfites.*

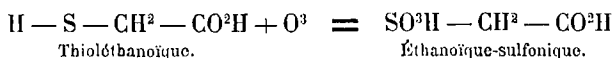
Les chlorures, bromures et iodures alcooliques réagissent facilement à chaud sur les sulfites, en présence d'alcool, pour donner des dérivés sulfoniques :



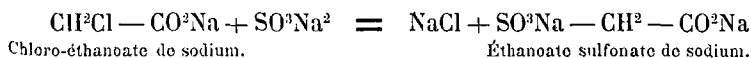
Comme les deux sels produits dans la réaction sont solubles dans l'eau ainsi que les acides correspondants, il serait difficile de les séparer; on emploie, pour remédier à cet inconvénient, le sulfite d'ammonium, et l'on ajoute de l'oxyde de plomb qui transforme les sels d'ammonium en sels de plomb. Les sulfonates de plomb sont solubles, l'iodure l'est très peu; on filtre et on décompose finalement le sulfonate par l'hydrogène sulfuré.

3° Ces méthodes sont applicables aux corps à fonction complexe.

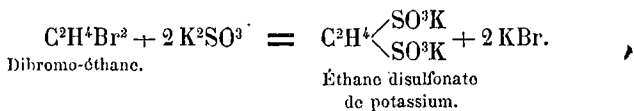
Ainsi, le thioléthanoïque donnera l'éthanoïque-sulfonique :



De même, le chloro-éthanoïque ou plutôt son sel de sodium, traité par le sulfite de sodium, fournira le même éthanoïque sulfonique :



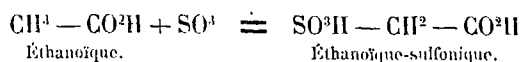
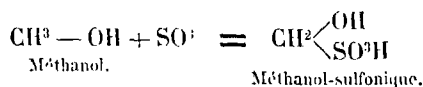
De même encore, le bromure d'éthylène donnera un dérivé disulfonique :



4° *Au moyen de l'anhydride sulfurique.*

L'anhydride sulfurique réagit facilement sur la plupart des

dérivés organiques en donnant des dérivés sulfoniques généralement solubles dans l'eau.



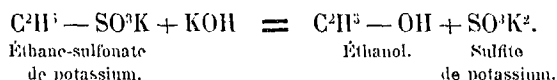
L'acide concentré agit de la même façon.

C'est ce qui explique la propriété que possède l'acide sulfurique de dissoudre à chaud la plupart des corps.

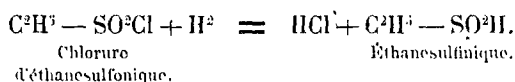
Propriétés. — Ces corps sont généralement solubles dans l'eau et ne sont pas susceptibles de distiller.

Ils fonctionnent comme des acides univalents, donnant des éthers avec les alcools, des chlorures d'acides avec le perchlorure de phosphore, et des sels avec les bases. Leurs sels de baryum sont le plus souvent solubles dans l'eau.

Ils sont d'une très grande stabilité, résistent aux agents d'oxydation et d'hydratation, et en particulier, à l'ébullition avec les alcalis en solution aqueuse. Fondus avec ces derniers, ils donnent naissance à un sulfite et à un alcool.



Les chlorures d'acides sulfoniques, traités par le zinc en présence de l'alcool, se transforment en acides sulfoniques.



MÉTHANESULFONIQUE $\text{CH}^3 - \text{SO}^3\text{H}.$

Syn. : Acide méthylsulfonique, acide méthylsulfureux.

Liquide sirupeux se décomposant au-dessus de 130°. Pour l'obtenir pur, on isole son sel de plomb qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré.

On obtient le chlorure de l'acide *trichlorométhanesulfonique* $\text{CCl}^3 - \text{SO}^3\text{Cl}$ lorsque l'on traite le sulfure de carbone par le chlore humide. C'est un composé solide, à odeur de camphre,

fusible à 135° et bouillant à 170°. Il donne, par action des alcalis, les sels de l'acide correspondant $\text{CCl}^3\text{—SO}^3\text{H}$.

Ces derniers, traités par l'amalgame de sodium, fournissent le méthanesulfonique ou plutôt son sel de sodium.

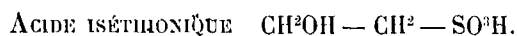


Syn. : Acide éthylsulfonique, acide éthylsulfureux.

Cet acide se présente sous forme d'une masse cristalline déliquescente.

Les autres corps de ce type n'offrent rien de particulier.

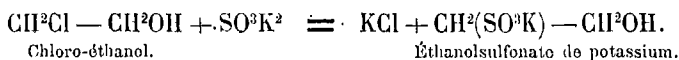
Nous décrirons deux corps à fonction complexe qui se rattachent à ce groupe : l'*acide iséthionique* et la *taurine*; ils suffiront à montrer comment se préparent et se comportent les dérivés à fonction acide sulfonique complexe.



Syn. : Éthanol sulfonique.

On l'obtient en faisant réagir l'acide sulfurique chargé d'anhydride sur l'éthylène, ou par l'action de l'anhydride sulfurique sur l'éthanol ou sur l'éthane-oxy-éthane (oxyde d'éthyle).

On l'obtient encore par l'action du sulfite de potassium sur le chloro-éthanol $\text{CH}^2\text{Cl—CH}^2\text{OH}$ (monochlorhydrine du glycol).

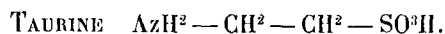


Chloro-éthanol.

Éthanol sulfonate de potassium.

L'acide libre se présente sous forme d'un sirop très acide qui cristallise lentement en présence d'acide sulfurique.

Il peut donner trois sortes d'éthers, l'un, éther oxyde par sa fonction alcool $\text{C}^2\text{H}^5\text{—O—CH}^2\text{—CH}^2\text{—SO}^3\text{H}$; l'autre, éther sel par sa fonction acide $\text{CH}^2\text{OH—CH}^2\text{—SO}^2\text{—O—C}^2\text{H}^5$ et enfin un éther neutre $\text{C}^2\text{H}^5\text{—O—CH}^2\text{—CH}^2\text{—SO}^2\text{—O—C}^2\text{H}^5$.

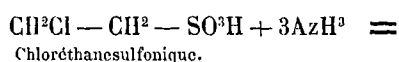


Syn. : Aminoéthanesulfonique, acide amidoiséthionique.

La taurine est l'amine qui correspond à l'acide iséthioni-

que; elle est à la fois amine primaire et acide sulfonique. On la trouve combinée à l'acide cholique dans la bile du bœuf et d'autres animaux.

On l'obtient synthétiquement en chauffant à 100° le chloréthanesulfonique avec de l'ammoniaque.



Chloréthanesulfonique.



Aminoéthanesulfonate d'ammonium.

On la prépare au moyen de la bile de bœuf. Celle-ci est chauffée pendant quelques heures avec de l'acide chlorhydrique étendu; on filtre la solution et on évapore à sec. On traite le résidu par l'alcool absolu dans lequel la taurine est insoluble, on filtre et on reprend par l'eau.

Pour la purifier, on la transforme en sel de plomb que l'on décompose par l'hydrogène sulfuré.

La taurine se présente sous forme de gros prismes solubles dans environ 15 parties d'eau à la température ordinaire.

Elle possède une réaction neutre mais se combine avec les bases.

FONCTIONS RENFERMANT D'AUTRES
ÉLÉMENTS QUE L'HYDROGÈNE, L'OXYGÈNE,
L'AZOTE, LE SOUFRE
ET LES ÉLÉMENTS HALOGÈNES

Au début de ce livre, à propos des fonctions, nous avons dit que chacun des éléments qui constituent le règne minéral, pouvait s'unir au carbone pour donner des composés organiques. Comme ceux dont nous allons parler renferment un élément métalloïdique ou métallique, on les a désignés sous le nom de *dérivés organométalloïdiques et organométalliques* et parfois aussi, improprement, sous le nom de *radicaux organométalliques*¹.

Tous ces composés sont synthétiques. Ils présentent parfois un grand intérêt au point de vue théorique : c'est ainsi qu'ils établissent souvent des liens étroits entre les éléments d'une même famille, par exemple celle de l'azote. Ils servent aussi à déterminer la valence maxima d'un métal, d'après le nombre de radicaux univalents unis à ce dernier. Enfin, un certain nombre d'entre eux sont des agents puissants de synthèse, fréquemment employés; tels sont les dérivés organo-métalliques du zinc.

Nous décrirons d'abord les combinaisons organiques des métalloïdes, puis celles des métaux, en suivant l'ordre croissant de leurs valences².

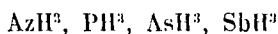
1. Ce ne sont point, en effet, des radicaux mais des corps complets.

2. Quoique à l'heure actuelle, la séparation des éléments en deux classes, les métalloïdes et métaux, semble un peu surannée, nous avons néanmoins adopté cet ordre pour la clarté du sujet.

DÉRIVÉS ORGANOMÉTALLOÏDIQUES

PHOSPHINES, ARSINES, STIBINES

Les éléments de la famille de l'azote présentent entre eux, au point de vue minéral, un certain nombre de caractères communs; c'est ainsi qu'ils donnent tous un dérivé trihydrogéné.



En revanche, leurs chlorures ne sont pas comparables; en effet, tandis que le phosphore et l'antimoine donnent tous deux un trichlorure PCl_3 , SbCl_3 et un pentachlorure PCl_5 , SbCl_5 , au contraire, l'azote et l'arsenic ne donnent qu'un dérivé trichloré.

Théoriquement, nous concevons, par analogie avec l'ammoniaque, la possibilité d'obtenir successivement avec les hydrogènes phosphoré, arsénié, stibié, des phosphines, arsines, stibines, primaires, secondaires et tertiaires; cette prévision ne se réalise pas. En effet, on ne connaît pas aujourd'hui de dérivés primaires ni secondaires correspondant à l'hydrogène arsénié ni à l'hydrogène antimonié. Il n'y a donc pas d'arsines ni de stibines primaires ni secondaires.

Peut-être les moyens mis en œuvre pour l'obtention de ces composés ont-ils été insuffisants.

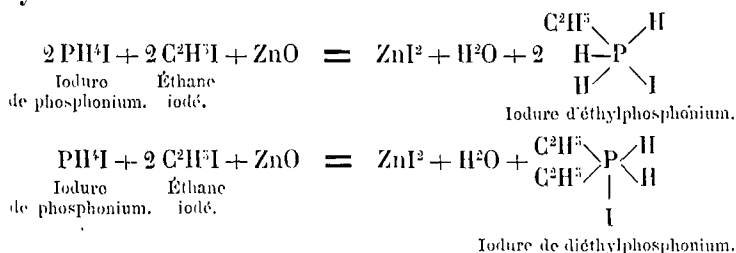
PHOSPHINES PRIMAIRES ET SECONDAIRES

Le phosphore présente, au point de vue des dérivés organiques, une analogie complète avec l'azote.

Déjà l'hydrogène phosphoré manifestait ses propriétés basiques en se combinant à l'acide iodhydrique pour donner l'iodure de phosphonium; nous allons voir que l'introduction des radicaux alcooliques dans cet hydrogène phosphoré va exalter sa basicité.

Préparations. — *Au moyen de l'hydrogène phosphoré et des iodures alcooliques.* — On prépare les phosphines par un procédé identique à celui qui sert à préparer les amines; on fait réagir l'hydrogène phosphoré sur les iodures alcooliques; mais, comme l'hydrogène phosphoré n'est pas facilement maniable,

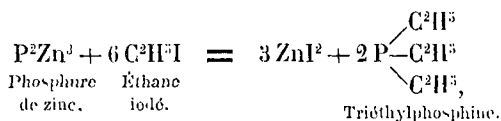
on emploie l'iodure de phosphonium et l'on opère en présence d'oxyde de zinc.



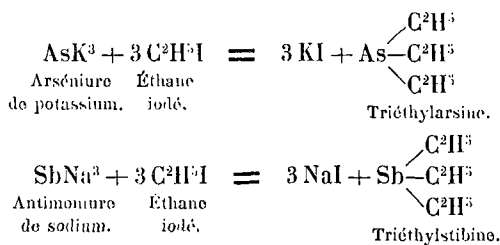
Cette réaction donne naissance, comme dans le procédé d'Hofmann, à des phosphines primaires et secondaires qu'il est facile de séparer.

L'eau, en effet, décompose les sels de phosphonium primaires, tandis que les sels de phosphonium secondaires ne sont pas attaqués; en entraînant le produit de la réaction à l'aide de vapeur d'eau, la phosphine primaire passe seule à la distillation.

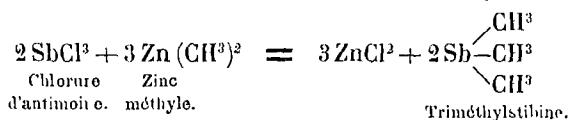
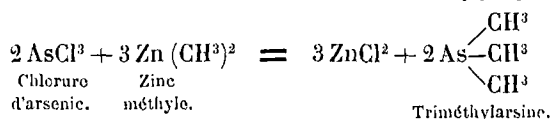
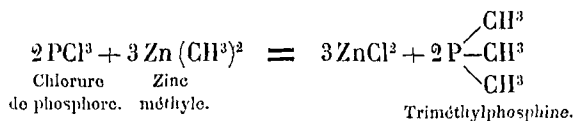
Préparations des phosphines, arsines et stibines tertiaires. — 1° *Au moyen des iodures alcooliques et des phosphures, arséniures, antimoniures métalliques.* — Les bromures et iodures alcooliques réagissent sur les phosphures, arséniures et antimoniures métalliques, pour donner les phosphines, arsines et stibines tertiaires. Ainsi, le phosphure de zinc réagit à chaud sur l'iodure d'éthyle pour donner la triéthylphosphine :



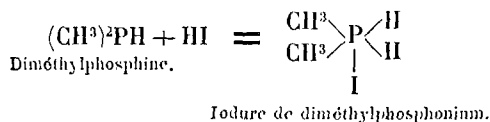
De même, l'arséniure de potassium et l'antimoniure de sodium donnent, avec l'iodure d'éthyle, la triéthylarsine et la triéthylstibine.



2° *Au moyen des dérivés halogénés métalloïdiques et des dérivés organométalliques du zinc.* — Les trichlorures de phosphore, d'arsenic, d'antimoine, réagissent sur les dérivés organométalliques du zinc, pour donner du chlorure de zinc et les dérivés tertiaires correspondant aux éléments employés.

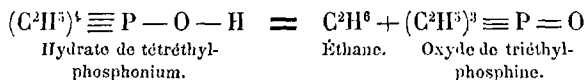


Propriétés chimiques des phosphines. — Les phosphines se combinent aux acides pour donner des sels de phosphonium; les sels secondaires sont plus stables que les primaires, les tertiaires plus stables que les secondaires.



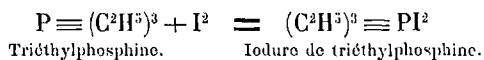
On voit que, jusqu'ici, l'analogie est complète avec les amines, mais voici deux réactions qui les distinguent.

La première est l'action de la chaleur sur les hydrates de phosphonium quaternaires; tandis que les hydrates d'ammonium donnent un carbure éthylénique et de l'eau, les hydrates de phosphonium, au contraire, donnent un carbure saturé et un oxyde de phosphine; les amines ne donnent aucun dérivé analogue à ce dernier corps.



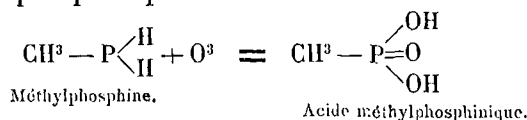
La seconde consiste dans l'action des éléments halogènes

qui se fixent simplement sur les phosphines tertiaires, ce qui n'a pas lieu avec les amines.

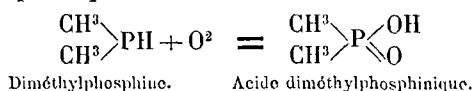


L'oxydation des phosphines permet de reconnaître si elles sont primaires, secondaires ou tertiaires.

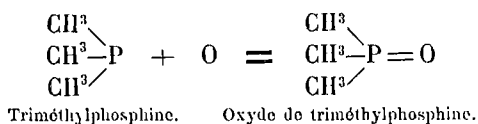
En effet, en se servant comme agent d'oxydation de l'acide azotique, on obtient, avec les phosphines primaires, des acides phosphiniques bibasiques. Ainsi, la méthylphosphine donne l'acide méthylphosphinique :



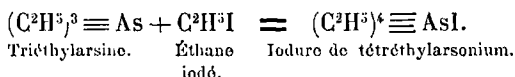
Les phosphines secondaires donnent des acides phosphiniques monobasiques; la diméthylphosphine donne l'acide diméthylphosphinique :



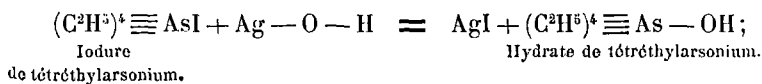
enfin, les phosphines tertiaires donnent des oxydes de phosphine neutres :



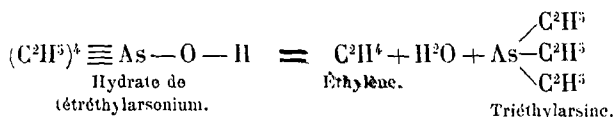
Propriétés chimiques des arsines. — Les arsines ne sont pas basiques; elle ne se combinent pas aux hydracides, mais s'unissent encore aux iodures alcooliques; ainsi, la triéthylarsine donne, avec l'iodure d'éthyle, l'iodure de tétréthylarsonium :



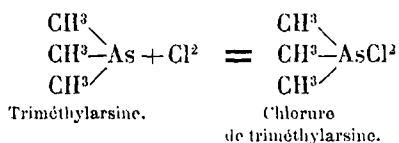
Ces iodures réagissent à la façon des iodures d'ammonium sur l'oxyde d'argent pour donner des bases fortes :



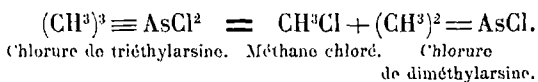
Pour compléter l'analogie avec l'ammoniaque, ces hydrates se décomposent, comme les hydrates d'ammonium, en donnant un carbure éthylénique, une arsine tertiaire et de l'eau.



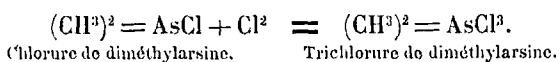
mais là s'arrête l'analogie; en effet, comme les phosphines, les arsines tertiaires s'unissent au chlore, au brome et à l'iode; la triméthylarsine donne avec le chlore le chlorure correspondant :



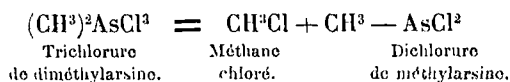
Ces dérivés, soumis à l'action de la chaleur, perdent une molécule de chlorure alcoolique, et donnent un dérivé chloré d'une arsine secondaire (les arsines secondaires ne sont pas connues).



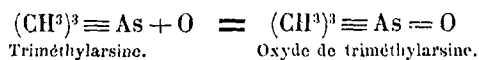
Ce dérivé est susceptible de se combiner de nouveau au chlore, en donnant un dérivé trichloré



Celui-ci, à son tour, par l'action de la chaleur, perd une molécule de chlorure de méthyle, en donnant un dérivé dichloré d'une arsine primaire (les arsines primaires ne sont pas connues).

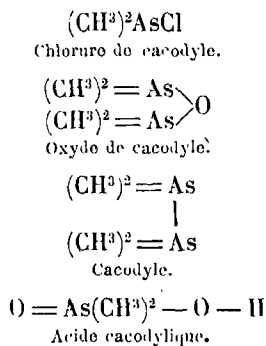


Les arsines tertiaires s'oxydent comme les phosphines correspondantes en donnant un oxyde; la triméthylarsine fournit l'oxyde correspondant :



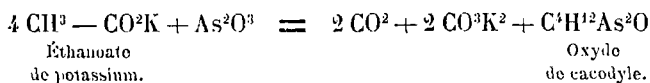
Ce ne sont pas les seules combinaisons que l'on puisse

obtenir; en effet, dans les combinaisons chlorées que nous avons étudiées plus haut, on peut remplacer le chlore par l'oxygène ou encore doubler la molécule; nous ne décrirons pas tous ces composés et nous nous contenterons de citer les dérivés de la série du cacodyle et de montrer comment l'oxyde de cacodyle se forme par l'action de l'anhydride arsénieux sur les acétates.

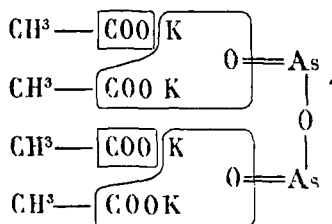


La formation de l'oxyde de cacodyle est souvent utilisée pour caractériser, soit l'acide arsénieux soit un acétate; elle s'effectue en chauffant, avec précaution, à feu nu, dans un tube à essai, les deux substances sèches.

La réaction peut être exprimée par l'équation :

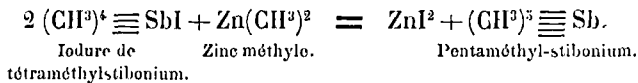


Le mécanisme de la réaction est le suivant : l'acide arsénieux agit comme oxydant et sépare quatre restes méthyles qui se combinent aux deux atomes d'arsenic unis par l'oxygène.



Le cacodyle, comme son nom l'indique, possède une odeur nauséabonde rappelant l'oignon.

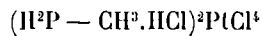
Propriétés chimiques des stibines. — Les stibines se comportent comme les arsines ; elles donnent, comme elles, des dérivés résultant de l'union de cinq résidus de carbures à l'atome d'antimoine. On obtient ces combinaisons en faisant réagir les dérivés organométalliques du zinc sur les iodures de stibonium quaternaires.



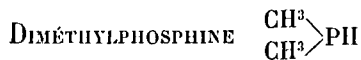
Les phosphines ne donnent pas de combinaisons analogues.



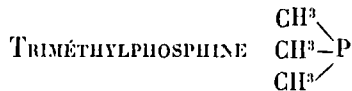
C'est un gaz soluble dans l'alcool ; son chlorhydrate se combine au chlorure de platine pour donner un sel double.



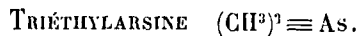
L'éthylphosphine bout à 25°.



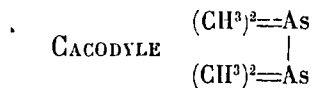
La diméthylphosphine est un liquide bouillant à 25°.



Liquide bouillant à 45°.



Liquide insoluble dans l'eau, bouillant avant 100°.



Le cacodyle s'obtient en chauffant le chlorure de cacodyle $(\text{CH}^3)_2 = \text{As} - \text{Cl}$ avec de la tournure de zinc, dans un courant d'acide carbonique. C'est un liquide incolore, bouillant à 170°. Il possède une forte odeur d'oignon. Il accompagne l'oxyde

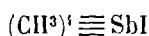
de cacodyle dans la réaction de l'acide arsénieux sur l'acétate de potassium.



L'oxyde de cacodyle est liquide et bout à 150°; il est insoluble dans l'eau.



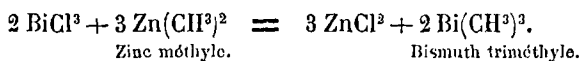
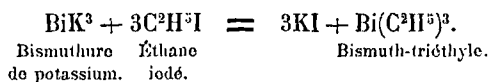
Liquide insoluble dans l'eau, bouillant à 80°. Ce corps se combine à l'iodure de méthyle pour donner l'iodure de tétraméthylstibonium.



DÉRIVÉS ORGANIQUES DU BISMUTH

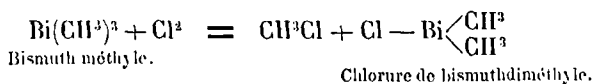
Dans l'ancienne classification des éléments en métalloïdes et en métaux, le bismuth était embarrassant car il était, pour ainsi dire, le terme de transition entre les métalloïdes et les métaux. Ses dérivés organométalliques avaient plutôt conduit à le considérer comme un métalloïde et il faisait partie de la famille de l'azote dont il était le dernier terme.

On prépare les dérivés organométalliques du bismuth, soit en traitant les alliages de bismuth et de potassium par les iodures alcooliques soit, plus simplement, en traitant les dérivés halogénés du bismuth par les dérivés organométalliques du zinc. On opère dans ce cas en solution étherée.



Propriétés. — Ce sont des liquides fumant à l'air et distillant sans décomposition sous pression réduite. Ils ne sont décomposés que lentement par l'eau et peuvent même être entraînés par un courant de vapeur. Chauffés au contact de l'air, ils font explosion. Traités par le chlore ou par le brome, ils subissent le remplacement partiel des résidus de carbures par l'élément

halogène. Ainsi, le chlore réagit sur une solution de bismuth méthyle dans la ligroïne fortement refroidie pour donner le chlorure de bismuth-diméthyle.



BISMUTH-TRIMÉTHYLE $\text{Bi}(\text{CH}^3)_3$.

On le prépare en faisant réagir le zinc méthyle en solution étherée, sur le tribromure de bismuth. Le produit de la réaction est distillé dans un courant d'hydrogène pour chasser l'éther, puis le résidu est additionné de carbonate de soude et distillé de nouveau dans un courant d'hydrogène.

C'est un liquide d'odeur désagréable, bouillant à 110°. Il fume à l'air et fait explosion lorsqu'on le chauffe en présence de ce dernier; sa densité est de 2,30 à 18°.

BISMUTH-TRIÉTHYLE $\text{Bi}(\text{C}^2\text{H}^5)_3$.

Volatil avec la vapeur d'eau, il bout à 107° sous 79^{mm}. Il fume à l'air et s'enflamme spontanément. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, la ligroïne et l'acide acétique.

BISMUTH-TRISOBUTYLE $\text{Bi}(\text{C}^4\text{H}^9)_3$.

Liquide fumant à l'air et bouillant avec décomposition partielle à 160°-162° sous 74^{mm}.

COMPOSÉS ORGANIQUES DU BORE

Les combinaisons organiques du bore actuellement connues sont peu nombreuses; nous nous bornerons à signaler le triméthylbore et le triéthylbore; ils brûlent à l'air avec une flamme verte.

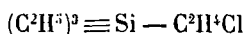
TRIMÉTHYLBORE $(\text{CH}^3)_3\text{B}$

C'est un gaz d'une odeur insupportable; il se combine à l'ammoniaque en donnant un corps cristallisé, fusible à 56° et

SILICIUM-ÉTHYLE $\text{Si}(\text{C}^2\text{H}^5)^4$.

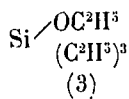
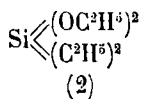
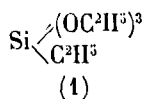
Le silicium-éthyle s'obtient de la même façon que le corps précédent, en remplaçant le zinc-méthyle par le zinc-éthyle; il bout à 152° - 154° .

Ces dérivés, traités par le chlore, se prêtent à des substitutions régulières. On peut, en effet, remplacer les atomes d'hydrogène attachés aux atomes de carbone, par des atomes de chlore; le silicium n'est pas séparé et la combinaison se comporte comme un carbure saturé; ainsi, le silicium-éthyle donne un dérivé monochloré



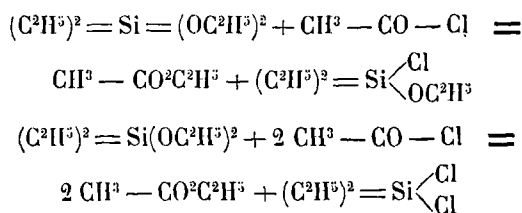
qui bout à 185° et que l'on a désigné sous le nom de chlorure de silicononyle; celui-ci, saponifié par la méthode ordinaire (acétate de potassium, puis KOH), donne l'alcool silicononyle.

Ce n'est pas tout, on peut envisager les combinaisons qui renferment de l'oxygène lié au silicium. En partant de l'éther silicique $\text{Si}(\text{OC}^2\text{H}^5)^4$ et en faisant réagir sur lui le sodium, en présence du zinc-éthyle ou méthyle, on remplace successivement un, deux ou trois restes oxéthyle $\text{O}-\text{C}^2\text{H}^5$ par des restes méthyles ou éthyles; on a ainsi :

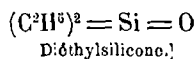


Le premier de ces composés est l'analogue des éthers de Kay $\text{R}-\text{C} \equiv (\text{OC}^2\text{H}^5)^3$, un atome de silicium tenant la place d'un atome de carbone; traité par l'acide iodhydrique, il régénère l'acide correspondant, que l'on peut désigner sous le nom d'acide silico-propionique, car il ne diffère de l'acide propionique que par la substitution d'un atome de silicium à un atome de carbone. De même, le type (2) correspond à un acétal, et, de fait, traité par le chlorure d'acétyle, il remplace succes-

sivement un, puis deux groupements oxéthyles par deux atomes de chlore.

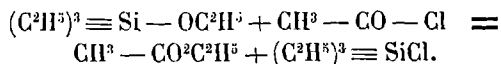


Il s'est ainsi formé un dichlorure correspondant à une cétone siliciée; du reste cette même cétone

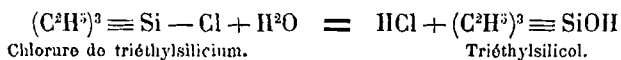


s'obtient par l'action de l'acide azotique fumant sur le silicium-éthyle.

Enfin, au moyen du type (3) on prépare de véritables alcools (silicols); en effet, ces dérivés, traités par le chlorure d'acétyle, permettent le remplacement de leur groupement oxéthyle par un atome de chlore :



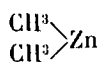
Or, ces dérivés chlorés se saponifient lentement sous l'influence de l'eau et plus rapidement sous l'influence de l'ammoniaque, en donnant le silicol correspondant.



Enfin, on connaît des oxydes analogues aux oxydes d'éthyle, obtenus par l'action de la potasse sur les éthers bromhydriques des silicols. On voit donc que, à part la stabilité des produits, l'analogie avec les dérivés du carbone est complète; mais il ne faut pas perdre de vue, néanmoins, que le silicium ne se combine pas avec lui-même, comme le carbone, pour donner des chaînes de plus en plus complexes.

DÉRIVÉS ORGANOMÉTALLIQUES

Les dérivés organométalliques ne sont, à proprement parler, que des carbures, dans lesquels on a remplacé un ou plusieurs atomes d'hydrogène par un métal univalent ou par des métaux polyvalents. On conçoit facilement qu'un métal univalent puisse remplacer un atome d'hydrogène dans le méthane, par exemple; ainsi le potassium pourra donner le méthane-potassé $\text{CH}^3\text{—K}$; de même, le zinc, bivalent, pourra remplacer deux atomes d'hydrogène dans deux molécules de méthane et donner le zinc méthyle.



On conçoit aussi très bien que le zinc, bivalent, puisse remplacer deux atomes d'hydrogène dans une molécule de méthane et donner ainsi le zinc-méthène $\text{Zn}=\text{CH}^2$. Cette dernière déduction n'est pas d'accord avec l'expérience, car parmi tous les dérivés organométalliques, on ne connaît aujourd'hui aucun élément métalloïdique ou métallique polyvalent qui échange plus d'une capacité de saturation avec une même molécule de carbure. Cependant, la découverte du carbure d'aluminium C^3Al^4 par M. Moissan doit changer cette façon de voir; en effet, les douze valences du carbone sont bien saturées par les douze valences de l'aluminium puisque le composé donne du méthane CH^4 sous l'influence des acides étendus¹.

MÉTAUX UNIVALENTS

DÉRIVÉS ORGANOMÉTALLIQUES DU SODIUM²

Le *sodium-méthyle* NaCH^3 s'obtient en traitant le mercure-méthyle par le sodium. Il n'est pas connu à l'état de pureté, pas plus que le dérivé éthylé correspondant.

1. MOISSAN, *Bull. Soc. chim.* (3), 41, p. 1010.

2. Dans toutes ces combinaisons organométalliques, nous n'envisageons qu'

MÉTAUX BIVALENTS

Le *magnésium-méthyle* se prépare en chauffant à 100° le magnésium avec l'iodure de méthyle. Il s'enflamme à l'air.

DÉRIVÉS ORGANOMÉTALLIQUES DU ZINC

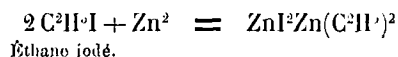
Les dérivés organométalliques du zinc méritent, à cause de leur importance comme agents de synthèse, de nous arrêter quelque temps.

PRÉPARATION. — On prépare les dérivés organométalliques du zinc, en faisant réagir les iodures alcooliques sur le couple zinc-cuivre préparé à sec¹ (Gladstone). Quand le couple est bien fait, la réaction marche à froid et parfois, avec le zinc-éthyle, par exemple, elle est trop vive.

On verse l'iodure alcoolique dans un ballon contenant le couple et on munit le ballon d'un tube de sûreté contenant du mercure afin de permettre aux composés gazeux qui peuvent se former de se dégager.

On reconnaît que tout l'iodure alcoolique a été absorbé, quand le couple se prend en masse; on distille alors au bain d'huile, à une température beaucoup plus élevée que celle nécessaire pour la distillation, car il s'est formé un sel double qu'il faut décomposer par la chaleur.

On peut opérer dans un courant d'acide carbonique, mais cela n'est pas indispensable, les premières gouttes du dérivé organométallique absorbent en s'oxydant l'oxygène, et l'appareil reste rempli d'azote. La formule de la réaction est la suivante:



les dérivés des carbures saturés. Le sodium, le potassium et bien d'autres métaux s'unissent directement au carbone dans les carbures acétyléniques et à de nombreux composés, tels que l'éther acétylacétique, l'éther malonique, etc.

1. Mélange de limaille de zinc et de poudre de cuivre en proportions déterminées, chauffé dans un ballon de verre jusqu'à ce que le zinc ait pris une teinte noir brillant.

Le cuivre du couple n'entre pas en réaction.

On a, pendant longtemps, préparé ces dérivés, en chauffant l'iode alcoolique avec du zinc granulé et en amorçant la réaction avec un alliage de zinc et de sodium, mais le procédé Gladstone est préférable.

PROPRIÉTÉS. — Ces composés sont liquides, s'enflamment spontanément à l'air et brûlent avec une flamme jaune bordée de bleu pâle. On les manie en présence d'acide carbonique ou en solution dans l'éther absolu, la solution suffisamment étendue ne s'enflammant pas à l'air.

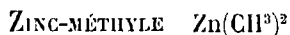
Nous rappellerons que ces dérivés organométalliques sont employés :

1° Pour la préparation des carbures saturés (décomposition par l'eau).

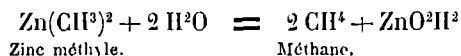
2° Pour la préparation des carbures saturés ou la fixation d'un reste de carbure sur une chaîne quelconque (action sur un dérivé halogéné).

3° Pour la préparation des cétones (action sur un chlorure d'acide).

4° Pour la préparation des alcools tertiaires (action d'un excès du composé organométallique sur les chlorures d'acide pendant un temps suffisamment prolongé).



Liquide bouillant à 46°, plus lourd que l'eau qui le décompose avec formation de méthane et d'oxyde de zinc.



Liquide bouillant à 118°.

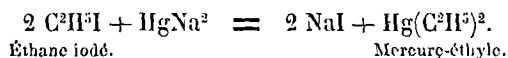


Bout à 146°.

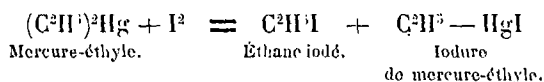
On connaît encore le *zinc-isopropyle*, le *zinc-isobutyle* et le *zinc-isoamyle*.

DÉRIVÉS ORGANOMÉTALLIQUES DU MERCURE

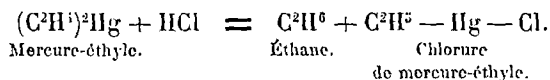
Les dérivés organométalliques du mercure s'obtiennent en faisant réagir les iodures alcooliques sur l'amalgame de sodium; ainsi, l'iodure d'éthyle donne le mercure-éthyle.



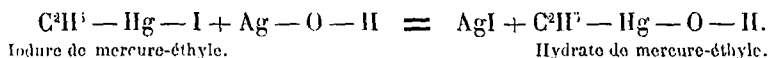
Ce sont des liquides qui bouillent sans décomposition; leurs vapeurs sont réputées très toxiques. Les halogènes réagissent sur ces dérivés en donnant des dérivés halogénés organométalliques en même temps qu'il y a élimination d'une molécule d'un dérivé halogéné.



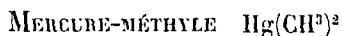
Les acides halogénés donnent une réaction analogue: il se forme encore un dérivé halogéné organométallique et en même temps une molécule de carbure saturé.



Les atomes d'halogène de ces dérivés organométalliques sont remplacés par un oxhydryle lorsqu'on les fait agir sur l'oxyde d'argent humide.



Ces oxydes se comportent comme des bases fortes.



Liquide, bouillant à 96°, presque insoluble dans l'eau.



Bout à 159°, insoluble dans l'eau.

MERCURE-PROPYLE $\text{Hg}(\text{C}^3\text{H}^7)^2$

Bout à 189°-191°.

Les autres dérivés ne présentent rien de particulier.

MÉTAUX TRIVALENTS

DÉRIVÉS ORGANOMÉTALLIQUES DE L'ALUMINIUM

ALUMINIUM-MÉTHYLE $\text{Al}(\text{CH}^3)^3$.

On l'obtient en faisant réagir l'aluminium sur le mercure-méthyle; il bout à 130° et s'enflamme à l'air.

ALUMINIUM-ÉTHYLE $\text{Al}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$.

On le prépare comme le précédent; il bout à 194°.

MÉTAUX QUADRIVALENTS

NICKEL TÉTRACARBONYLE $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

On obtient ce composé en faisant passer à froid sur du nickel provenant de la réduction de l'oxyde par l'hydrogène et contenu dans un tube à combustion de l'oxyde de carbone et en liquéfiant le gaz qui se dégage dans un tube ou une série de tubes plongés dans des mélanges réfrigérants.

Le nickel carbonyle bout à 43° sous la pression de 751^{mm}, sa densité est de 1,3185 à 17°. Il se solidifie à —25° en cristaux aciculaires, il est soluble dans l'alcool, le benzène et le chloroforme.

Les acides étendus, l'acide chlorhydrique concentré et les lessives alcalines ne l'attaquent pas. Mais l'acide azotique concentré ou l'eau régale l'oxydent; introduit dans une flamme il brûle avec une flamme rouge.

Chauffé vers 60° il se décompose avec explosion (L. Mond, C, Langer et F. Quincke).

FER PENTACARBONYLE $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Signalé par M. Berthelot, ce composé a été étudié par L. Mond et F. Quincke.

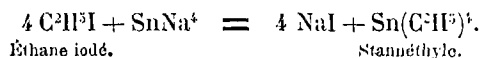
Il se forme dans les mêmes conditions que le nickel tétracarbonyle mais en beaucoup moins grande quantité, en faisant passer l'oxyde de carbone sur du fer réduit par l'hydrogène à la température la plus basse possible. Il est liquide. Il est soluble dans les carbures d'hydrogène, bout à 102° et se solidifie à -21° . La lumière l'allère, il se dégage de l'oxyde de carbone et il se dépose des cristaux lamellaires jaune d'or à éclat métallique répondant à la formule $\text{Fe}^2(\text{CO})^7$.

Chauffé de 200° à 350° dans un tube étroit, le fer pentacarbonyle donne un anneau de fer métallique.

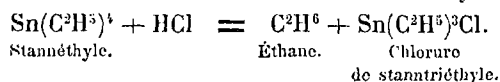
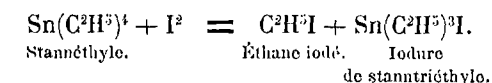
Il brûle avec une flamme jaune pâle.

DÉRIVÉS ORGANOMÉTALLIQUES DE L'ÉTAIN

On les prépare en faisant réagir l'alliage d'étain et de sodium sur les iodures alcooliques. Si l'alliage est pauvre en métal alcalin, on obtient ainsi des dérivés diiodés; l'iodure d'éthyle donne $(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{SnI}^2$. Si l'on opère avec un alliage riche en sodium, on obtient des dérivés de l'étain dans lesquels les quatre valences de ce métal sont satisfaites par des restes de carbures.



Ces composés, traités par les halogènes ou les hydracides, se comportent comme les composés organométalliques du mercure et perdent soit à l'état de dérivé halogéné soit à l'état de carbure un reste de molécule carbonée.



STANNÉTÉTRAMÉTHYLE $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$.*Syn* : Tétrastannméthyle.

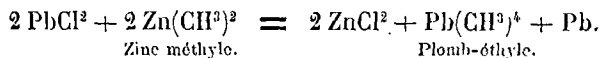
Liquide, bout à 78°, insoluble dans l'eau.

STANNÉTÉRÉTHYLE $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ *Syn* : Tétrastannéthyle.

Bout à 181°, soluble dans l'eau.

DÉRIVÉS ORGANOMÉTALLIQUES DU PLOMB

On obtient ces dérivés soit en faisant réagir les iodures alcooliques sur un alliage de plomb et de sodium, soit en traitant les dérivés organométalliques du zinc par le chlorure de plomb :



On voit que le plomb, qui se conduit rarement en chimie minérale comme un élément quadrivalent, ne donne que des dérivés organiques correspondants à cette valence.

PLOMB-MÉTHYLE $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$.

Bout à 110°.

PLOMB-ÉTHYLE $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

Bout à 200° sans décomposition ; il est insoluble dans l'eau.

FONCTIONS MULTIPLES

Nous avons étudié les principales fonctions; nous allons voir maintenant quelle est l'influence de leur accumulation dans une même molécule. *A priori*, on peut supposer que ces fonctions sont indépendantes et, en général, il en est ainsi. Cependant elles peuvent, dans certains cas, donner lieu à des réactions intramoléculaires; c'est ainsi que l'on conçoit facilement qu'une fonction acide puisse réagir sur une fonction alcool dans la même molécule. Mais dans quelles conditions et comment ces réactions peuvent-elles se produire? *A priori*, rien ne nous dit et ne peut nous faire prévoir avec les formules planes qu'une fonction acide aura plus de tendance à réagir sur une fonction alcool, lorsque celle-ci sera séparée de la fonction acide par deux ou trois atomes de carbone; mais nous verrons que les prévisions déduites de la forme stéréochimique de la molécule sont d'accord avec les résultats (Voy. *Lactones*).

La théorie nous permet de prévoir les réactions de chacune des fonctions isolées; elle nous permet de plus de concevoir les réactions des fonctions les unes sur les autres dans la même molécule; mais parfois l'édifice théorique ne peut subsister que dans des conditions déterminées; du reste, cette accumulation de fonctions dans une même molécule pourra renforcer ou atténuer les propriétés d'une de ces fonctions prise isolément. Ainsi, dans les acides alcools où les deux fonctions

sont voisines, le caractère acide s'accroît¹; de même, une fonction amine au voisinage d'une fonction acide, atténue cette dernière.

PLAN

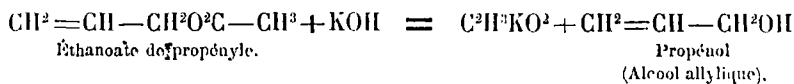
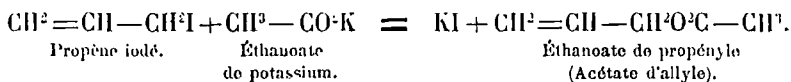
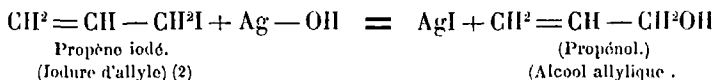
Nous allons étudier successivement, et cela dans l'ordre général que nous avons exposé, la fonction alcool unie aux fonctions : carbure non saturé et alcool; la fonction aldéhyde unie aux fonctions : carbure non saturé, alcool et aldéhyde; enfin la fonction acide associée successivement aux fonctions : carbure non saturé, alcool, aldéhyde et acide. Nous étudierons ensuite les fonctions azotées en suivant le même ordre.

CORPS RENFERMANT UNE FONCTION ALCOOL ET UNE FONCTION CARBURE ÉTHYLÉNIQUE

Les corps qui rentrent dans cette classe répondent à la formule générale $C^nH^{2n}O$.

Préparations. — 1^o *Au moyen des dérivés halogénés à fonction éthylénique.* — On peut les préparer en traitant les dérivés halogénés des carbures possédant une fonction éthylénique, par l'oxyde d'argent humide, ou encore par le procédé général de Cannizarro (acétate d'argent ou de potassium et saponification ultérieure).

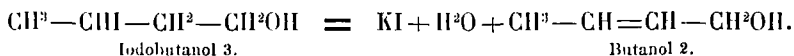
Ainsi, le propène iodé donne le propénoïl :



1. Ces acides donnent naissance, en effet, en se combinant aux bases, à un dégagement de chaleur plus grand que les acides à fonction simple.

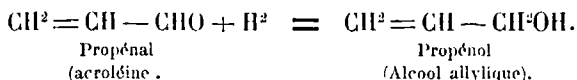
2. L'allyle $CH^2=CH-CH^2-$ est le résidu univalent à fonction éthylénique de l'alcool allylique.

2° *Au moyen des dérivés halogénés des alcools primaires.* — On traite par la potasse en solution alcoolique un dérivé halogéné d'un alcool saturé :

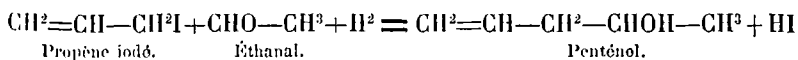


Cette réaction ne se fait bien que si la fonction halogénée n'est pas au voisinage de la fonction alcool; dans ce dernier cas, en effet, si l'on opère en solution étendue et en prolongeant l'action de la chaleur, on obtient un corps deux fois alcool (glycol).

3° *Par hydrogénation des aldéhydes ou des cétones à fonction éthylénique.* — On obtient encore ces alcools en hydrogénant les aldéhydes ou les cétones possédant une fonction carbure éthylénique; par exemple, en hydrogénant le propénal (acroléine) au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse, on obtient l'alcool correspondant, le propénol².



4° *Au moyen des iodures à fonction éthylénique et des aldéhydes.* — On obtient facilement une série d'alcools non saturés, en traitant à froid, un mélange équimoléculaire d'iodure d'allyle et d'un aldéhyde par le zinc en copeaux (Wagner). On obtient ainsi des alcools secondaires, la fonction aldéhyde s'unissant au carbone renfermant l'iode :



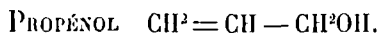
Quand la réaction est terminée, on étend d'eau, on sépare l'alcool et on le purifie en le transformant en éther acétique qu'on fractionne et qu'on saponifie finalement.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES. — Les alcools à fonction éthylénique possèdent généralement une odeur piquante; ils ont un point d'ébullition voisin de celui de l'alcool saturé

1. L'hydrogène naissant ne se fixe que rarement sur une fonction éthylénique.

correspondant, mais souvent supérieur de deux ou trois degrés.

Ils possèdent les réactions de la fonction alcoolique et de la fonction carbure éthylénique considérées comme isolées; par la fonction alcool, ils donnent des éthers-sels et des éthers-oxydes, par la fonction carbure éthylénique, ils fixent deux atomes d'élément halogène ou une molécule d'hydracide.

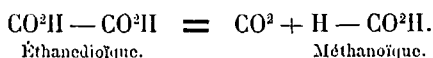


Syn. : Alcool allylique.

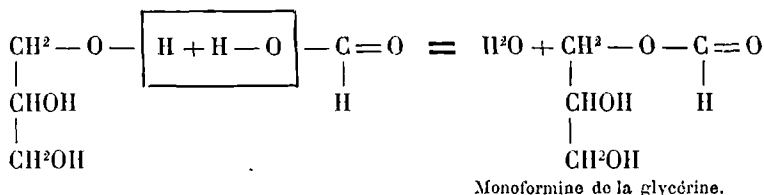
L'alcool allylique existe à l'état d'éther isosulfoeyanique dans l'essence de raifort ou de moutarde, à l'état de sulfure d'allyle dans l'essence d'ail; on en trouve de petites quantités dans l'alcool méthylique provenant de la distillation du bois.

On le prépare en faisant réagir l'acide oxalique sur la glycérine anhydre¹. On chauffe le mélange des deux composés à 195°; il distille de l'eau, de l'alcool allylique et il se dégage de l'anhydride carbonique.

La réaction se passe en trois phases: dans la première, l'acide oxalique (éthanedioïque) se scinde en acide formique (méthanoïque) et en anhydride carbonique.



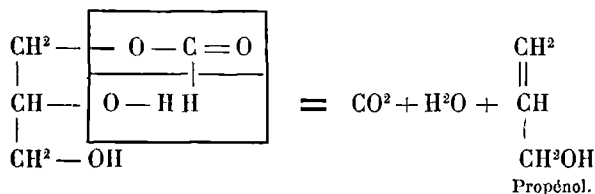
Dans la seconde phase, l'acide formique réagit sur la glycérine pour donner un éther monoformique de la glycérine et de l'eau:



Enfin, dans une troisième phase, cet éther se détruit en

1. Nous avons vu que l'on prépare l'acide formique par un procédé analogue. Dans le cas de l'acide formique, on emploie de la glycérine hydratée et on opère à une température plus basse.

donnant de l'acide carbonique, de l'eau et de l'alcool allylique.

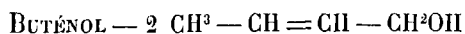


L'alcool passé à la distillation est séché sur le carbonate de potassium et rectifié.

Il bout à 96°,6, et possède une odeur piquante; il se dissout en toutes proportions dans l'eau.

Son éther iodhydrique se prépare en faisant réagir l'iodure de phosphore ou plutôt l'iode et le phosphore sur la glycérine anhydre.

L'alcool allylique, grâce à sa fonction éthylnique, fixe par simple addition, deux atomes de chlore, de brome ou d'iode. Les composés ainsi formés sont des éthers halogénés de la glycérine; ainsi le composé chloré $\text{CH}^2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}^2\text{OH}$ est l'un des éthers dichlorhydriques de la glycérine (propanetriol) $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}^2\text{OH}$.



Syn. : Alcool crotonique.

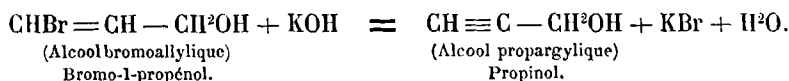
Cet alcool s'obtient en hydrogénant l'aldéhyde correspondant : $\text{CH}^3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$. Il pourrait exister sous deux formes stéréochimiques.

Il bout à 117°.

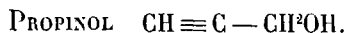
CORPS RENFERMANT UNE FONCTION ALCOOL ET UNE FONCTION CARBURE ACÉTYLÉNIQUE

Les alcools possédant une fonction acétylnique peuvent se former lorsqu'on traite les dérivés monohalogénés des alcools

à fonction éthylénique par la potasse caustique; ainsi, le bromo-1-propénol-3 $\text{CHBr}=\text{CH}-\text{CH}^2\text{OH}$ donne le propinol :



PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES. — Les deux fonctions carbure acétylénique et alcool peuvent être considérées dans ces alcools sensiblement comme indépendantes; si la fonction acétylénique est vraie, c'est-à-dire si elle renferme un atome d'hydrogène, le corps précipite les réactifs des carbures acétyléniques vrais; le propinol (alcool propargylique), qui est dans ce cas, précipite le chlorure cuivreux et le nitrate d'argent tous deux en solution ammoniacale. Il fixe de même quatre atomes d'élément halogène. D'autre part, les anhydrides d'acides transforment la fonction alcool en fonction éther-sel.

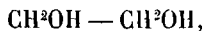


Syn. : Alcool propargylique.

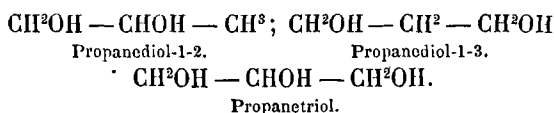
On le prépare au moyen de l'alcool allylique bromé, soit en position 1, soit en position 2. Il bout à 114°-115° et se dissout dans l'eau. Il précipite en jaune le chlorure cuivreux ammoniacal; on ne connaît pas jusqu'ici d'homologues de cet alcool.

CORPS RENFERMANT PLUSIEURS FONCTIONS ALCOOL

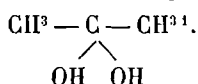
La fonction alcool peut s'accumuler dans une molécule organique; un corps peut être deux fois, trois fois, n fois alcool; il suffit, pour cela, qu'il renferme deux, trois, n atomes de carbone, et qu'à chacun de ces atomes, on remplace un atome d'hydrogène par un oxhydrile; ainsi, l'éthane ne pourra pas donner un corps plus de deux fois alcool; ce sera l'éthane-diol (glycol)



le propane pourra donner deux propanediols et un propanetriol :



On pourrait bien supposer qu'il y eût deux oxhydryles fixés à un même atome de carbone, mais de tels corps, comme nous l'avons dit, sont des hydrates d'aldéhyde ou de cétone



Les corps qui possèdent deux fonctions alcool dans la même molécule sont désignés sous le nom de *glycols*, du nom du premier terme de la série. Les corps qui possèdent trois fois la fonction alcool sont nommés *glycérines*, ceux qui en renferment quatre sont appelés *érythrites*.

Nous allons étudier successivement ces diverses classes de corps.

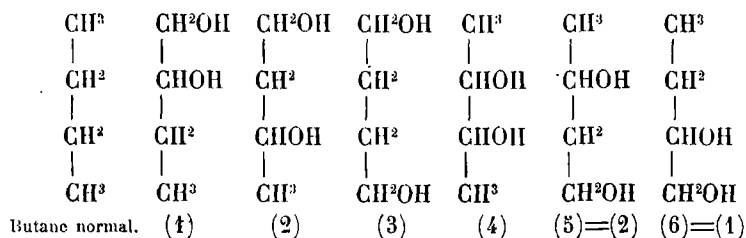
CORPS RENFERMANT DEUX FONCTIONS ALCOOL

DIOLS

Syn. : Glycols.

Les glycols ont été découverts par Wurtz en 1856.

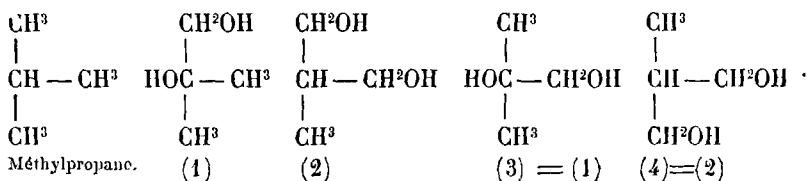
ISOMÈRES. — Le nombre d'isomères qu'ils présentent est considérable. Prenons, en effet, les butanes et voyons, en procédant comme nous l'avons fait jusqu'ici, combien nous allons obtenir de glycols :



1. Corps hypothétique, la fonction hydrate d'aldéhyde ou de cétone n'étant stable que dans une molécule électro-négative, exemple : $\text{CCl}^3 - \text{CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$, hydrate de chloral.

Nous trouvons, en construisant tous les schémas, que la figure (5) est identique à la figure (2) et que la figure (6) est identique à la figure (1), ces schémas sont en effet superposables; il y a donc en tout quatre glycols correspondant au butane normal.

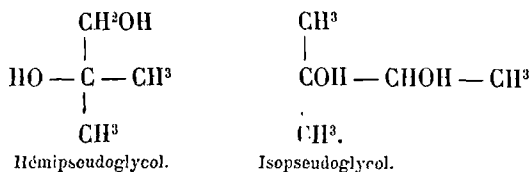
Passons maintenant au méthylpropane (isobutane).



La figure (3) est identique à la figure (1), la figure (4) est identique à la figure (2), il y a donc deux glycols correspondant à l'isobutane, ce qui fait six glycols répondant à la formule $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}^2$.

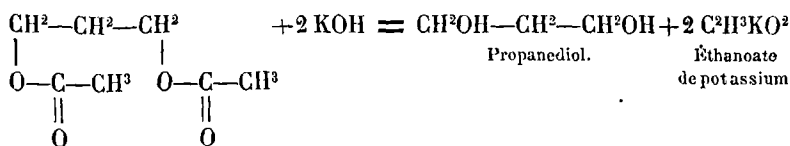
DIVISIONS DES GLYCOLS. — En considérant les fonctions alcool, qui entrent dans la constitution des glycols, on voit que ceux-ci peuvent être : deux fois alcool primaire, deux fois alcool secondaire, deux fois alcool tertiaire, une fois alcool primaire et une fois alcool secondaire, une fois alcool primaire et une fois alcool tertiaire, une fois alcool secondaire et une fois alcool tertiaire.

On a désigné pendant longtemps les glycols deux fois primaires, sous le nom de *glycols* proprement dits, les glycols deux fois secondaires sous le nom d'*isoglycols*, les glycols deux fois tertiaires sous le nom de *pseudoglycols*. Enfin, pour exprimer qu'un glycol est à la fois primaire et secondaire, primaire et tertiaire, secondaire et tertiaire, on avait créé les mots *hémisoglycol*, *hémipseudoglycol* et *isopseudoglycol*, en voici des exemples :



La nouvelle nomenclature les rapporte au nom du carbone saturé correspondant qu'elle fait suivre du suffixe *diol*, en

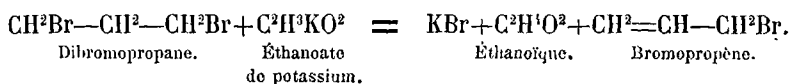
puis celui-ci est saponifié :



Nous avons répété ici, en somme, sur deux atomes de carbone différents la réaction qui sert à préparer les alcools univalents.

On peut, du reste, comme dans la préparation de ces derniers, employer l'acétate d'argent ou l'oxyde d'argent ou simplement le carbonate de soude.

Les rendements ne sont pas théoriques; cela tient à ce que, lorsqu'on chauffe le dérivé bihalogéné avec l'acétate, celui-ci agit à la façon de la potasse, en enlevant une molécule d'hydrogène et en donnant un hydrocarbure éthylénique monohalogéné; ainsi, le dibromopropane-1,3 donne le bromopropène-3.

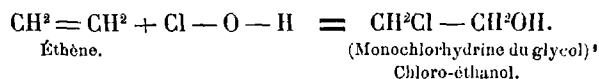


Préparations des glycols α (en position 1, 2). — Les glycols α , outre le procédé que nous venons d'indiquer, s'obtiennent encore par deux modes généraux :

1° *Au moyen des carbures éthyléniques et de l'acide hypochloreux.*

Les carbures éthyléniques, mis en contact avec une solution aqueuse d'acide hypochloreux, en fixent une molécule et donnent un corps à la fois dérivé halogéné (éther chlorhydrique) et alcool.

Ainsi, l'éthylène donne le chloroéthanol :



Cet éther chlorhydrique (dérivé chloré), traité par l'acétate

des dérivés de substitution des carbures saturés et à dire dans le cas particulier *diéthanoate de propane.*

1. On désigne sous le nom de chlorhydrine, bromhydrine, iodhydrine, acétine, etc., les éthers des corps renfermant plusieurs fonctions alcool : glycols, glycérides, érythrites, etc.

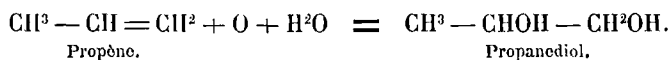
d'argent, donne la monoacétine qui, saponifiée par la potasse, donne le glycol. On peut, plus simplement, chauffer l'éther chlorhydrique avec de la potasse en solution concentrée, mais le rendement est moins bon.

Il ne faut considérer ce procédé que comme un mode de formation.

2° *Au moyen des carbures éthyléniques et du permanganate de potassium* (Wagner).

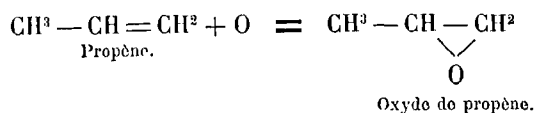
Les carbures éthyléniques, mis en présence d'une solution aqueuse de permanganate de potassium, à 1 p. 100, donnent directement naissance au glycol correspondant.

Ainsi, le propylène (propène) donne le propylglycol (propanediol) :

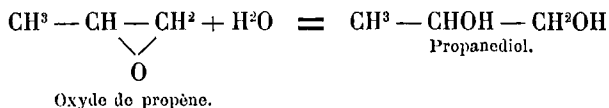


La réaction se fait à froid.

Au point de vue théorique, elle se passe en deux phases : dans la première, la liaison éthylénique se rompt et donne un corps analogue à l'oxyde d'éthylène que nous étudierons tout à l'heure :

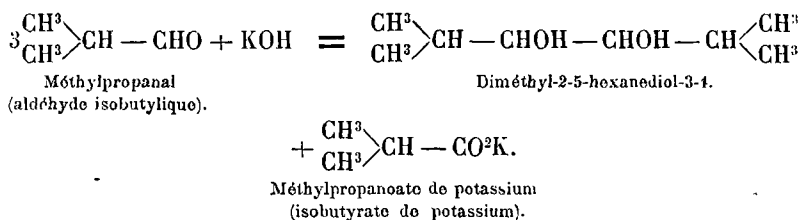


Puis celui-ci, instable en présence de l'eau, en fixe une molécule et donne le glycol.



Préparation des glycols bissecondaires α . — *Au moyen des aldéhydes et des alcalis.* — Sous l'influence de la potasse alcoolique, à chaud, les aldéhydes donnent naissance en doublant leur molécule à des glycols bissecondaires. Il se forme, en

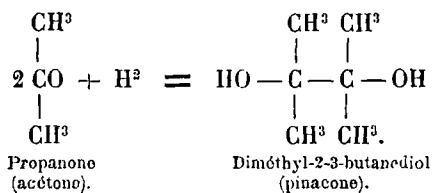
même temps, le sel de potassium de l'acide monobasique correspondant à l'aldéhyde employé¹ :



Les aldéhydes, soumis en liqueur alcoolique à l'action de l'amalgame de sodium, donnent naissance à ces mêmes glycols.

Préparation des glycols bitertiaires α . — *Par l'hydrogénation des cétones.* — Les glycols α bitertiaires symétriques ont reçu le nom général de *pinacones*; le mot pinacone vient de $\pi\nu\alpha\xi$ (table) parce que le premier corps connu appartenant à cette série cristallise en tables.

On les obtient par un procédé analogue au précédent, qui consiste à hydrogéner les cétones par le sodium ou l'amalgame de sodium en liqueur aqueuse; l'acétone ordinaire (propanone) donne ainsi la pinacone (Voy. ce mot).



ÉTAT NATUREL. — Jusqu'à ces dernières années, les glycols étaient des corps purement synthétiques, mais MM. Henninger et Sanson ont signalé, dans le vin, la présence de propylène-glycol et MM. Claudon et Morin ont réussi à en extraire du butylène-glycol.

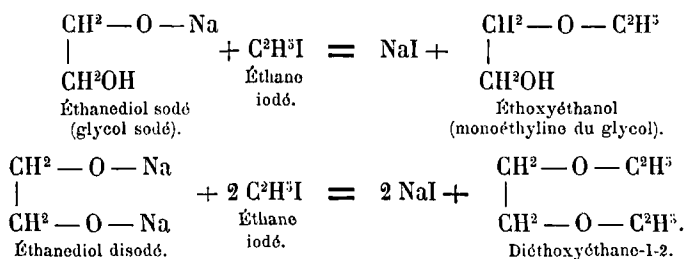
PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Les glycols, à part les pinacones qui sont cristallisées, sont des liquides à point d'ébullition élevé, généralement solubles dans l'eau.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — Dans les glycols, on peut sensible-

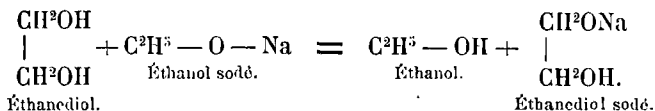
1. Nous avons vu qu'il se forme aussi dans cette réaction l'alcool correspondant à l'aldéhyde (Voy. aldéhydes).

ment considérer, au point de vue chimique, chacune des fonctions alcooliques comme isolée.

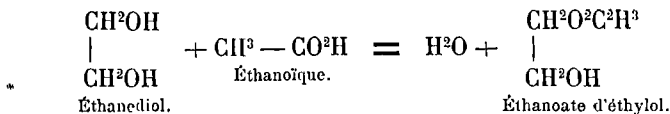
Ils donnent avec les métaux alcalins des dérivés métalliques qui réagissent sur les iodures alcooliques, à la façon des alcools univalents, pour former des éthers oxydes; ainsi, le glycol monosodé et disodé donne avec l'iodure d'éthyle les éthers correspondants :



Ces dérivés sodés se forment, soit par action directe du métal alcalin, soit, plus facilement, par action de l'éthanol sodé ou potassé en solution alcoolique.



L'action des acides donne naissance, à chaud, successivement un à corps une fois éther puis deux fois éther.



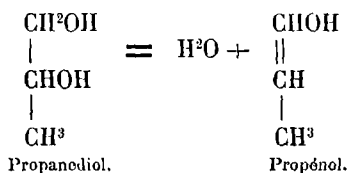
Les acides minéraux agissent de même.

INFLUENCE DES DEUX FONCTIONS ALCOOLIQUES L'UNE SUR L'AUTRE.

— Les relations qui peuvent se créer entre les deux fonctions, dépendent non seulement de leur situation réciproque dans la molécule (α , β , γ , δ , etc.), mais de la nature de ces fonctions (primaires, secondaires ou tertiaires).

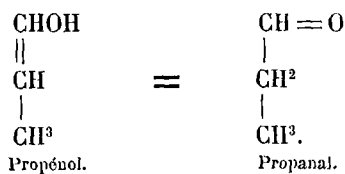
-1° *Glycols* α (*position 1, 2*). — Sous l'influence des agents de déshydratation, les glycols α se transforment en aldéhyde ou en

cétone, suivant qu'ils renferment une fonction alcool primaire ou non. La réaction peut s'écrire en deux phases ; dans la première, il y a simple déshydratation et formation d'une fonction alcoolique sur une fonction éthylénique; ainsi le propandiol (isopropylglycol) donne le propénol :

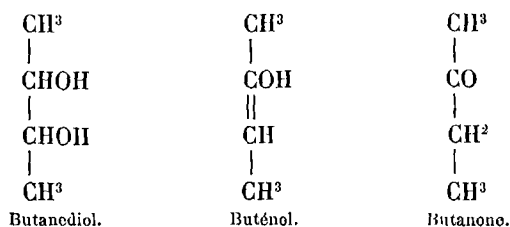


L'élimination de l'eau se fait entre les deux fonctions alcool ; la fonction alcool secondaire disparaît devant la fonction alcool primaire et la fonction alcool tertiaire devant la fonction alcool secondaire.

Les corps ainsi créés ne sont pas stables; comme nous l'avons déjà vu, ils se transforment en corps saturés par migration de l'atome d'hydrogène alcoolique; ainsi le propénol donne le propanal :



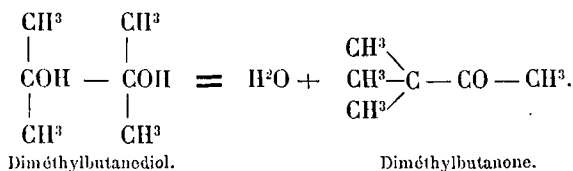
De même, le butandiol 2,3 donnera successivement les réactions suivantes :



Il se formera finalement une cétone.

Que se fait-il, quand les deux fonctions alcooliques sont tertiaires et ne peuvent par conséquent donner une cétone, comme par exemple, dans les pinacones? Il se produit un fait inattendu.

Il y a détachement d'un reste carboné, qui émigre sur un atome de carbone voisin, ce qui permet la formation d'une fonction cétonique.

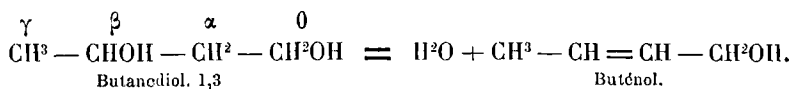


Ces corps ont reçu le nom de *pinacolines*.

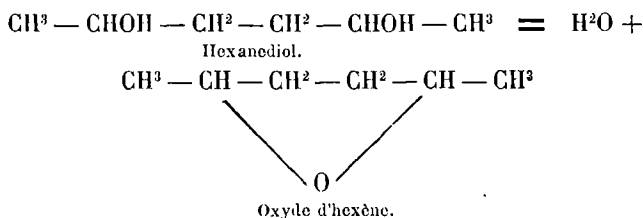
Ce sont, en réalité, des cétones.

Il suffit de faire bouillir les pinacones avec une solution aqueuse d'acide sulfurique à 3 ou 4 p. 100 pour produire cette réaction.

2° *Glycols en position β* (1-3). — L'action des agents de déshydratation leur fait perdre une molécule d'eau; ils donnent ainsi naissance à un corps à fonction carbure éthylénique et à fonction alcool. C'est, du reste, un fait constant que nous retrouverons à propos des alcools-aldéhydes et des alcools-acides. Il semble qu'en position β, l'oxhydryle ait tendance à s'éliminer à l'état d'eau pour créer une fonction carbure éthylénique :



3° *Glycols en position γ*. (1-4) — Les glycols en position γ, sous l'influence des agents de déshydratation, perdent une molécule d'eau aux dépens des deux oxhydryles alcooliques, et donnent naissance à des corps désignés sous le nom d'*oxydes*; ceux-ci peuvent être considérés comme des dérivés hydrogénés du *furfure*, corps à chaîne fermée; ainsi, l'hexanediol 2-5 perd de l'eau et donne de l'oxyde d'hexène.

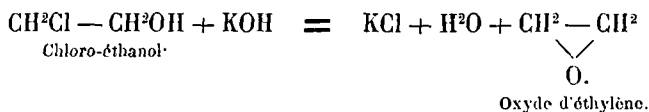


Ces corps sont très stables et ne reviennent pas, par l'action de l'eau, au type glycol. Les glycols en position δ donnent des oxydes analogues.

RELATIONS ENTRE LES FONCTIONS ALCOOLIQUES EN POSITION α . OXYDES D'ÉTHYLÈNE. — Les glycols qui possèdent leurs deux fonctions alcooliques côte à côte, sont capables de donner naissance, par une voie détournée, à un anhydride, formé comme précédemment, aux dépens des deux fonctions alcooliques. Cet oxyde possède des propriétés basiques remarquables. Comme le premier terme connu a été l'oxyde d'éthylène, on a donné à cette classe de composés le nom générique d'*oxydes d'éthylène*.

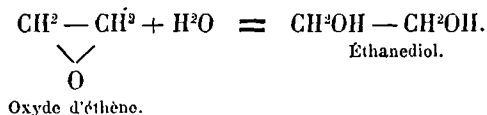
Préparation. — On prépare les oxydes d'éthylène en distillant sur de la potasse sèche les éthers monochlorhydriques, monobromhydriques ou monoiodhydriques des glycols 1,2.

Ainsi le chloroéthanol-2 $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CH}^2\text{OH}$ donne l'oxyde d'éthylène proprement dit :

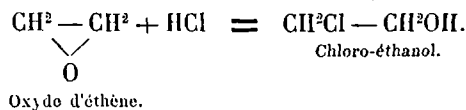


L'atome d'élément halogène est éliminé en même temps que l'atome d'hydrogène alcoolique.

Propriétés. — Les oxydes ainsi obtenus sont neutres aux réactifs colorés; ils reprennent lentement à froid, rapidement à chaud, les éléments de l'eau, pour régénérer le glycol correspondant :

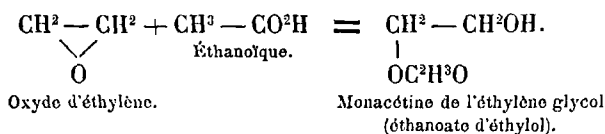


Quoique neutres aux réactifs colorés, ils possèdent un caractère nettement basique; en effet, ils précipitent la magnésie et un certain nombre d'oxydes de leurs sels; ils se combinent directement aux acides minéraux, pour donner les monoéthers des glycols :

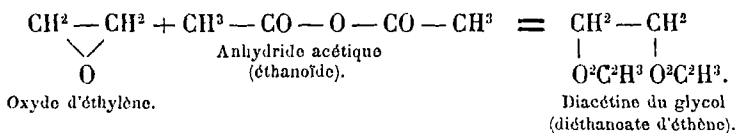


C'est la réaction inverse de celle qui leur a donné naissance.

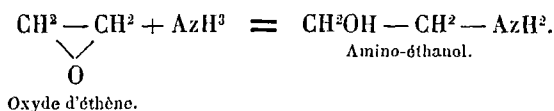
Du reste, leurs propriétés basiques subsistent devant les acides organiques; ils donnent, en effet, avec eux, les mono-éthers des glycols :



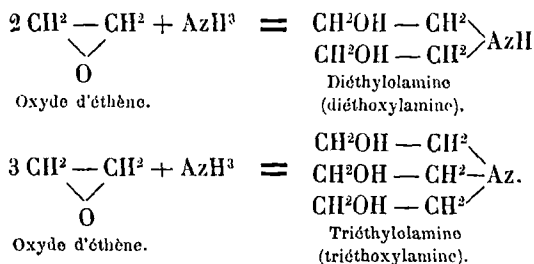
Les anhydrides d'acides donnent dans les mêmes conditions les diéthers :



C'est, en réalité, à leur grande tendance à retourner au type primitif qu'ils doivent ces propriétés basiques; en effet, ils se combinent directement avec l'ammoniaque pour donner des amines-alcools :



L'ammoniaque peut, du reste, réagir sur une, deux ou trois molécules d'oxyde d'éthylène :

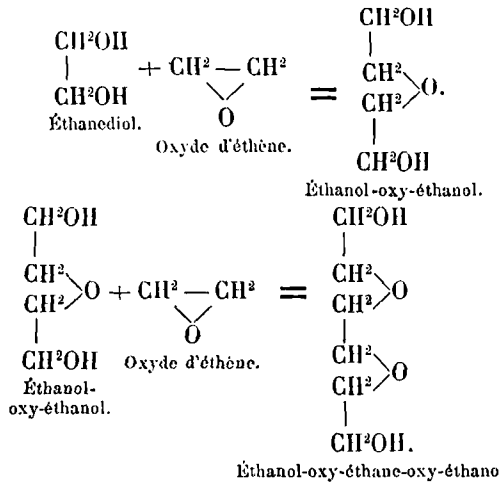


Les oxydes d'éthylène possèdent une odeur étherée; ils ont un point d'ébullition moins élevé que celui des aldéhydes isomères, l'écart avec le point d'ébullition des glycols correspon-

dants est donc très grand: ils sont généralement insolubles dans l'eau.

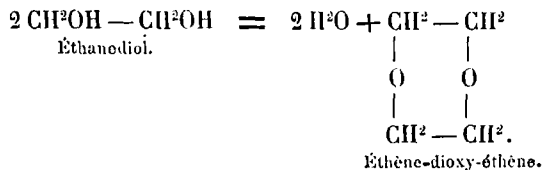
RELATIONS ENTRE LES FONCTIONS ALCOOLIQUES DE DEUX MOLÉCULES DIFFÉRENTES. — Théoriquement, on peut prévoir que deux molécules de glycols puissent s'unir au moyen de leur fonction alcoolique, en donnant d'abord un corps une fois éther oxyde et deux fois alcool, puis en réagissant sur une nouvelle molécule de glycol un corps deux fois éther oxyde et deux fois alcool. Ces prévisions sont réalisées.

Ainsi, le glycol éthylénique, sous l'influence de la chaleur seule, ou mieux encore, par l'action de l'oxyde d'éthylène donne successivement naissance à un diéthylène et à un triéthylèneglycol.



Ces corps ne présentent qu'un intérêt théorique.

On peut encore prévoir que deux molécules de glycol puissent réagir l'une sur l'autre en éliminant deux molécules d'eau, et en donnant naissance à un corps deux fois éther oxyde; c'est ainsi que le glycol ordinaire donnerait la réaction suivante :

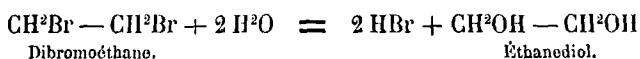


Ce corps a été préparé par Wurtz et nommé par lui dioxyde d'éthylène.



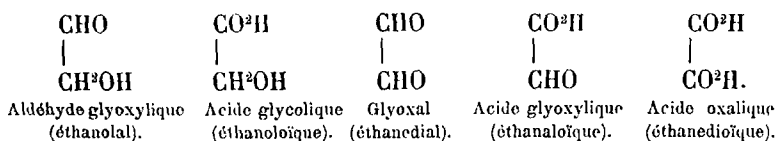
Syn. : Éthylèneglycol, glycol.

On le prépare au moyen du bromure d'éthylène, qu'on chauffe dans un ballon avec un grand excès d'eau en présence de carbonate de potassium. Celui-ci sert à neutraliser l'acide bromhydrique provenant de la saponification du bromure d'éthylène qui n'est autre que l'éther dibromhydrique du glycol.



On concentre la solution aqueuse et l'on sépare le glycol par distillation fractionnée.

Le glycol est un liquide huileux, il possède une saveur sucrée à laquelle il doit son nom. Il bout à 197°-197°,5; sa densité est de 1,125. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Oxydé, il donne successivement des corps à fonctions aldéhyde, acide et alcool pour aboutir finalement à l'acide oxalique :



L'oxyde d'éthylène bout à 13°,5, et a pour densité 0,8966; il est soluble dans l'eau en toutes proportions.



Syn. : Propylèneglycol.

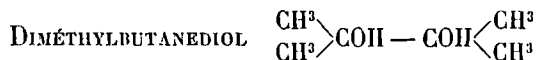
Liquide épais, bouillant à 188°-189°, *plus bas* que le glycol ordinaire. Cette anomalie apparente tient à ce que le propylèneglycol n'est pas l'homologue réel du glycol; il renferme, en effet, une fonction alcool secondaire qui, comme nous le savons, abaisse le point d'ébullition; sa densité est de 1,031 à 0°.

Il est miscible, en toutes proportions, à l'eau et à l'alcool. Il est soluble dans environ 12 volumes d'éther.



Syn. : Propylèneglycol normal, propylglycol normal.

Bout à 214°.



Syn. : Pinacone.

On le prépare de la façon suivante : on dispose à la surface d'une solution aqueuse concentrée de carbonate de potassium contenue dans un matras, une couche d'acétone d'environ un centimètre d'épaisseur. On place le matras dans la glace et on ajoute peu à peu du sodium coupé en fins morceaux. Le sodium plus léger que la solution alcaline et plus lourd que l'acétone reste entre les deux et dégage de l'hydrogène au contact de la couche aqueuse. On ajoute 200 à 250 parties de sodium pour 600 à 700 parties d'acétone. Une fois le sodium disparu, on décante la couche surnageante et on la fractionne pour séparer la pinacone de l'alcool isopropylique produit en même temps (Friedel et Silva).

La pinacone bout à 171°-172°; elle cristallise en tables quadratiques et fond à 38°.

Elle forme avec l'eau un hydrate $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^2, 6 \text{H}^2\text{O}$, qui fond à 46°,5.

Les autres glycols ne présentent rien de particulier.

CORPS RENFERMANT TROIS FONCTIONS ALCOOL

TRIOLS

Syn. : Glycérines.

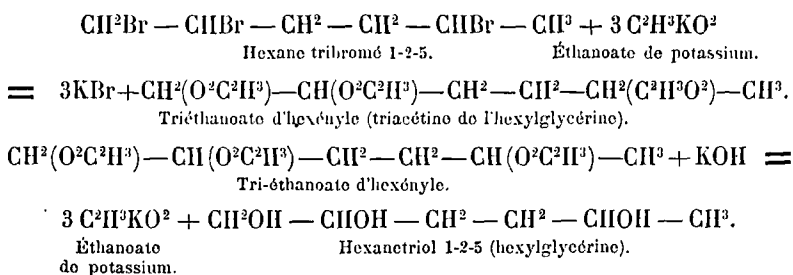
On désigne, sous le nom de glycérines, des corps possédant trois fonctions alcooliques.

Le nombre de glycérines connues n'est pas considérable et c'est surtout le premier terme qui a été bien étudié.

Préparations. — Deux méthodes ont été utilisées pour leur préparation.

1° *Au moyen des dérivés trihalogénés.* — On traite par l'acétate de potassium, en solution alcoolique, ou par l'acétate d'argent, en présence d'alcool ou d'éther, les dérivés trihalogénés des carbures saturés qui renferment les trois atomes d'halogène attachés à trois atomes de carbone différents.

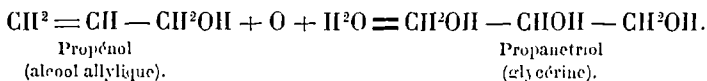
On obtient ainsi un éther triacétique (triacétine) que l'on saponifie par la potasse ou la soude; ainsi, l'hexane tribromé donne la triacétine puis la glycérine correspondante :



On conçoit facilement, qu'un alcool, deux fois halogéné donne une glycérine, par un procédé de tout point semblable.

2° *Au moyen des alcools à fonction éthylénique.* — Lorsqu'on traite les alcools à fonction éthylénique par le permanganate de potassium, en solution aqueuse à 1 p. 100, la fonction éthylénique, indépendamment de la fonction alcool, se transforme en fonction glycol, de sorte que l'on se trouve en présence d'un corps trois fois alcool.

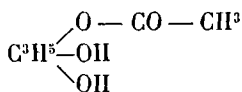
Ainsi, l'alcool allylique (propénol) donne la glycérine ordinaire (propanetriol)



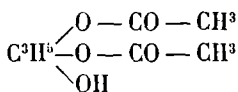
Les glycérines sont liquides, cependant la glycérine ordinaire cristallise. Elles ont des points d'ébullition élevés et ne distillent généralement pas sans décomposition sous la pression ordinaire; elles sont solubles dans l'eau et dans l'alcool.

- Elles possèdent trois fois les propriétés des alcools; ainsi, elles se combinent successivement à une, deux, trois molécules

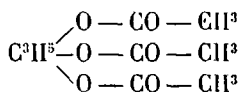
d'acide pour donner des corps une fois, deux fois, trois fois éther ; la glycérine et l'acide acétique donnent successivement :



Éthanoate de propyldiol.

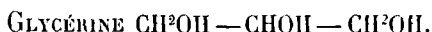


Diéthanoate de propénol.



Triéthanoate de propényle.

Nous allons étudier en détail la glycérine à cause de son importance, la plupart de ses réactions chimiques seront applicables aux glycérines en général.

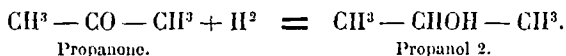


Syn. : Propanetriol. *

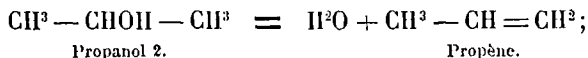
Elle a été découverte par Scheele qui l'obtint dans la préparation de l'emplâtre simple.

La glycérine est, comme sa formule l'indique, deux fois alcool primaire et une fois alcool secondaire. Sa synthèse totale a été réalisée par MM. Friedel et Silva.

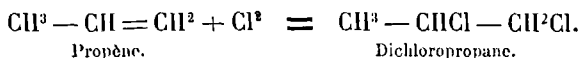
On part de l'acétone, que l'on transforme en alcool isopropylique, par l'amalgame de sodium :



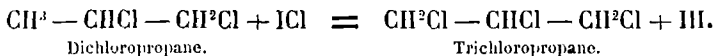
Celui-ci, chauffé avec du chlorure de zinc, donne du propylène et de l'eau :



ce propylène fixe directement le chlore en donnant du chlorure de propylène :



Ce dernier, chauffé à 140° avec du protochlorure d'iode, donne, entre autres produits, le dérivé trichloré symétrique



Or, ce dérivé n'est autre chose que l'éther trichlorhydrique de la glycérine; on peut le saponifier directement par l'eau en présence du carbonate de potassium.

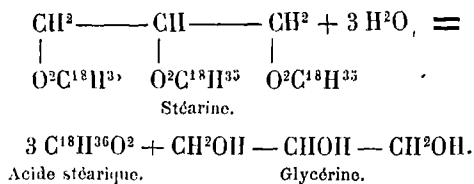
Wurtz avait, auparavant, réalisé la synthèse de la glycérine en saponifiant le produit d'addition du brome à l'alcool allylique $\text{CII}^2\text{Br}-\text{CII}\text{Br}-\text{CII}^2\text{OH}$. Ce corps, comme on le voit, n'est autre qu'un éther dibromhydrique de la glycérine; seulement, à l'époque où la réaction fut faite, l'alcool allylique n'avait été obtenu qu'en partant de la glycérine.

Enfin, on en fait facilement la synthèse en traitant, comme nous l'avons vu plus haut, l'alcool allylique par le permanganate de potassium en solution aqueuse à 1 p. 100.

ÉTAT NATUREL. — La glycérine se produit, en petite quantité, dans la fermentation alcoolique, mais elle existe surtout dans les corps gras à l'état d'éthers saturés. La glycérine a, dans ce cas, ses trois fonctions alcooliques éthérifiées par trois molécules d'acides monobasiques.

Préparation. — La glycérine est un produit de la saponification des graisses, de nature animale ou végétale.

Les graisses sont des éthers saturés de la glycérine; elles donnent à la saponification, pour une molécule de glycérine, trois molécules d'acide gras; ainsi la stéarine donne trois molécules d'acide stéarique et une molécule de glycérine :



On peut effectuer la saponification soit par une base, soit par un acide, soit enfin par la vapeur d'eau surchauffée.

Saponification par les bases. — On se servait autrefois de la chaux; les savons de calcium sont insolubles dans l'eau, la glycérine se trouvait donc dans l'eau mère baignant le savon; on pouvait la recueillir par concentration, puis la purifier par une des méthodes que nous indiquerons tout à

l'heure¹ ; les acides gras du savon calcique étaient mis en liberté par l'acide sulfurique.

Les oxydes de plomb donnent naissance, par une ébullition prolongée avec les corps gras, à des savons de plomb insolubles. Ces savons ont reçu le nom d'emplâtres. La glycérine se trouve dans la liqueur aqueuse mais, dans ces conditions, elle dissout de l'oxyde de plomb dont on la débarrasse par l'hydrogène sulfuré ; on la concentre ensuite. C'est le procédé utilisé par Scheele.

On retire parfois la glycérine des eaux mères de savon à base de soude. Les savons de soude sont solubles dans l'eau mais ils deviennent insolubles en présence de sel marin² ; le savon surnage ainsi la solution aqueuse salée qui renferme la glycérine. On peut extraire celle-ci des eaux mères.

En réalité aucun de ces procédés n'est utilisé aujourd'hui pour l'extraction de la glycérine mais on emploie les deux suivants.

Saponification avec l'acide sulfurique comme intermédiaire.

— Nous avons vu que les acides minéraux, en présence des alcools, étaient des agents précieux pour aider à l'éthérification. Inversement, les acides, en présence de l'eau, sont des agents de saponification, c'est-à-dire décomposent les éthers, en acides et en alcools. Les éthers de la glycérine n'échappent pas à cette règle générale : si on les chauffe à 150° avec une solution aqueuse d'acide sulfurique à 2 ou 3 p. 100, on les double en glycérine et acides gras. On sépare les acides gras insolubles et on se débarrasse de l'acide sulfurique par ébullition avec la baryte ou la chaux³ ; la glycérine est ensuite purifiée.

Cette opération est celle qui paraît la plus fréquemment

1. La glycérine, dans ces opérations n'est qu'un résidu de préparation ; on a pour but, dans la fabrication des bougies, d'isoler les acides gras de la glycérine à laquelle ils sont combinés parce qu'ils ont un point de fusion plus élevé que la graisse elle-même et en outre parce que les graisses, en brûlant, donnent naissance à de l'acroléine d'odeur très désagréable, ce que ne font pas les acides gras.

2. Cette opération a reçu le nom de relarguage.

3. La glycérine, si la solution acide est concentrée, se trouve à l'état d'éther sulfurique acide.

employée dans l'industrie. Elle donne, en effet, en acides gras solides, un rendement supérieur aux autres procédés. Cela tient probablement à la transformation, sous l'influence de l'acide sulfurique, d'une partie de l'acide oléique en son isomère stéréochimique, l'acide élaidique.

Saponification par la vapeur d'eau surchauffée. — La vapeur d'eau surchauffée saponifie les graisses et entraîne à la distillation les acides gras et la glycérine, celle-ci est contenue dans les eaux mères passées à la distillation; on les concentre pour l'en extraire.

Purification. — Quel que soit le procédé employé, la glycérine a besoin d'être purifiée.

Pour cela, on la neutralise¹ et on la rectifie par distillation dans le vide; la glycérine ne distille pas, en effet, sans altération à la pression ordinaire.

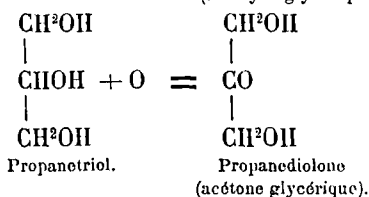
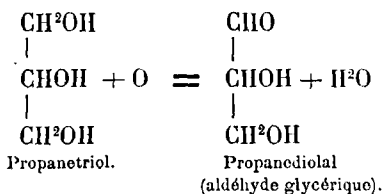
PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — La glycérine anhydre est un liquide sirupeux, inodore à froid et développant à chaud une odeur spéciale. Elle cristallise par amorçage et fond à 22°; elle bout à 290° en s'altérant; sa densité à 12° est de 1,269; elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther; elle possède une saveur sucrée et chaude et s'hydrate à l'air; la glycérine officinale contient 10 p. 100 d'eau.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — Les réactions de la glycérine nous sont indiquées par sa constitution.

Agents d'oxydation. — Les agents d'oxydation : noir de platine en présence de l'air (Grimaux), brome en présence de soude (Fischer), acide nitrique étendu donnent, dans une première phase, un mélange d'aldéhyde et de cétone, suivant que l'oxydation a porté sur une fonction alcool primaire ou alcool secondaire :

1. Il se produit toujours un peu d'acides gras solubles et odorants (acétique, butyrique et homologues) qui sont enlevés par ce traitement.

FONCTIONS MULTIPLES.



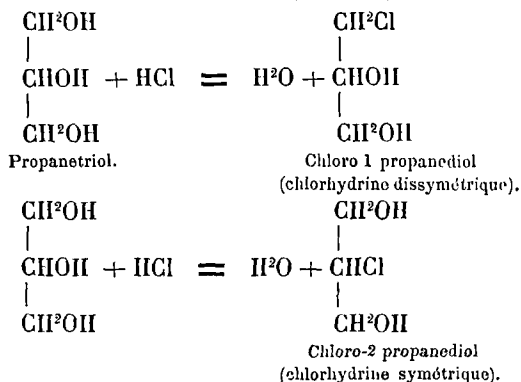
Ce mélange des deux corps, qu'on n'est pas encore parvenu à séparer, porte le nom de glycérose.

L'oxydation ultérieure donne les corps suivants :

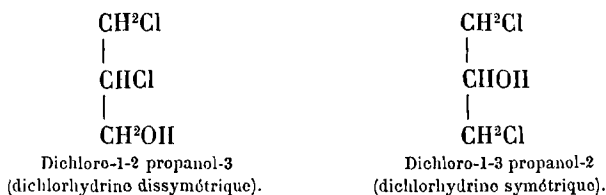


L'oxydation ne peut aller plus loin sans rompre la molécule.

Agents d'éthérification. — La glycérine, étant donnée sa constitution, peut fournir, avec une seule molécule d'acide, deux sortes de dérivés, suivant que c'est une fonction alcool primaire ou la fonction alcool secondaire qui est éthérifiée. Ainsi, l'on peut obtenir avec l'acide chlorhydrique les deux éthers mono-chlorhydriques suivants (monochlorhydrines) :

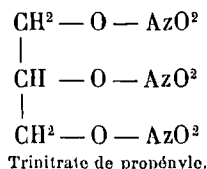


De même, l'on peut obtenir deux classes d'éthers bisubstitués, par exemple, pour les dichlorhydrines, les corps suivants :



Enfin, l'éthérification ultérieure ne conduit qu'à une seule trichlorhydrine.

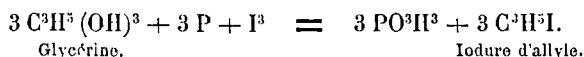
Dynamite. — Parmi ces éthers saturés, il en est un qui présente une importance industrielle considérable : c'est le corps désigné improprement sous le nom de *trinitroglycérine*. En réalité, c'est l'éther trinitrique de la glycérine :



Rien n'est plus facile que de le prouver; en effet, saponifiée par les alcalis, la trinitroglycérine régénère d'une part la glycérine, d'autre part trois molécules de nitrate alcalin.

On l'obtient par l'action, à froid, d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique sur la glycérine. Cette nitroglycérine, mélangée à un certain nombre de corps inertes, terres absorbantes, etc., constitue la dynamite.

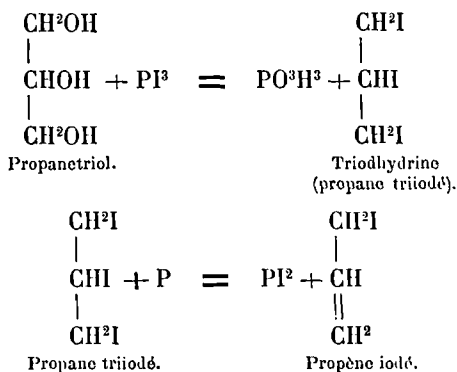
Action de l'iodure de phosphore. — L'action de l'acide iodhydrique naissant sur la glycérine est particulièrement intéressante, elle donne, en effet, naissance à de l'iodure d'allyle (Berthelot et de Lucas).



On opère avec le phosphore rouge et l'iode, la réaction une fois amorcée se continue avec une très grande énergie.

Il se forme, dans une première phase, de la triiodhydrine de la glycérine qui, en présence du phosphore et à la tempéra-

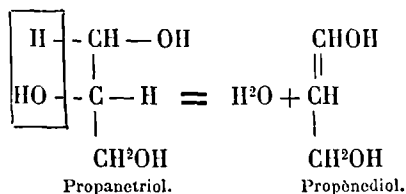
ture considérée, n'est pas stable et donne naissance à l'iodure d'allyle :



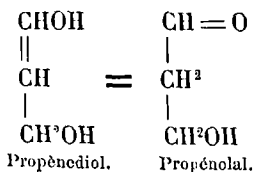
Les deux atomes d'iode étant enlevés simultanément à deux atomes de carbone voisins créent une fonction éthylénique.

Action des agents de déshydratation. — L'action des agents de déshydratation sur la glycérine est comparable à celle qu'ils exercent sur les glycols, mais elle comporte une phase de plus qui conduit à la formation d'un aldéhyde non saturé.

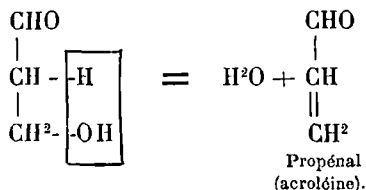
Nous avons vu que les glycols α donnent naissance à un aldéhyde; la glycérine qui, outre sa fonction glycol α est encore une fois alcool, donne d'abord naissance à la même réaction :



Il se produit, comme nous l'avons dit, aux dépens des fonctions alcooliques, une déshydratation qui donne un alcool éthylénique instable lequel se transforme en fonction aldéhydique.

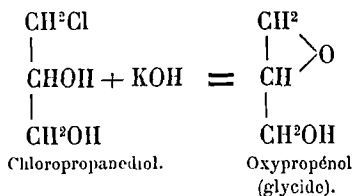


Ensuite, l'agent de déshydratation, agissant à la manière ordinaire, enlève la fonction alcoolique et l'atome d'hydrogène voisin, en donnant ainsi un aldéhyde à fonction éthylénique¹ :



La réaction s'effectue sous l'influence du bisulfate de potasse ; on chauffe dans un ballon, à feu nu, la glycérine aussi privée d'eau que possible, avec un poids déterminé de ce sel, l'acroléine passe à la distillation.

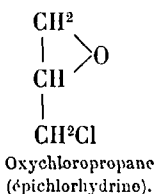
Glycide. — Ce n'est pas la seule analogie de la glycérine avec les glycols α ; les éthers monochlorhydriques de ces derniers, traités par la potasse, donnent un oxyde d'éthylène, la glycérine fait de même et donne un oxyde d'éthylène qui possède encore une fonction alcool :



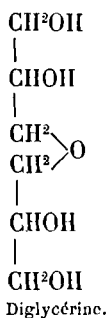
Ce corps a reçu le nom de *glycide*, il précipite comme les oxydes d'éthylène les oxydes métalliques de leurs sels, se combine aux acides et régénère deux fonctions alcooliques par action de l'eau ; en outre par sa fonction alcool, il peut s'éthérifier, ce qui n'influe en rien sur la fonction oxyde d'éthylène.

1. On n'a pas isolé cet aldéhyde transitoire ; remarquons qu'il possède un oxydyle en position β , condition propre à provoquer l'élimination d'une molécule d'eau.

L'éther chlorhydrique correspondant a reçu le nom d'*épi-chlorhydrine*.

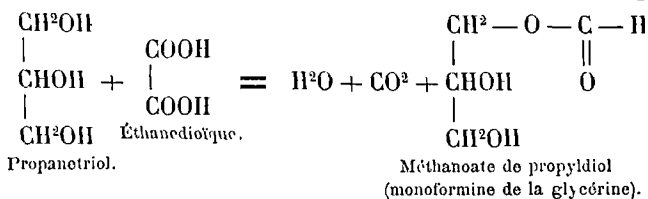


Polymères. — Les glycols se combinent, molécule à molécule, en donnant des éthers oxydes résultant de l'union de deux molécules de glycol; la glycérine fait de même, elle donne des di et des triglycérines.



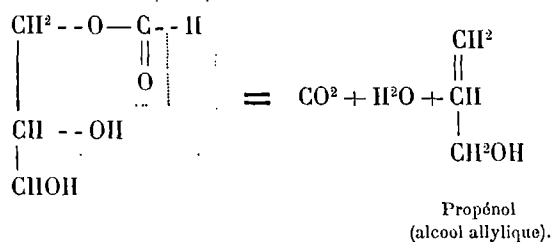
Action de l'acide oxalique. — Parmi les réactions spéciales de la glycérine, il faut citer l'action de l'acide oxalique qui donne, suivant le cas, de l'alcool allylique (propénol), ou de l'acide formique (méthanoïque). Si l'on fait réagir l'acide oxalique sur un poids égal de glycérine anhydre en ne dépassant pas 100°, on obtient de l'acide formique (Berthelot).

Si, au contraire, on fait réagir l'acide oxalique sur un excès de glycérine anhydre et à haute température, vers 185°, on obtient de l'alcool allylique. La première phase de la réaction est la même dans les deux cas; il se forme une monoformine de la glycérine, de l'eau et il se dégage de l'acide carbonique :

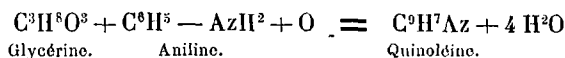


Si l'on ajoute de l'eau au produit de la réaction, ou, ce qui revient au même, si on ajoute de l'acide oxalique qui est hydraté¹ il y a saponification de l'éther formique, régénération de la glycérine et distillation de l'acide formique, de sorte que des additions successives d'acide oxalique, en font une préparation continue d'acide formique (Lorin).

Si, au contraire, une fois l'éthérification faite, on chauffe de manière à élever la température jusque vers 180°, la monofornine ne peut plus se saponifier, n'ayant pas d'eau en sa présence; elle se décompose, dégage de l'acide carbonique, fournit de l'eau et de l'alcool allylique.



La glycérine, chauffée avec de l'aniline, du nitrobenzène et de l'acide sulfurique, fournit de la quinoléine (Skraup).



Nous étudierons cette réaction en détail à propos de la quinoléine.

Passons maintenant aux alcools quadrivalents.

CORPS RENFERMANT QUATRE FONCTIONS ALCOOLIQUES

ALCOOLS QUADRIVALENTS

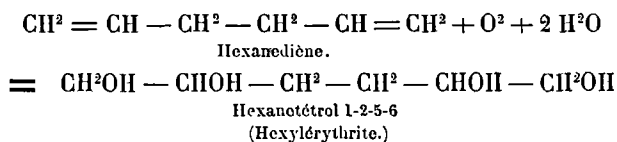
TÉTROLS

Syn. : Érythrites.

Le nombre des érythrites connues est encore très restreint, - aussi est-il difficile de faire quelques généralités; néanmoins

1. Il contient 2 H²O.

nous pouvons, soit comme modes de formation, soit comme réactions, les considérer comme des corps deux fois glycols; ainsi, le diallyle (hexanediène), traité par le permanganate de potassium, donne l'hexylérythrite.

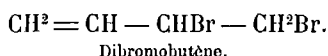


Nous allons résumer brièvement l'histoire de l'érythrite; on pourra s'appuyer sur celle-ci pour en induire les réactions des érythrites ayant les groupements alcooliques dans la même position.

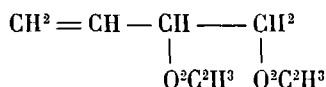


Syn. : Érythroglucine, phycite, butanotétrol 1-2-3-4.

Synthèse. — La synthèse de l'érythrite a été réalisée par M. Griner en partant du butanediène $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}^2$; ce carbure fixe Br^2 en donnant une dibromhydrine



qui, traitée par l'acétate d'argent suivant la méthode ordinaire, donne la diacétine d'un glycol à fonction éthylénique



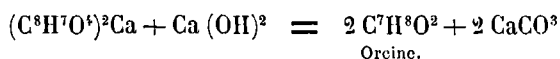
Cet éther diacétique fixe à son tour deux atomes de brome par sa fonction éthylénique et peut ensuite réagir sur l'acétate d'argent pour donner un éther tétracétique; celui-ci est identique à celui que l'on obtient par éthérisation directe de l'érythrite; saponifié il donne l'érythrite.

L'érythrite existe dans quelque algues comme le *Protococcus vulgaris*, mais elle est extraite de certains *Rocella* (*Rocella tinctoria* et *fusciformis*) dans lesquels elle est contenue à l'état d'éther orsellique, combinaison désignée sous le nom d'érythrine.

Cette érythrine, chauffée à 150° avec un lait de chaux, se dédouble en érythrite et acide orsellique.



L'acide orsellique, qui n'est pas stable dans les conditions de l'opération, se décompose en acide carbonique et en orcine.



L'érythrite et l'orcine sont solubles, on filtre la solution, on précipite l'excès de chaux par l'acide carbonique et on concentre; il se dépose d'abord de l'orcine puis un mélange d'orcine et d'érythrite. On sépare ces deux corps au moyen de l'éther qui dissout seulement l'orcine.

L'érythrite a une saveur un peu sucrée, elle est soluble dans l'eau, n'est pas fermentescible et ne réduit pas la liqueur de Fehling: elle fond à 126°. Il peut exister théoriquement autant d'érythrites que d'acides tartriques; en effet comme ce dernier acide, elle possède deux atomes de carbone asymétriques, situés entre deux groupements CH^2OH identiques; il y aura donc une érythrite droite, une érythrite gauche, une érythrite racémique et une érythrite inactive par nature (Voy. Acides tartriques).

L'acide iodhydrique la transforme à haute température en iodure de butyle secondaire $CH^3 - CH^2 - CHI - CH^3$.

Chauffée avec l'acide formique, elle donne un carbure biéthylénique $CH^2 = CH - CH = CH^2$. Cette réaction est comparable à celle que donne avec le même acide la glycérine qui fournit en effet le propénol $CH^2 = CH - CHO^2H$, deux fonctions alcool voisines ayant disparu pour faire place à une fonction carbure éthylénique.

ALCOOLS QUINTIVALENTS

PENTITES. — PENTOLS

Ces corps ne sont qu'en petit nombre, on n'en connaît en

effet que cinq qui sont : l'arabite, la xylite, l'adonite, la rhamnite et un corps synthétique, un heptanepentol :



L'arabite, la xylite et l'adonite possèdent la même formule plane :



leur isomérisie est d'ordre stéréochimique.

L'*arabite* qu'on obtient par hydrogénation de l'arabinose, au moyen de l'amalgame de sodium, en liqueur neutre, ne possède pas le pouvoir rotatoire; elle fond à 120° et ne réduit pas la liqueur de Fehling.

La *xylite* est obtenue par l'hydrogénation du xylose dans les mêmes conditions que l'arabite; elle est liquide et possède le pouvoir rotatoire.

L'*adonite* est retirée de l'*adonis vernalis*. Elle est très soluble dans l'eau, possède une saveur sucrée puis brûlante; elle fond à 102°, ne réduit pas la liqueur de Fehling et est inactive par compensation; elle correspond au *ribose* qui en est l'aldéhyde.

La *rhamnite* $\text{CH}^3 - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{OH}$ est obtenue par l'hydrogénation du rhamnose; elle fond à 121°; très soluble dans l'eau et l'alcool, elle est à peu près insoluble dans l'éther.

ALCOOLS SEXVALENTS (HEXAVALENTS)

HEXITES. — HEXOLS

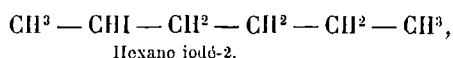
Syn. : Mannites.

Les alcools sexvalents, c'est-à-dire les corps possédant six fonctions alcooliques, connus à l'heure actuelle, sont peu nombreux; sauf la rhamnohexite qui renferme sept atomes de carbone, ils répondent à la formule brute $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^6$.

Ils sont solides, cristallisés, à saveur douceâtre ou sucrée, plus ou moins solubles dans l'eau. Ils sont très stables, ne fer-

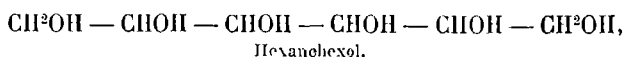
mentent pas sous l'influence de la levure de bière et ne réduisent pas la liqueur de Fehling. Ils ne se colorent pas par l'ébullition avec les alcalis en solution aqueuse, ni avec les acides étendus.

La mannite, la sorbite et la dulcite, chauffées avec de l'acide iodhydrique en solution aqueuse, donnent naissance à l'iodure d'hexyle secondaire normal :



ce qui démontre qu'elles dérivent d'un hexane normal; de plus, chauffées avec l'anhydride acétique et une trace de chlorure de zinc, elles donnent des éthers renfermant six restes de molécule acétique.

La mannite et la sorbite sont représentées par le même schéma plan; elles possèdent six fonctions alcooliques côte à côte :



et cependant ces corps ont des propriétés différentes. On est donc conduit à admettre que ce sont des isomères stéréochimiques; seule, la forme dans l'espace de leur édifice moléculaire, est différente¹.

Ces alcools sont les produits d'hydrogénation des glucoses et peuvent être obtenus par l'action de l'amalgame de sodium sur ceux-ci.

* Leur pouvoir rotatoire est beaucoup moins considérable que celui des sucres (alcools à fonction aldéhydique) correspondants. Il est exalté par l'addition d'acide borique à leur solution aqueuse.

Ces alcools mis à froid en présence d'aldéhyde benzylique et d'acide chlorhydrique concentré, donnent des acétals bien cristallisés qui peuvent servir à l'obtention ou à la séparation de ces alcools d'avec les sucres correspondants (Meunier).

1. Voy. plus loin, Sucres.



La mannite existe sous trois modifications : la mannite droite, la mannite gauche et la mannite racémique.

Ces mannites ont été reproduites par synthèse totale.

La synthèse de la mannite racémique se fait au moyen de l'acrose α qui est obtenu par condensation du produit de l'oxydation de la glycérine (glycérose) sous l'influence des bases alcalino-terreuses. Cet acrose donne naissance, par hydrogénation, à une mannite inactive par compensation, c'est la mannite racémique. La mannite gauche se forme par hydrogénation du mannose gauche, la droite au moyen du mannose droit.

La mannite naturelle est la mannite droite. Elle forme presque exclusivement une sécrétion d'un certain nombre de frênes (*Fraxinus ornus et rotundifolius*) désignée sous le nom de manne. Pour l'obtenir à l'état de pureté, on traite la manne à chaud par la moitié de son volume d'eau, en présence du noir animal; par refroidissement, la mannite cristallise à peu près pure du premier coup. C'est de la manne que Proust l'a isolée en 1806.

La mannite est du reste un corps très abondant dans la nature; la plupart des champignons, à un moment de leur existence, en renferment; la racine de céleri, la canne à sucre, certaines algues en contiennent; le vin, sous l'influence d'une cause qui n'est pas encore bien déterminée, peut en renfermer une proportion qui peut atteindre 5 grammes et plus. Enfin, certaines fermentations lui donnent naissance, entre autres la fermentation visqueuse du sucre. L'hydrogénation du glucose en fournit également une certaine quantité.

La mannite fond à 166° et se dissout dans 6,5 fois son poids d'eau à 16°; elle est soluble dans l'alcool chaud, mais insoluble dans l'éther. La solution aqueuse de mannite n'a pas le pouvoir rotatoire, mais l'addition d'acide borique la rend dextrogyre.

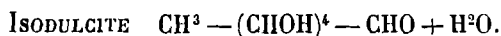
La mannite, oxydée par l'acide azotique donne le mannose (voy. Sucres) puis l'acide saccharique.

donne un éther hexacétique et il paraît plus vraisemblable que la dulcité soit un isomère stéréochimique de la mannite.

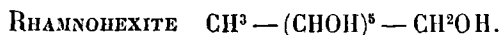
Elle constitue presque en entier la manne de Madagascar dans laquelle elle a été découverte par Laurent; elle existe encore dans le *Melampyrum nemorosum* et l'*Evonymus europæus*.

La dulcité a une saveur sucrée; elle est soluble dans 34 parties d'eau à 16°. Elle fond à 188°,5.

Oxydée, elle donne de l'acide mucique.



C'est un corps à fonction aldéhydique que nous décrirons aux sucres (voy. *Rhamnose*).



On l'obtient par réduction du rhamnohexose au moyen de l'amalgame de sodium.

Ce sont de petits prismes fusibles à 173°, facilement solubles dans le méthanol et l'éthanol.

ALCOOLS HEPTAVALENTS

HEPTOLS

On ne connaît que deux corps naturels appartenant à cette série; ce sont la perséite et la volémité mais on a préparé synthétiquement un certain nombre d'alcools rentrant dans cette classe.

MANNOHEPTITE



Syn. : Perséite.

Elle existe dans les feuilles, les semences et les fruits de l'avocatier (*Laurus persea*).

On l'obtient synthétiquement en réduisant par l'amalgame de sodium la lactone de l'acide mannoheptonique.

Elle fond à 180°; elle est soluble dans environ 15 fois son poids d'eau à 15°, la solution aqueuse est inactive mais prend le pouvoir rotatoire sous l'influence du borax. Elle ne fermente

pas sous l'influence de la levure de bière, et ne réduit pas la liqueur de Fehling.

VOLÉMITE C⁷H¹⁴O⁷

Cet alcool heptavalent a été découvert par M. E. Bourquelot dans divers champignons appartenant au genre *Lactarius*. Sa formule a été établie par M. E. Fischer qui l'a transformée en volémose par oxydation sous l'influence du brome et du carbonate de soude, ou au moyen de l'acide azotique.

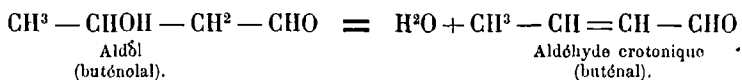
Pour préparer la volémité, on épuise à chaud le *Lactarius volemus* au moyen de l'alcool à 85°. La liqueur alcoolique est, après filtration, évaporée en consistance de sirop clair qu'on reprend par l'alcool à 95° bouillant. La solution cristallise au bout de quelques jours. Les cristaux sont purifiés par cristallisation dans l'alcool à 80°.

La volémité fond à 151°-153°. Elle est soluble dans 4 fois et demi son poids d'eau à 14°, et seulement dans 280 parties d'alcool à 90°. Elle est dextrogyre, et son pouvoir rotatoire est augmenté par addition de borate de soude. Oxydée la volémité donne le volémose, qui fournit une osazone cristallisée fusible en se décomposant vers 196°.

On connaît encore un alcool octovalent, la manno-octite qui est obtenue synthétiquement; elle fond à 258°.

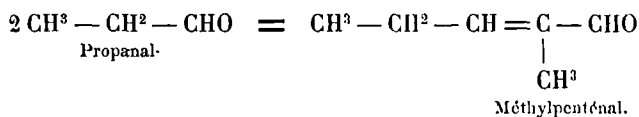
CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION ALDÉHYDE
ET UNE FONCTION CARBURE NON SATURÉ

Les aldéhydes à fonction éthylénique se forment par la déshydratation des aldéhydes à fonction alcool; ainsi, le buténol-3-al donne le buténal.

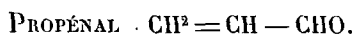


Ces aldéhydes-alcools se forment facilement par aldolisa-

tion (voy. *Aldols*). Du reste, il suffit de chauffer un aldéhyde avec une solution aqueuse d'acétate de soude, pour que, simultanément, l'aldolisation et la déshydratation se fassent. Le propanal donne ainsi le méthyl-2-penténal-2 :

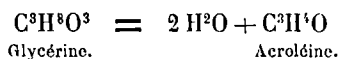


Les aldéhydes à fonction éthylénique, mis en présence de l'aniline et de l'acide sulfurique, donnent naissance à des homologues de la quinaldine (voy. ce mot).

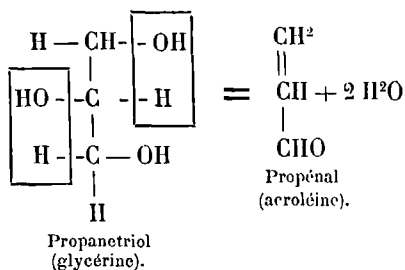


Syn. : Acroléine, aldéhyde allylique.

Cet aldéhyde se forme chaque fois que l'on chauffe un corps gras en l'absence de l'eau. On le prépare en chauffant la glycérine avec un agent de déshydratation; celui que l'on choisit est le sulfate acide de potassium; la réaction est la suivante :

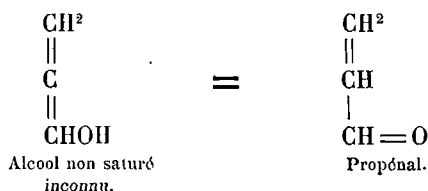


Voici le schéma de la réaction :



On voit que l'alcool non saturé formé subit une transposition

moléculaire et que, suivant les règles que nous avons énoncées, la fonction alcool se transforme en fonction aldéhyde.



L'acroléine possède une odeur forte provoquant les larmes; elle bout à 52°,4, se dissout dans 2 à 3 parties d'eau et se polymérise spontanément avec une grande rapidité; elle fixe facilement deux atomes d'élément halogène ou une molécule d'hydracide. Elle possède les propriétés réductrices des aldéhydes.



Syn. : Aldéhyde crotonique.

On le prépare par la condensation de l'éthanal (aldéhyde éthylique); il bout à 104°-105°; sa densité est de 1,033 à 0°. Il possède les réactions des deux fonctions qu'il renferme. Ce corps doit pouvoir se présenter sous deux formes stéréoisomériques.

CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION ALDÉHYDE ET UNE FONCTION CARBURE ACÉTYLÉNIQUE

On ne connaît pas, jusqu'ici, de corps présentant ces deux fonctions.

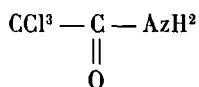
CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION ALDÉHYDE OU CÉTONE ET DES FONCTIONS ALCOOL

Les corps qui rentrent dans cette division sont très importants, car ils renferment le groupe des *sucres*.

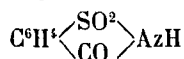
On désigne sous le nom de *sucres*, des substances présentant une saveur douce, dite *saveur sucrée*, et contenant dans leur molécule plusieurs fonctions alcooliques.

Cette seconde partie de la définition est nécessaire, car, sans

elle, on serait conduit à faire rentrer dans la classe des sucres les corps les plus divers; c'est ainsi que la trichloroacétamide :



a une saveur sucrée égale à celle du sucre de lait (lactose); de même, la sulfimide benzoïque :



que l'on a désignée sous le nom de *saccharine*, possède un pouvoir édulcorant extrêmement intense.

Cependant, la définition des sucres ainsi formulée n'est pas précise, car, les glucoses, les lévuloses eux-mêmes, possèdent bien la saveur sucrée et plusieurs fonctions alcooliques, mais ils ont en plus d'autres fonctions; c'est ainsi que le glucose possède une fonction aldéhydique, que le lévulose possède une fonction cétonique; de même, les saccharoses, qui renferment le sucre proprement dit, doivent être considérés comme ayant une fonction acétal. Quoi qu'il en soit, nous désignerons sous le nom de sucres, des corps à saveur sucrée, renfermant plusieurs fonctions alcool.

DIVISION DES SUCRES

Parmi les sucres ainsi définis, il convient de faire plusieurs classes :

1° *Sucres ne possédant que des fonctions alcooliques.* On range dans cette classe les glycols, les glycérines, les érythrites, les pentites, les hexites, etc.; nous en avons fait l'étude.

2° *Sucres possédant une fonction aldéhyde ou cétone;* cette classe contient le glucose, le mannose, le gulose, le lévulose, le galactose, l'arabinose, le xylose, le rhamnose, etc.

3° *Sucres résultant de la soudure, avec élimination d'eau, de deux ou de plusieurs molécules de sucres à fonction aldéhydique ou cétonique.* Les molécules qui s'unissent ainsi peuvent être identiques ou dissemblables. Parmi ces sucres, citons le saccharose, résultant de l'union d'une molécule de glucose et d'une molécule de lévulose, le lactose, provenant de l'union d'une

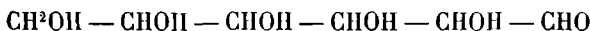
molécule de glucose et d'une molécule de galactose, le maltose produit par l'union de deux molécules de glucose, enfin le raffinose formé de glucose, de lévulose et de galactose.

4° *Les sucres en chaîne fermée.* Ce groupe contient les inosites et la quercite qui dérivent d'un noyau benzénique hexahydrogéné.

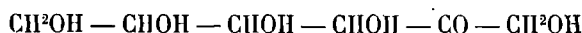
Donnons d'abord quelques définitions et quelques réactions du groupe des glucoses¹.

Définitions. — Les glucoses à côté de plusieurs fonctions alcooliques possèdent tantôt une fonction aldéhyde, tantôt une fonction cétone. S'ils ont une fonction aldéhydique, on les désigne sous le nom d'*aldoses*, s'ils ont une fonction cétonique, on les désigne sous le nom de *cétoses*.

Ainsi le corps :



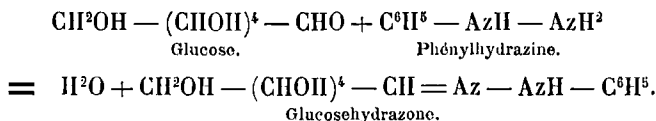
est une aldose ; le composé :



est une cétose.

Réactions des aldoses et des cétoses. — 1° *Action de la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux.* — Les aldoses, grâce à la fonction aldéhydique qu'ils possèdent, ramènent au rouge la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux ; les cétoses ne jouissent pas de cette propriété (Villiers et Fayolle).

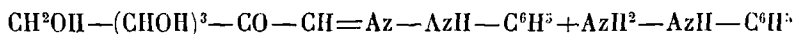
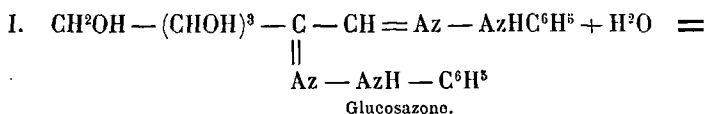
2° *Action de la phénylhydrazine à froid.* — Les aldoses et les cétoses se combinent à froid avec une molécule de phénylhydrazine, à la manière des aldéhydes ou des cétones, pour donner une hydrazone généralement soluble dans l'eau :



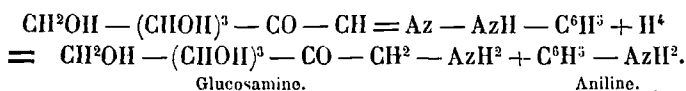
Le mannose donne, par exception, une hydrazone très peu soluble (E. Fischer).

¹ On désigne sous le nom de glucoses les sucres renfermant cinq fonctions alcool et une fonction aldéhyde ou cétone.

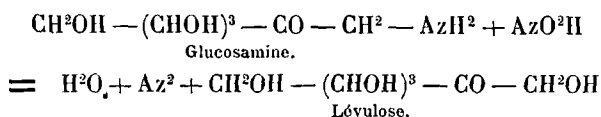
y a, par hydratation, régénération et enlèvement d'une molécule de phénylhydrazine. Ainsi, la glucosazone donne une hydrazone à fonction cétonique :



II. Dans la deuxième phase, il y a hydrogénation; la fonction cétonique n'est pas transformée en fonction alcool, mais l'hydrazone est scindée en aniline, qui se sépare, et en une fonction amine qui reste attachée au sucre, créant ainsi une fonction *osamine*



5° *Diazotation des osamines.* — Les osamines, traitées par l'acide azoteux, échangent, à la façon ordinaire, leur fonction amine pour une fonction alcool :

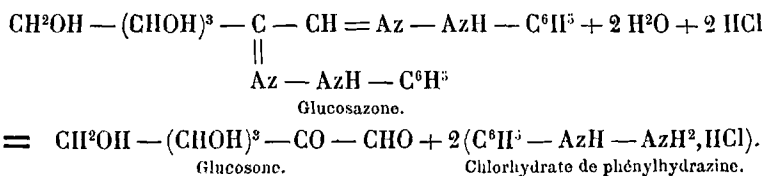


En partant de la glucosamine, on arrive ainsi au lévulose.

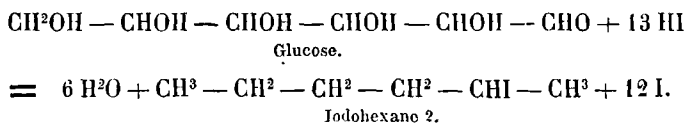
6° *Action de l'acide chlorhydrique sur les osazones.* — Les osazones, traitées à la température de 40° par l'acide chlorhydrique concentré, régénèrent, par hydratation, deux molécules de phénylhydrazine et donnent naissance à des corps désignés sous le nom d'*osones*.

Celles-ci renferment une fonction aldéhyde et une fonction cétone côte à côte.

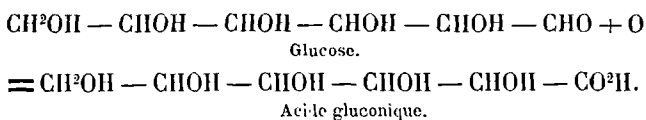
La glucosazone donne la glucosone :



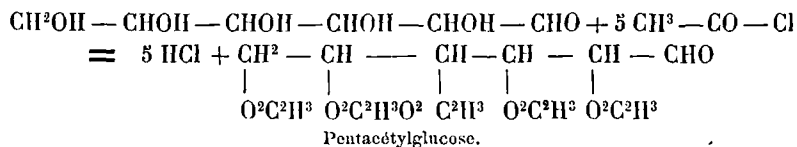
nous montre que le glucose possède une chaîne normale; nous pouvons démontrer ce fait en chauffant à 250° le glucose avec de l'acide iodhydrique en solution aqueuse saturée, nous obtenons en effet de l'iodure d'hexyle secondaire normal, corps que l'on peut préparer par une autre voie et dont on connaît la constitution



2° *Le glucose possède une fonction aldéhydrique.* — La fonction aldéhydrique est mise en évidence : 1° par la propriété que possède le glucose de recolorer la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux, réaction spécifique des aldéhydes, 2° par ses propriétés réductrices; il réduit, en effet, la liqueur cupropotassique et un grand nombre d'oxydes métalliques en liqueur alcaline; enfin, et c'est là la meilleure preuve de sa fonction aldéhydrique, il fournit, par l'action des oxydants, et en particulier du brome en liqueur alcaline, un acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone : l'acide gluconique; or, seuls les aldéhydes ont la propriété de donner par oxydation un acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone.



3° *Le glucose possède cinq fonctions alcooliques.* — En effet, lorsqu'on le traite par le chlorure d'acétyle en présence d'une petite quantité de chlorure de zinc, il fournit un dérivé pentacétylé¹.



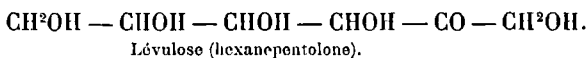
Ces données établissent nettement la constitution du glu-

1. Il peut se former en réalité trois dérivés pentacétylés, dont l'isomérisie est d'ordre stéréochimique (Tanret).

cose. Or, si l'on opère avec le mannose, le gulose ou le galactose, on arrive aux mêmes résultats.

Les réactions sont de tous points comparables; l'iodure d'hexyle est identique dans les quatre cas, mais les acides monobasiques et les dérivés pentacétylés sont différents. On arrive donc à cette conclusion, que l'isomérisie de ces composés qui ont le même schéma plan, est d'ordre stéréochimique et dépend, en un mot, de la forme de l'édifice chimique dans l'espace.

CONSTITUTION DU LÉVULOSE. — Établissons maintenant la formule de constitution du lévulose, et comme tout à l'heure, pour simplifier l'exposé, supposons le problème résolu. Représentons la formule du lévulose par le schéma suivant :



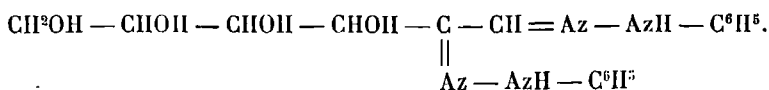
1° *Le lévulose possède une chaîne normale.* — En effet, traité par l'acide iodhydrique, il donne le même iodure d'hexyle normal secondaire, que le glucose, le mannose, le gulose et le galactose.



2° *Le lévulose possède cinq fonctions alcooliques.* — En effet, le chlorure d'acétyle, en présence du chlorure de zinc, donne un dérivé pentacétylé.

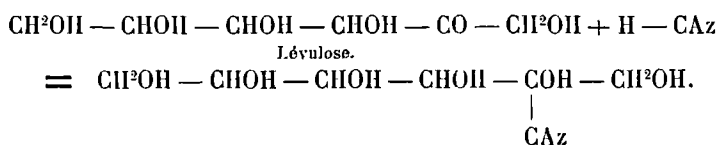
3° *Le lévulose possède une fonction cétonique.* — Le lévulose est une cétose; quoiqu'il réduise en liqueur alcaline un certain nombre d'oxydes métalliques (liqueur de Fehling), il ne recolorise pas la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux et surtout il ne donne ni acide monobasique ni acide bibasique correspondant, c'est-à-dire renfermant six atomes de carbone; l'oxydation provoque la rupture de la chaîne carbonée comme cela a lieu avec les cétones.

4° *La fonction cétonique est en position 2.* — On établit cette position surtout au moyen des osazones. Le glucose donne avec un excès de phénylhydrazine en liqueur acétique la glucosazone :

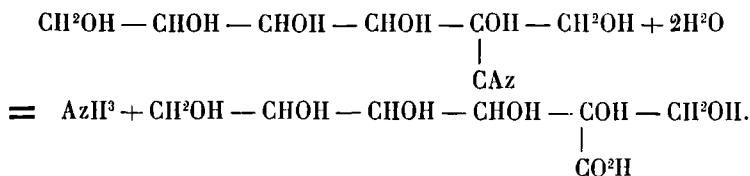


Or, l'osazone que l'on obtient en partant du lévulose est identique à celle que fournit le glucose; la fonction aldéhydique étant forcément terminale et l'action oxydante de la phénylhydrazine se portant toujours sur le carbone voisin, cela établit d'une façon absolue que la fonction cétonique est voisine du carbone terminal.

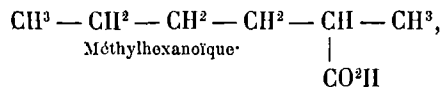
On met encore en évidence la place de la fonction cétonique du lévulose en le combinant à l'acide cyanhydrique; il donne, dans ces conditions, un nitrile alcool à la façon des cétones et des aldéhydes :



Ce nitrile, saponifié, donne l'acide correspondant.



Enfin cet acide, chauffé à 180° avec l'acide iodhydrique, en solution aqueuse saturée, donne un acide méthylhexanoïque de constitution connue :



ce qui indique la présence d'une fonction cétonique dans le corps primitif et la place de cette fonction dans la molécule.

Chacun des glucoses dont nous venons d'établir la formule, possédant plusieurs atomes de carbone asymétriques, peut présenter au point de vue optique trois formes : droite, gauche, racémique.

1. Rappelons que toutes les propriétés chimiques des isomères optiques, saveur, solubilité, point de fusion, etc., sont les mêmes; seule, l'action sur la lumière polarisée les différencie; le racémique a des propriétés physiques différentes.

SYNTHÈSE DES SUCRES

Tels sont les procédés employés pour établir la formule plane des sucres; voyons maintenant leur production synthétique. Notons auparavant que les synthèses totales donneront naissance à un racémique, la réaction formant simultanément autant du dérivé droit que du dérivé gauche. Les synthèses partielles, au contraire, faites en partant d'un composé possédant le pouvoir rotatoire, donneront ou pourront donner naissance à des corps actifs sur la lumière polarisée, mais dont le pouvoir rotatoire aura été modifié par l'addition de nouveaux groupements.

Synthèses totales. — *Synthèses du lévulose racémique (inactif par compensation)* :

On a réalisé la synthèse du lévulose en partant :

1° *Du méthanal* (aldéhyde formique).

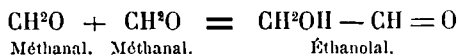
2° *De l'aldéhyde glycérique* ou plutôt du produit d'oxydation de la glycérine.

3° *Du bromure d'acroléine.*

1° *Formation du lévulose par condensation du méthanal.*

L'aldéhyde méthylique, mis en présence d'un grand nombre d'oxydes métalliques : eau de chaux, magnésie, litharge, se condense et donne naissance à un mélange complexe¹, d'où l'on peut isoler, au moyen de la phénylhydrazine, un sucre inactif, désigné sous le nom d'acrose α et qui est peut-être le lévulose inactif².

Cet acrose se forme par aldolisation; la première phase donnerait naissance à l'aldéhyde glyoxylique (éthanolal) :



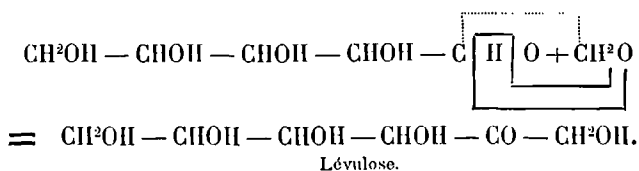
1. Il se produit en même temps d'autres sucres de constitution inconnue et qu'on a désignés sous le nom de *formose* et de *méthose*.

2. Comme ces sucres sont isolés à l'état d'osazone et que le glucose, le mannose et le lévulose donnent la même osazone, l'on ne sait lequel de ces trois sucres se forme dans ces diverses condensations. Il est possible que le méthanal et le dibromure d'acroléine donnent par condensation du glucose et que la glycérose, au contraire, forme du lévulose.

puis, cet aldéhyde, se condensant avec trois molécules de méthanal, conduirait à un pentose :



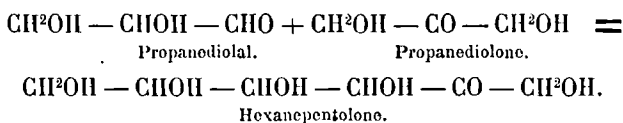
Celui-ci, à son tour, donnerait avec le méthanal une condensation de sens inverse, la fonction alcoolique serait rejetée à l'extrémité de la chaîne, en même temps qu'il se formerait une fonction cétonique, l'atome d'hydrogène de l'aldose se fixant sur le méthanal, en donnant une fonction alcool primaire :



Nous avons supposé ici qu'il se formait du lévulose, mais il est possible qu'il se forme du glucose, car les osazones du glucose et du lévulose sont identiques, et le sucre est isolé à l'état d'osazone qui ne permet que le retour direct au lévulose.

2° *Formation du lévulose (fructose) inactif en partant de la glycérose.* — L'oxydation de la glycérine¹ donne simultanément naissance à l'aldéhyde glycérique $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHO}$ (propanediolal) et à la dioxycétone $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CO}-\text{CH}^2\text{OH}$ (propanediolone).

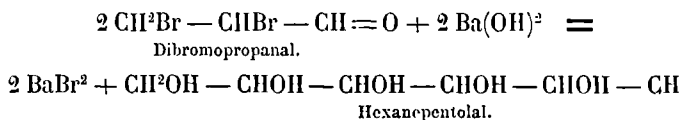
Ce mélange se condense sous l'influence des alcalis et donne naissance, par aldolisation, à du lévulose.



3° *Formation du lévulose à partir du bromure d'acroléine.* — Le dibromure d'acroléine, traité par l'eau de baryte, donne naissance par régénération du sucre séparé à l'état d'osazone au fructose inactif (lévulose); les rendements en fructose sont

1. L'oxydation se fait le mieux sous l'influence du brome en présence de carbonate de sodium; la condensation donne naissance en même temps à un sucre isomère désigné sous le nom d'*acrose* β et de constitution inconnue.

meilleurs qu'en partant de la glycérose. Il est vraisemblable qu'il se forme dans la condensation, non pas du fructose, mais du glucose.



Voilà comment on arrive synthétiquement à préparer le fructose; mais on n'obtient ainsi, comme nous l'avons déjà dit, que des composés racémiques; dans quelles conditions faut-il se placer pour leur donner le pouvoir rotatoire, c'est-à-dire les dédoubler?

Dédoublement des sucres synthétiques racémiques en leurs composants actifs. — Nous prendrons comme exemple le lévulose inactif (fructose), mais les procédés utilisés pour le dédoubler en isomères actifs, lévulose gauche et lévulose droit, sont généraux et applicables à n'importe quel sucre.

1° *Dédoublement au moyen des micro-organismes.* — Certains sucres sont susceptibles de fermenter sous l'influence de divers champignons, en particulier des levures¹.

Si l'on met une levure en présence d'un sucre racémique et des éléments nutritifs nécessaires à sa vie, elle choisira dans le racémique la partie qu'elle est habituée jusque-là à consommer et ne touchera pas, au moins dans les premiers temps, au sucre qu'elle n'aura pas rencontré dans la nature. Ainsi, en mettant en présence de fructose synthétique et par conséquent racémique la levure de bière, celle-ci choisira et absorbera le fructose gauche qu'elle trouvait dans les fruits et laissera le fructose droit. En faisant cette expérience, on trouvera donc que le pouvoir rotatoire qui était nul au début devient de plus en plus dextrogyre. En arrêtant la fermentation à un moment convenablement choisi, on pourra isoler du lévulose droit².

On voit que cette méthode conduit à sacrifier l'un des deux

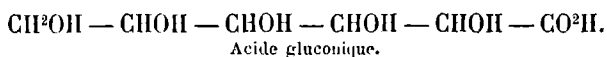
1. Ce n'est pas là une règle générale, beaucoup de sucres ne fermentent pas.

2. On voit que ce nom de lévulose qui rappelle une des propriétés du sucre, le pouvoir rotatoire gauche, est mal choisi puisqu'il existe également un lévulose inactif et un droit.

isomères. Le procédé suivant, qui n'est pas applicable aux cétoles, permet d'isoler au contraire les deux sucres; mais il est long et exige d'abord la formation des acides correspondants.

2° *Obtention des isomères actifs des sucres par le dédoublement des sels alcaloïdiques des acides correspondants.*

Un aldose synthétique, par conséquent racémique, donne, par oxydation ménagée, l'acide monobasique correspondant; ainsi, le glucose racémique donne l'acide gluconique racémique.



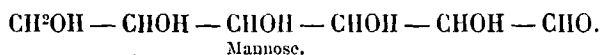
Or, ces acides se combinent aux bases actives pour donner des sels possédant l'hémiédrie non superposable, propriété qui est d'après Pasteur corrélatrice de leur action sur la lumière polarisée. Si l'on combine l'acide gluconique à la strychnine, on peut, à la loupe, isoler du dépôt cristallin, un cristal possédant par exemple une facette hémiédrique droite. Ce cristal servira de germe pour amorcer le sel dissous de nouveau dans un liquide et les cristaux qui se déposeront d'abord seront du même type que lui. En choisissant convenablement le moment, on pourra isoler ces cristaux à l'état de pureté, puis se déposeront les cristaux possédant l'hémiédrie gauche. Ces deux sels ainsi isolés seront traités par un procédé approprié et donneront, à l'état de pureté, l'acide droit et l'acide gauche. Du reste, les isomères droit et gauche combinés à une même base active fournissent des sels dont la solubilité est différente, ce qui permet de les séparer directement.

Après avoir isolé ces acides à l'état de pureté on les transformera en lactone en les chauffant à 100°, on les hydrogénera et l'on obtiendra les glucoses à pouvoir rotatoire droit et gauche. On peut opérer de même avec toutes les aldoses.

Dans quelques cas très rares jusqu'ici, on a pu séparer par cristallisation directe les deux inverses optiques; ainsi les deux lactones gluconiques peuvent être séparées par la cristallisation directe du racémique (Fischer et Curtiss). Le premier fait de cet ordre a été signalé à propos des asparagines par Piatti.

Isomérisation des sucres.

PASSAGE DU LÉVULOSE (FRUCTOSE) AU MANNOSE ET AU GLUCOSE. — Si l'on hydrogène le fructose inactif, il donne une hexite; cette hexite n'est autre que la mannite inactive (acrite α). Cette mannite inactive, traitée par le brome et le carbonate de sodium, donne le mannose,

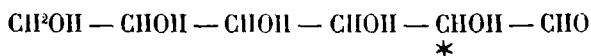


qui se transforme en acide mannonique par oxydation ultérieure.

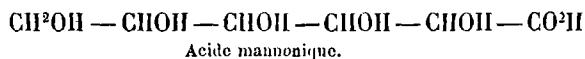
Cet acide mannonique est dédoublable au moyen des sels de strychnine ou de morphine en acides droit et gauche.

L'acide droit, ou plutôt sa lactone, hydrogénée en liqueur acide, donne le mannose droit et l'acide gauche donne le mannose gauche.

Ces mannoses donnent la même osazone que les glucoses ou les fructoses correspondants; l'isomérisation d'ordre purement stéréochimique, qui existe entre le glucose et le mannose, ne porte donc que sur les deux premiers atomes de carbone, et comme le groupement aldéhydique possède un plan de symétrie il s'ensuit que l'isomérisation est due aux diverses positions de la fonction alcoolique du deuxième atome de carbone que nous avons marqué d'un astérisque :



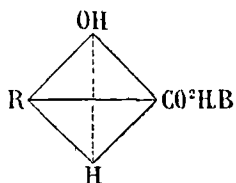
Si l'on oxyde le mannose, on obtient l'acide mannonique :



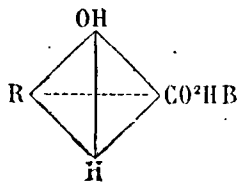
Cet acide ne diffère de l'acide gluconique que par la position de la fonction alcoolique fixée sur le second atome de carbone. Si l'on immobilise la fonction acide au moyen d'une base tertiaire, de façon qu'elle ne puisse donner d'amide, et que l'on chauffe à une température suffisamment élevée, on conçoit que l'action de la chaleur puisse modifier la chaîne, en permettant de nouvelles positions d'équilibre qui seront stables à froid¹;

1. Ce mode d'isomérisation a d'abord été appliqué par PASTEUR aux acides tartriques.

l'effet produit est représenté par les deux figures suivantes.



Arête R—CO²H.B en avant.



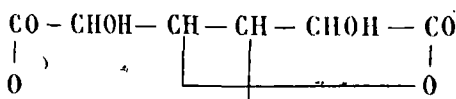
Arête R—CO²H.B en arrière.

Une partie de la molécule restant fixe, le carbone auquel est fixé la fonction alcoolique subit une rotation de 180° dans le sens de la chaîne, de sorte que l'arête OH,H qui était en arrière, passe en avant.

L'acide mannonique se transforme, dans ces conditions, en acide gluconique; inversement, l'acide gluconique se transforme en acide mannonique, de sorte que, en parlant de l'un ou de l'autre, on obtient avec la quinoléine un mélange de mannonate et de gluconate de quinoléine. Après séparation de ces deux sels, mise en liberté des acides, formation des lactones et hydrogénation, on obtiendra les aldoses correspondants : mannose et glucose.

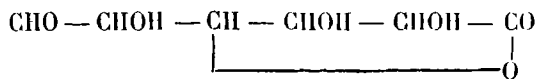
L'expérience a montré que cette réaction, absolument générale, ne modifie, au point de vue stéréochimique, que le carbone alcoolique touchant à la fonction acide.

Isomérisation par le passage à l'état d'acide bibasique. — Si l'on transforme par oxydation un aldose en acide bibasique et qu'on fasse la dilactone de cet acide :



on conçoit facilement, qu'en réduisant cette dilactone par l'amalgame de sodium, on puisse la ramener à l'état d'aldose.

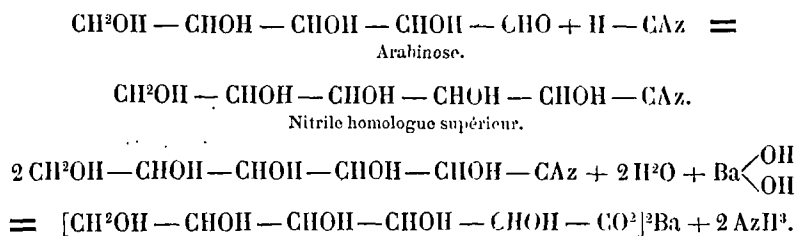
Normalement, il peut se produire d'abord un corps une fois aldéhyde et une fois lactone :



On voit que les deux chaînes bien que formées des mêmes éléments ne sont pas superposables.

Passage d'un sucre à son homologue supérieur. — Lorsqu'on traite un aldéhyde par l'acide cyanhydrique, il y a fixation d'une molécule de ce dernier et formation d'un corps à la fois alcool et nitrile. Cette réaction est applicable aux aldoses¹ (Kiliani).

La fixation de la molécule cyanhydrique se fait facilement : on laisse en contact, à froid, une solution contenant 20 à 50 p. 100 du sucre, avec la quantité théorique (ou un peu plus) d'acide cyanhydrique, jusqu'à ce que l'odeur de ce dernier ait disparu, ce qui exige un temps variable de 1 à 15 jours. Ce nitrile, saponifié par l'eau de baryte, donne le sel de baryum d'un acide correspondant au sucre homologue supérieur de celui qui a servi de point de départ :



Le plus souvent, les acides qui se forment ainsi sont constitués par le mélange des deux formes stéréochimiques correspondantes, mais parfois il n'y a qu'un seul isomère².

Théoriquement, il doit se former deux isomères; la fonction aldéhyde, en se transformant en fonction alcool, introduit dans la molécule un nouvel atome de carbone dissymétrique, et comme il ne paraît pas y avoir de raison pour que l'oxyhydre se

1. Elle s'applique aussi aux cétoles, mais donne des dérivés à chaîne bifurquée.

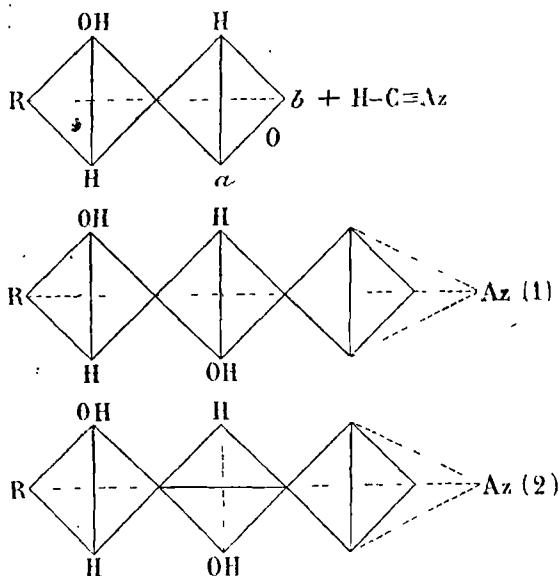
Par exemple : $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{COH} - \text{CH}^2\text{OH}$



Nitrile obtenu avec le lévulose.

2. C'est un fait expérimental.

place d'une façon plutôt que d'une autre, les deux isomères devraient se former en quantités égales.



Ces deux isomères résultent de ce que l'atome d'oxygène placé de *a* en *b*, n'a pas de raison de créer plutôt l'oxhydrile en *a* qu'en *b*. S'il le crée en *a* on a l'isomère (1), s'il le crée en *b* on a l'isomère (2). En réalité, comme nous l'avons dit, il ne se forme parfois qu'un seul isomère; c'est ainsi que le mannose ne donne qu'un seul dérivé, le nitrile mannoheptonique, tandis que le glucose donne ainsi les deux nitriles prévus par la théorie et que l'on a désignés sous le nom de nitrile α glucoheptonique et de nitrile β glucoheptonique.

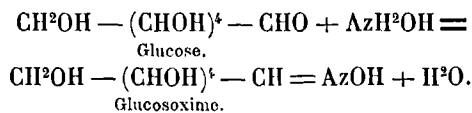
Ces nitriles, hydratés, donnent des acides; ceux-ci, séparés par cristallisation d'un de leurs sels et mis en liberté, puis chauffés pour permettre leur transformation en lactone et enfin hydrogénés par l'amalgame de sodium en liqueur acide, fournissent les sucres correspondants.

L'arabinose donne ainsi le mannose et le glucose.

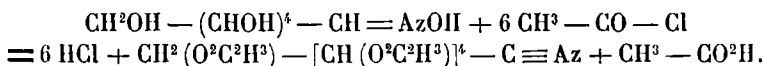
Le xylose donne l'idose et le gulose.

Passage d'une aldose à son homologue inférieur. — Lorsqu'on traite les aldéhydes par l'hydroxylamine, on obtient

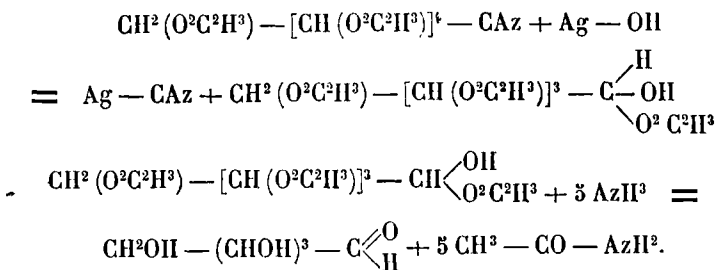
une aldoxime; les sucres à fonction aldéhydrique se comportent de même. Le glucose donne ainsi la glucosoxime:



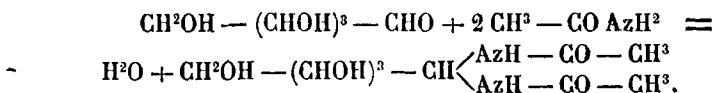
Les aldoximes, traitées par l'anhydride acétique ou le chlorure d'acétyle, donnent naissance au nitrile correspondant à l'oxime; les oximes des sucres se comportent de même; mais, comme le sucre possède des fonctions alcooliques, celles-ci réagissent sur l'anhydride ou le chlorure d'acide mis en présence et l'on obtient des éthers acétiques; ainsi, la glucosoxime donne l'éther pentacétique du glucosonitrile :



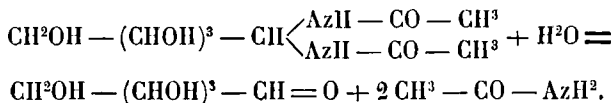
Jusqu'ici, la réaction est toute normale, mais ce qu'il y a d'imprévu, c'est que l'azotate d'argent, en liqueur ammoniacale, enlève de l'acide cyanhydrique à la molécule, en donnant du cyanure d'argent en même temps qu'il saponifie les cinq fonctions éther acétique. Les restes des molécules acides passent à l'état d'acétamide (éthanamide);



Ce n'est pas tout, l'aldose formée réagit sur deux molécules d'acétamide à la façon des aldéhydes ordinaires et donne une diamide.



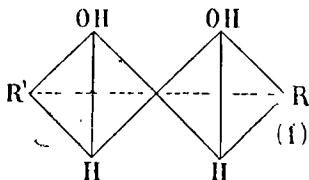
Il faut maintenant régénérer la fonction aldéhydique. Pour cela, il suffit de traiter par l'acide chlorhydrique aqueux qui se comporte comme agent d'hydratation, régénère la fonction aldéhyde et deux molécules d'acétamide :



on obtient ainsi l'*arabino*se en partant du *glucose*.

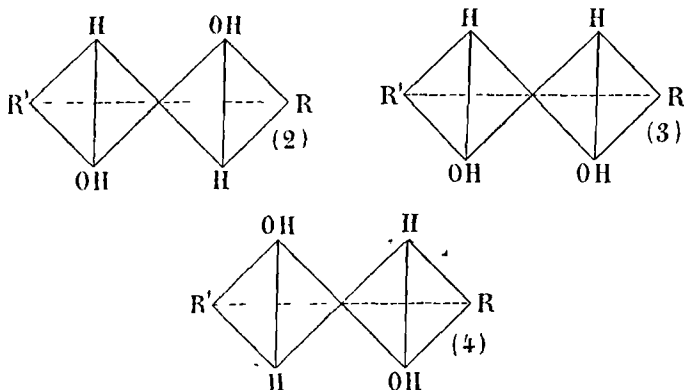
Constitution stéréochimique des sucres. — Nous avons vu qu'il suffit qu'une molécule contienne un atome de carbone asymétrique, pour que cette molécule puisse agir sur la lumière polarisée. Nous avons vu, de plus, qu'un corps présentant une telle constitution avait un isomère possédant un pouvoir rotatoire égal et de sens inverse et enfin, que la réunion de ces deux molécules donnait un racémique, mélange ou plutôt combinaison d'une molécule du corps droit et d'une molécule du corps gauche. Nous savons encore que la synthèse totale conduit toujours à un racémique.

On peut se demander ce qu'il advient lorsqu'un corps possède deux carbones asymétriques et interroger, *a priori*, la formule tétraédrique que nous allons considérer comme démontrée. Prenons un corps renfermant n atomes de carbone et possédant, côte à côte, deux fonctions alcooliques. Nous supposons de plus, pour prendre le cas le plus compliqué, que les deux restes R et R' unis à ces deux fonctions alcool secondaire ne sont pas identiques. Ce corps pourrait être représenté par le schéma suivant :

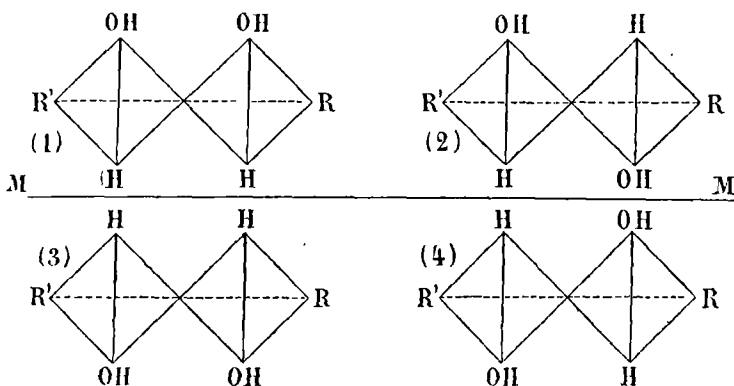


La ligne pointillée figure les deux arêtes du tétraèdre, que l'on peut supposer dans le prolongement l'une de l'autre, et, par conséquent, dans le plan du tableau, ou, au contraire, fai-

sant un angle quelconque; les arêtes H,OH sont en avant du plan du tableau. Nous pouvons concevoir les formes suivantes, isomères stéréochimiques de ce schéma :



On obtient ainsi quatre schémas non superposables¹; mettons-les en regard deux à deux :



Nous trouvons qu'ils sont, deux à deux, l'image l'un de l'autre dans un miroir que nous avons représenté ici par sa trace M M.

1 et 3, 2 et 4 sont, d'après ce que nous savons, des inverses optiques. Ils auront mêmes propriétés, à part le sens du pouvoir rotatoire et l'hémiédrisme cristalline qui peut en résulter.

Mais les schémas 1 et 2, quoique représentant deux corps

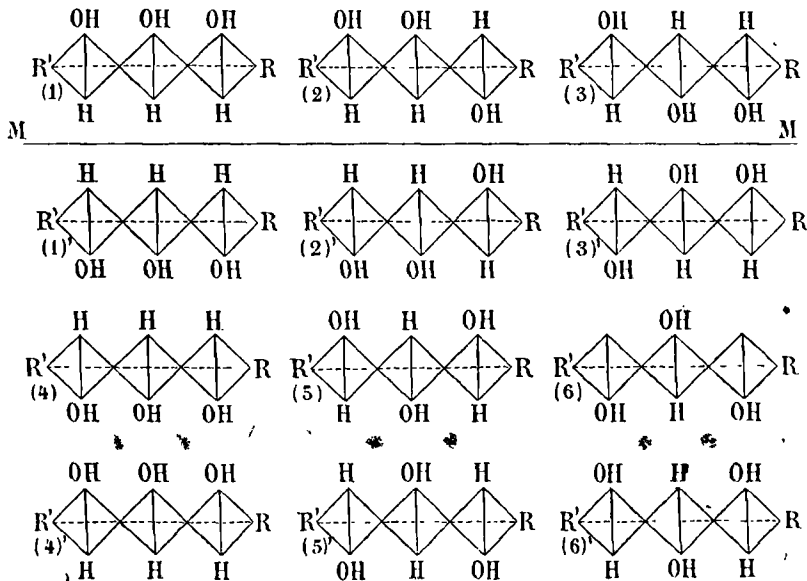
1. Nous voyons que ces quatre schémas conduisent à une seule et même formule plane R'-CHOH-CHOH-R.

possédant les mêmes fonctions rangées dans le même ordre et ayant même formule plane ne sont pas identiques, ils ont des schémas qui ne sont pas superposables; il y aura entre eux une isomérisie stéréochimique qui n'aura rien à voir avec le pouvoir rotatoire ni les autres propriétés, c'est-à-dire qu'ils pourront avoir des solubilités, des saveurs, des points de fusion, des pouvoirs rotatoires essentiellement différents :

De là deux sortes d'isomérisie : l'isomérisie entre le 1 et 3, le 2 et le 4 qui est une *isomérisie énantiomorphique* et l'isomérisie entre le 1 et le 2 ou le 3 et le 4 qui est une *isomérisie stéréochimique*, entraînant la divergence des propriétés.

Nous prévoyons donc que l'agencement de deux atomes de carbone asymétriques dans une molécule peut donner naissance à deux isomères stéréochimiques.

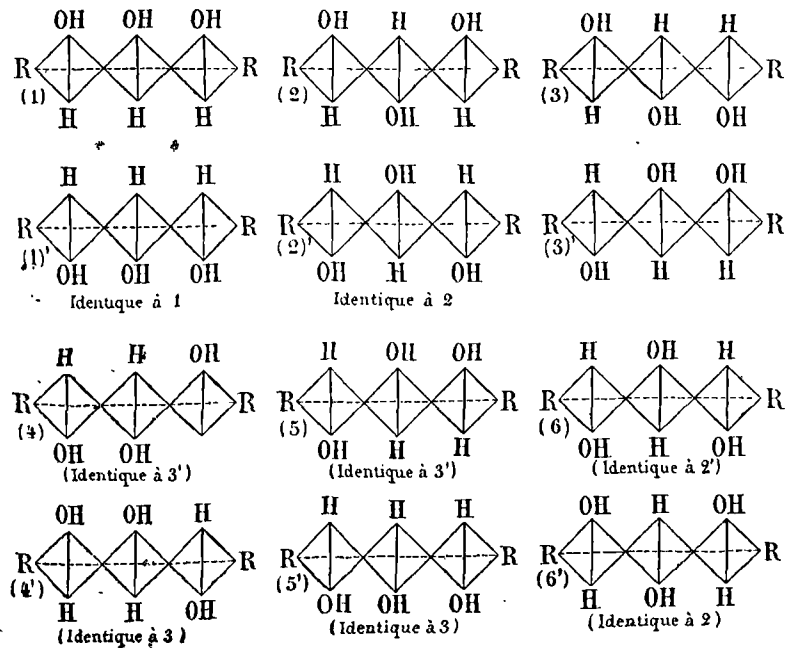
Voyons ce qu'il advient si, nous plaçant dans les mêmes conditions, nous ajoutons un troisième atome de carbone asymétrique et construisons pour cela tous les schémas possibles.



On voit que 4 est superposable à 1', que 4' est superposable à 1, que 6 est superposable à 5' et que 6' est superposable à 5.

D'où la possibilité de quatre isomères stéréochimiques 1. 2. 3. 5, possédant chacun leur inverse optique. On verrait de même qu'un corps qui renferme *quatre* atomes de carbone asymétriques, avec extrémités dissemblables, donne *huit* isomères stéréochimiques doués de propriétés physiques distinctes et possédant chacun un énantiomorphe à propriétés semblables, à part le pouvoir rotatoire. Le glucose, qui possède quatre atomes de carbone asymétriques, peut ainsi présenter huit isomères stéréochimiques, et un corps qui renferme *n* atomes de carbone asymétriques peut donner un nombre d'isomères égal à $\frac{2^n}{2}$. Le glucose ayant quatre atomes de carbone asymétriques et les extrémités de la chaîne dissemblables donne $\frac{2^4}{2} = 8$.

Si les extrémités de la chaîne qui renferme les atomes de carbone asymétriques sont semblables, le nombre d'isomères s'abaisse. Soit un corps à trois atomes de carbone asymétriques ; supposons R identique à R' et construisons tous les schémas possibles :

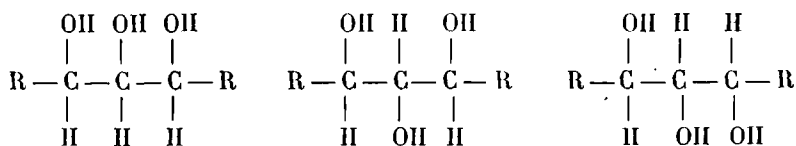


Nous voyons que le schéma 1 est identique à 1'; en effet, en lui faisant faire dans le plan du tableau une rotation de 180°, il lui devient superposable. De même, 2' est identique à 2; 4 est identique à 3' (rotation de 180° dans le plan); 4' est identique à 3; 5 est identique à 3'; 5' est identique à 3; 6 est identique à 2' et 6' à 2.

Nous voyons donc que le nombre total des isomères a diminué, l'abaissement a porté sur les isomères stéréochimiques dont le nombre s'est abaissé d'une unité (3 au lieu de 4) et sur les isomères énantiomorphes dont le nombre est descendu à 1 au lieu de 4.

Il est bon de remarquer que chaque fois que la formule est susceptible d'avoir un plan de symétrie, il n'y a pas d'isomère énantiomorphe, puisque le corps est inactif par nature. Ainsi, les formules 1 et 2 représentent des corps inactifs par nature, car ils ont tous deux un plan de symétrie passant par l'arête OII.H du carbone central.

Dans tout ce qui va suivre, pour plus de simplicité, au lieu du tétraèdre nous ne représenterons que les projections sur le plan du tableau des deux arêtes perpendiculaires et nous ne formulerons que les groupes qui y sont attachés; ainsi, les trois schémas 1, 2 et 3 seront représentés par les formules



Cela étant établi, voyons comment on a fixé la formule stéréochimique des sucres. Nous ne donnerons qu'un exemple pour montrer la marche du raisonnement suivi dans cette recherche.

Établissons la liste des huit isomères théoriques du glucose et mettons en regard les acides bibasiques qu'ils fournissent. (Voyez le tableau ci-joint.)

Nous voyons que les schémas 3 et 5 donnent naissance à

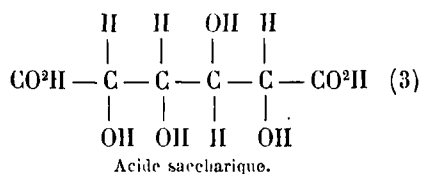
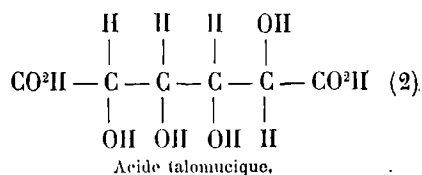
un même acide bibasique, de même les schémas 2 et 8 donnent naissance à un même acide bibasique isomérique avec le premier. Nous voyons, de plus, que les deux acides ainsi obtenus n'ont pas de plan de symétrie et par conséquent sont susceptibles d'avoir des énantiomorphes.

Si donc nous trouvons dans les glucoses connus deux corps conduisant à un même acide bibasique, ils doivent forcément répondre à l'un des schémas 3, 5, 2, 8. Inversement, un même acide obtenu par l'oxydation de deux glucoses différents ne peut répondre qu'au schéma 2 ou 3.

L'acide saccharique répond aux conditions que nous venons d'examiner; ce corps peut, en effet, être obtenu indifféremment par oxydation du glucose ou du gulose

Répond-il au schéma 2 ou au schéma 3?

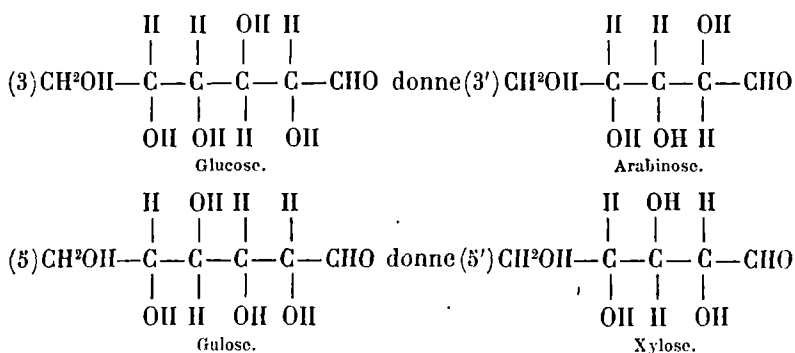
Considérons ces schémas et voyons les déductions que l'on peut tirer de l'aspect de leur formule.



Ces deux acides sont actifs, mais l'acide 2, chauffé avec de la quinoléine qui amène, comme nous l'avons vu, la rotation des atomes de carbone voisins des fonctions acides, donnera, quel que soit le changement opéré, deux acides répondent aux formules ci-contre :

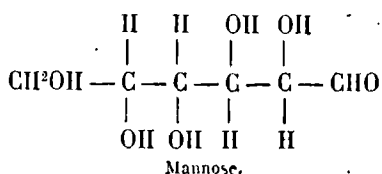
puisqu'ils donnent tous deux de l'acide saccharique à l'oxydation. Comment savoir lequel de ceux-ci représente le gulose ou le glucose? On remonte pour cela aux sucres en C⁵ qui, par action de l'acide cyanhydrique, peuvent, par une série de transformations régulières, leur donner naissance.

Ces sucres sont l'arabinose et le xylose; comme ils peuvent être dérivés du glucose ou du gulose par enlèvement du groupe aldéhydique, ils répondent forcément aux deux formules suivantes :

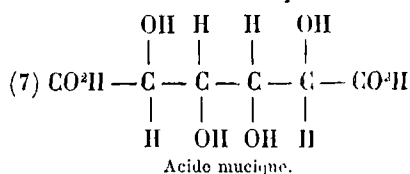
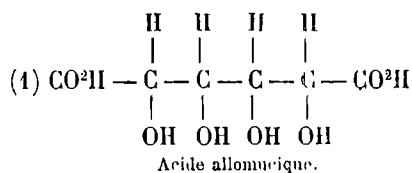


Il est facile de voir que le schéma (5') représente le xylose; en effet, il doit donner à l'oxydation un acide bibasique inactif et indédoublable; or, le xylose donne un acide inactif. L'arabinose donne au contraire un acide bibasique possédant le pouvoir rotatoire. Il s'ensuit donc que le xylose donnant naissance au gulose, celui-ci doit avoir pour formule le schéma 5. De même, l'arabinose donnant naissance au glucose, celui-ci doit être représenté par le schéma 3.

Or, l'arabinose donne en même temps naissance au mannose qui, de ce fait, ne doit différer du glucose que par la position de la fonction alcoolique voisine du groupement aldéhydique; le mannose répond donc à la formule (4).

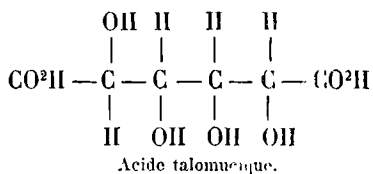


La formule des autres sucres connus peut être établie au moyen des acides mucique et allomucique. On sait, en effet, que ces deux acides sont optiquement inactifs et indédoubleables; ils ont donc un plan de symétrie; ils ne peuvent, d'après cela, répondre qu'aux formules 1 et 7 des acides bibasiques :

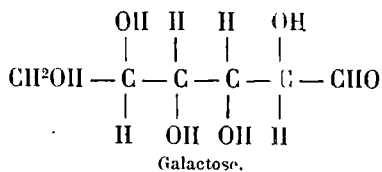


qui, seuls, parmi les six isomères prévus par la théorie, ont un plan de symétrie. Admettons provisoirement que la formule (7) représente l'acide mucique et que la formule (1) représente l'acide allomucique¹.

S'il en est ainsi, les formules des six acides bibasiques sont connues; en effet, l'acide talomucique que l'on peut obtenir en partant soit de l'acide allomucique, soit de l'acide mucique provient de la rotation d'un atome de carbone renfermant la fonction alcoolique au voisinage de la fonction acide; il a donc pour formule

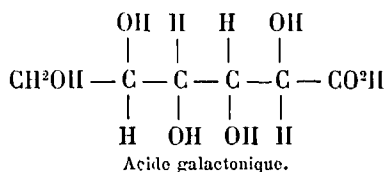


Or, le galactose, qui donne par oxydation l'acide mucique inactif par nature, a nécessairement pour formule

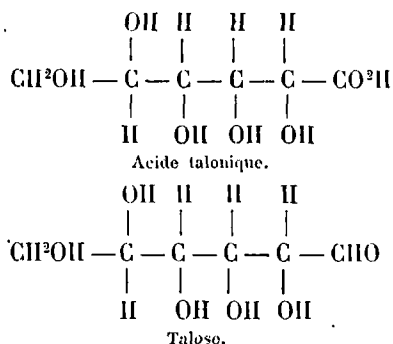


¹ On a établi la formule de l'acide mucique en partant du rhamnose.

et fournit, par oxydation, l'acide galactonique :



D'autre part celui-ci, transformé en sel quinoléique et chauffé, donne partiellement de l'acide talonique par rotation du carbone voisin de la fonction acide; il s'ensuit donc que l'acide talonique et le talose ont pour formule :



Cela étant établi, on peut attribuer la sixième formule des des acides bibasiques à l'acide idosaccharique.

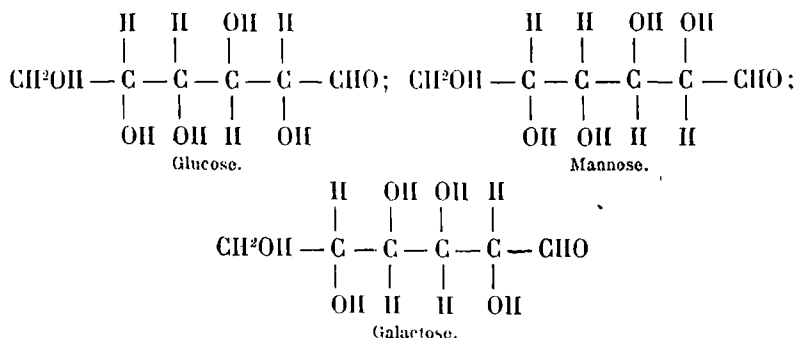
La constitution de tous les acides bibasiques correspondant aux sucres en C⁶ et ces acides eux-mêmes sont connus; on n'a pas encore préparé tous les sucres correspondants, mais c'est une question de temps.

L'admirable travail de M. E. Fischer a non seulement servi à créer, presque de toutes pièces, le groupe des sucres, mais il a eu de plus une portée considérable en ce sens qu'il a été pour ainsi dire une consécration définitive de la théorie de Le Bel et Van't Hoff relative à la forme tétraédrique de l'édifice moléculaire construit autour d'un atome de carbone.

Fermentation des sucres sous l'influence des levures. — Parmi les nombreux sucres synthétiques on constate que peu fermentent quand on les soumet à l'action des différentes levures de bière. La fermentescibilité est donc l'exception.

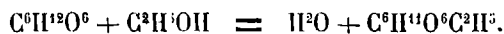
Ainsi, le mannose *d*¹, le fructose *l*, le galactose *d*, le saccharose et le maltose fermentent sous l'influence des levures (*saccharomyces pastorianus*, *cerevisia*, *ellipsoïdus*, *marxianus*, *productivus*, etc.).

Les autres sucres, à part le lactose qui ne fermente que sous l'influence d'une levure spéciale, résistent à l'action des levures (Fischer et Thierfelder). Les auteurs pensent que la structure stéréochimique n'est pas étrangère à cette aptitude fermentative et ils constatent, en effet, que les trois aldoses fermentescibles ne diffèrent que par la position d'un seul oxhydryle dans la molécule :



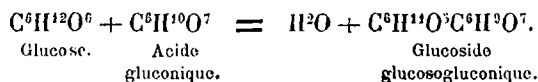
Quelques réactions générales du groupe des sucres. —

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique, les sucres se combinent avec les alcools, les oxyacides ou les phénols pour donner des *glucosides* (Fischer et Beensch). Ainsi, le glucose en solution dans l'alcool éthylique (éthanol), traité par l'acide chlorhydrique concentré, donne l'éthylglucoside :



Le galactose et l'arabinose se comportent de même.

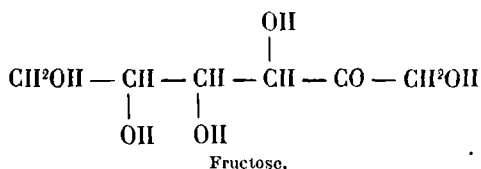
L'acide gluconique se condense également avec le glucose pour donner l'acide glucosogluconique :



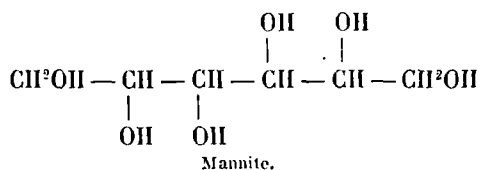
L'acide glycérique, l'acide glycolique donnent naissance à des condensations analogues.

- 1. Ces signes indiquent ici le sens du pouvoir rotatoire : *d*, dextrogyre, *l*, lévogyre.

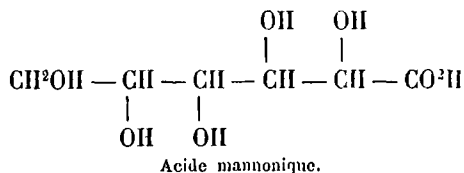
Échelle de synthèse des sucres. — Le premier des sucres, obtenu par condensation du méthanal ou du glycérose et régénéré de l'osazone est le *lévulose inactif* par compensation (fructose) :



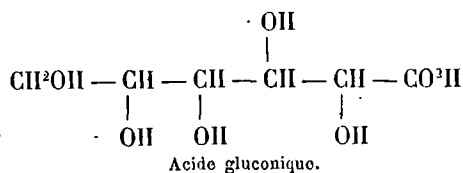
Il donne par hydrogénation la *mannite* :



celle-ci, oxydée, donne l'*acide mannonique* :

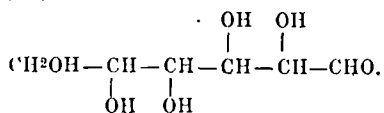


qui, chauffé, avec la quinoléine, se transforme partiellement en *acide gluconique* :



Série mannonique.

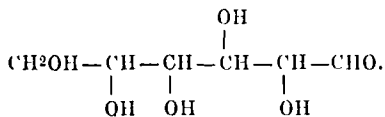
L'*acide mannonique* transformé en lactone et hydrogéné donne le *mannose* :



Le mannose, oxydé, donne d'abord

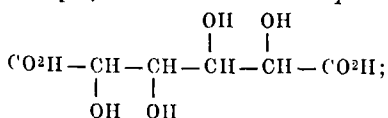
Série gluconique.

L'*acide gluconique*, transformé en lactone et hydrogéné, donne le *glucose* :

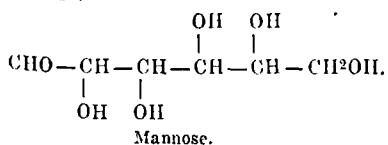


Le glucose, oxydé, donne d'abord

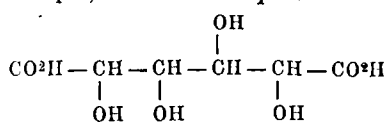
l'acide mannonique puis un acide bi-basique, l'acide mannosaccharique :



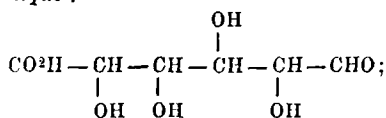
celui-ci, transformé en dilactone et hydrogéné, régénère le mannose quelle que soit l'extrémité de la chaîne qui soit hydrogénée la première :



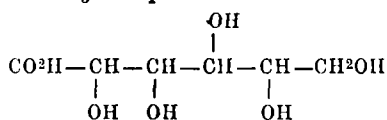
l'acide gluconique puis un acide bi-basique, l'acide saccharique :



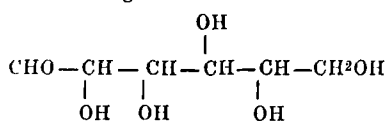
qui, transformé en dilactone donne, par hydrogénation, l'acide glucuronique :



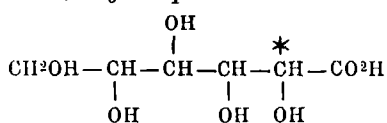
puis, par hydrogénation ultérieure, l'acide gulonique :



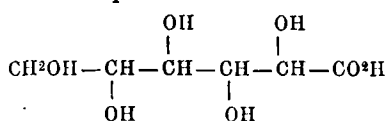
et enfin le gulose :



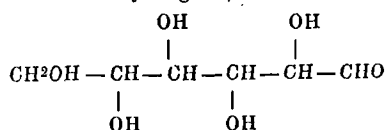
L'acide gulonique :



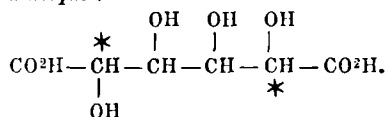
chauffé avec de la quinoléine, donne partiellement, par rotation du carbone touchant la fonction acide, l'acide idonique :



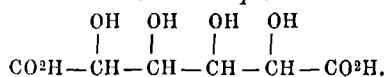
Cet acide idonique, transformé en lactone et hydrogéné, donne l'idose :



puis un acide bibasique, l'*acide talomucique* :

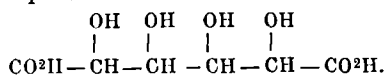


Cet acide, chauffé avec la quinoléine, donne, par rotation des atomes de carbone voisins des fonctions acides l'*acide allomucique* :

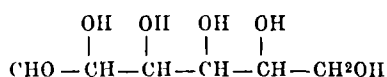


qui, par hydrogénation, conduirait à l'*allomuose* inconnu.

Celui-ci, chauffé avec la quinoléine donne naissance, par rotation des deux atomes de carbone voisins des groupes acides, à l'*acide allomucique* :



Celui-ci, transformé en lactone et hydrogéné, donnerait un sucre encore inconnu :



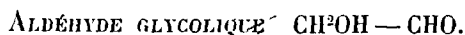
l'*allomuose*.

Il reste à faire la synthèse de l'*isotalose* : comme l'*acide talomucique* donne de l'*acide talonique* qui fournit le talose, on ne peut prévoir sa synthèse au moyen d'un des sucres ou des acides renfermant six atomes de carbone.

CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION ALDÉHYDE ET UNE FONCTION ALCOOL

Le nombre de dérivés rentrant dans ce groupe est peu considérable, aussi est-il difficile de faire quelques généralités. On les obtient cependant, en traitant les aldéhydes monobromés par l'eau de baryte à froid.

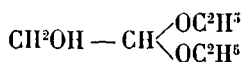
Ils possèdent les propriétés et les réactions des aldéhydes et des alcools.



Syn. *Ethanolal*.

On le prépare, en traitant à froid le bromo-éthanal par l'eau de baryte, l'excès de baryte étant ensuite enlevé par l'acide sulfurique étendu.

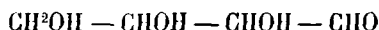
Il se forme encore, en traitant le diéthoxy-éthanol :



par l'acide chlorhydrique.

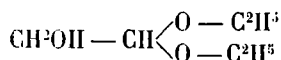
Il n'a pas été obtenu à l'état de pureté.

Traité par la soude étendue, il donne le *tétrade*

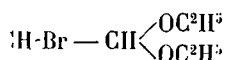


qui se forme ainsi par aldolisation.

Le *glycolacétal* (diéthoxy-éthanol) :



s'obtient en traitant à 160°-180° le *bromacétal* :



(diéthoxybromoéthane) par la potasse en solution alcoolique. Il bout à 167°.



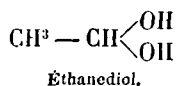
Syn. : Aldéhyde β oxybutyrique, butanolal.

Ce corps est le premier aldol connu; il a été obtenu par Wurtz en traitant l'éthanal par l'acide chlorhydrique.

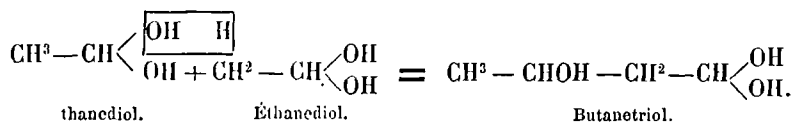
On le prépare en laissant en contact pendant 12 à 18 heures 200 grammes d'aldéhyde éthylique (éthanal) avec 200 grammes d'eau tenant en dissolution 10 grammes de carbonate de potassium.

Dès que la condensation s'est effectuée, on épuise le liquide au moyen de l'éther, on neutralise la liqueur et on épuise de nouveau; les liqueurs éthérées sont distillées et le résidu est rectifié dans le vide.

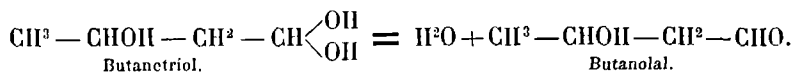
Le mécanisme qui préside à sa formation est probablement le suivant : l'aldéhyde à froid donne un hydrate instable :



Cet hydrate réagit sur une molécule semblable en éliminant une molécule d'eau et en donnant l'aldol ou plutôt l'hydrate correspondant :



Extrait au moyen de l'éther, cet hydrate perd son eau en donnant l'aldol :

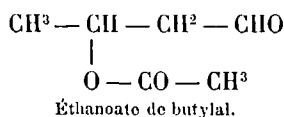


Propriétés physiques et chimiques. — C'est un sirop épais, qui bout de 90° à 105° sous 20 millimètres et qui a pour densité 1,4208 à 0°.

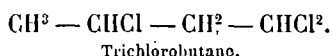
Il cristallise lentement, au bout d'un certain temps, en donnant le *paraldol*, qui en est un polymère et fond entre 80 et 90°.

L'aldol est soluble dans l'eau en toutes proportions, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

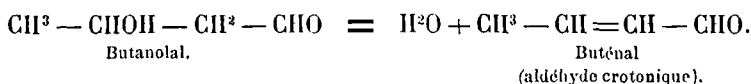
Traité par l'anhydride acétique, il donne par sa fonction alcool un éther acétique :



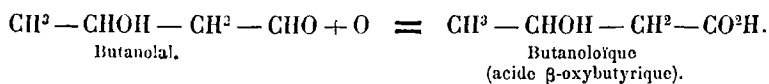
Le perchlorure de phosphore le transforme en trichlorobutane :



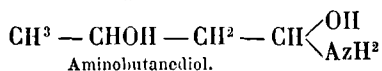
Quand il est pur, il distille presque sans altération à 175°, cependant il se forme, par perte d'eau, un peu de buténal :



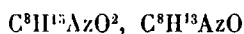
Il réduit le nitrate d'argent à chaud et l'oxyde d'argent humide à froid, en donnant du butanolique :



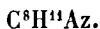
L'ammoniaque s'y combine, comme aux aldéhydes, en donnant l'aldol-ammoniaque :



En chauffant ce corps, on obtient des produits basiques :

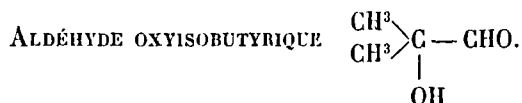


et une collidine, probablement une triméthylpyridine :



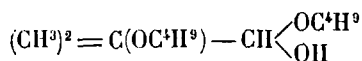
Avec l'aniline, il donne normalement une méthylquinoléine.

Enfin, l'aldol peut se combiner à lui-même avec élimination d'eau en donnant le *diatidone*.



Syn. : Méthylpropanolal.

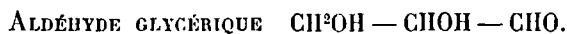
On l'obtient au moyen de son éther diisobutylique :



que l'on prépare par l'action de l'iode sur l'isobutylate de sodium. On le chauffe avec l'acide acétique, puis on saponifie par le carbonate de soude l'éther acétique formé et on épuise finalement à l'éther. Il est liquide et bout à 50°-55° sous 32 millimètres. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal.

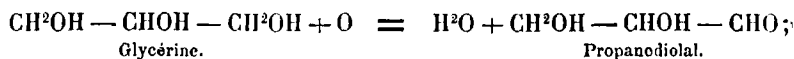
CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION ALDÉHYDE ET DEUX FONCTIONS ALCOOL

On ne connaît qu'un seul corps rentrant dans ce groupe ; encore n'a-t-il pas été obtenu à l'état de pureté, c'est l'aldéhyde glycérique :



Syn. : Propanediolal.

On obtient cet aldéhyde, en traitant la glycérine par le noir de platine (Grimaux) :



mais en même temps, comme du reste dans les autres pro-

cédés d'oxydation, il se forme la cétone correspondante, la propanediolone :



Propanediolone.

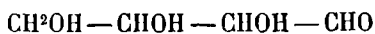
On le prépare en traitant 10 parties de glycérine en solution dans 60 parties d'eau par 35 parties de carbonate de soude et 15 parties de brome; on opère à la température de 40°. On laisse en contact une demi-heure, on enlève le brome en excès au moyen de l'acide sulfureux et on neutralise (Fischer et Tafel).

Ce corps, ou plutôt ce mélange de corps, réduit la liqueur de Fehling, fermente au contact de la levure (Grimaux) et se combine avec la phénylhydrazine.

Mis en solution aqueuse avec 1 p. 100 de soude caustique, l'aldéhyde glycérique se transforme à 0°, en quatre ou cinq jours, en *acrose* (Fischer).

CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION ALDÉHYDE ET TROIS FONCTIONS ALCOOL (TÉTROSES)

On ne connaît qu'un seul corps rentrant dans ce groupe, c'est la tétrose (aldéhyde érythrique) :



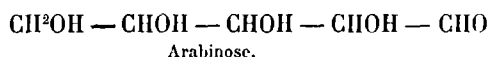
Butanetriolal.

obtenue par la condensation de l'aldéhyde glycolique, sous l'influence d'une solution de soude à 1 p. 100. On n'a pu l'obtenir à l'état de pureté.

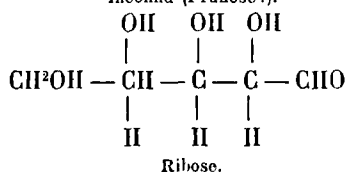
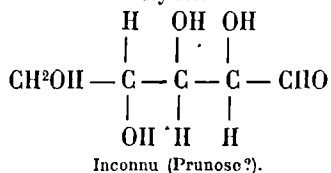
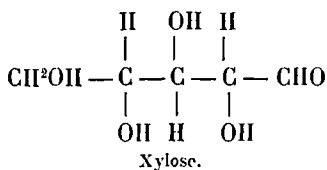
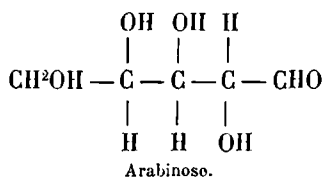
CORPS RENFERMANT UNE FONCTION ALDÉHYDE ET QUATRE FONCTIONS ALCOOL (PENTOSSES)

Pentosés. — On trouve facilement, au moyen des principes que nous avons développés à propos des sucres, qu'il peut

exister quatre isomères stéréochimiques possédant la même chaîne linéaire que l'arabinose :

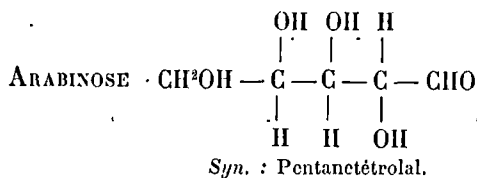


Ces isomères sont représentés par les formules de constitution suivantes :



Chacun de ces sucres peut présenter un isomère droit, un isomère gauche et un racémique.

L'étude de tous ces dérivés n'est pas encore complète.



ARABINOSE DROIT. — On l'obtient, à côté de produits acces-

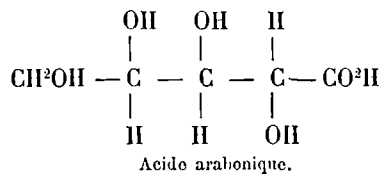
soires, par l'action de l'acide sulfurique étendu sur la gomme arabique possédant le pouvoir rotatoire gauche.

Pour le préparer, on chauffe au bain-marie, pendant 18 heures, un kilogramme de gomme de cerisier avec 8 litres d'une solution sulfurique à 2 p. 100, en remplaçant au fur et à mesure l'eau qui s'évapore. On sature au moyen d'eau de baryte et l'on concentre fortement. Le résidu est délayé dans plusieurs fois son volume d'alcool à 95° et décanté; on distille le solvant jusqu'à consistance sirupeuse et on agite enfin le sirop avec un peu d'alcool. Les cristaux obtenus sont dissous de nouveau à chaud dans 6 ou 7 parties d'alcool d'où ils se déposent à l'état de pureté.

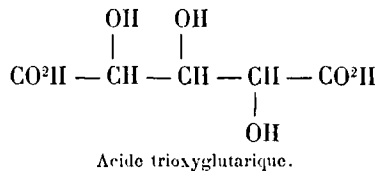
Propriétés physiques et chimiques. — L'arabinose fond à 160°. Il est soluble dans l'eau chaude et beaucoup moins dans l'eau froide. Il est presque insoluble dans l'alcool froid et l'éther. Il possède une saveur sucrée moindre que celle du saccharose mais plus grande que celle du lactose. Il réduit la liqueur de Fehling.

Avec la phloroglucine et l'acide chlorhydrique, il donne une coloration rouge.

Oxydé modérément, il donne d'abord de l'*acide arabonique* :



puis de l'*acide trioxyglutarique* :

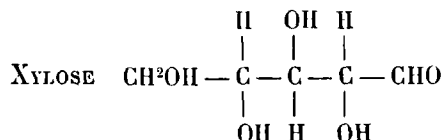


qui doit être actif, si la formule attribuée à l'arabinose est exacte. C'est en effet ce qui a lieu; au contraire, le xylose et le ribose donnant des acides bibasiques qui possèdent un plan de symétrie, sont inactifs par nature.

L'arabinose ne fermente pas sous l'influence de la levure de bière.

Son pouvoir rotatoire $\alpha_D = + 104^{\circ},4$ à 18° .

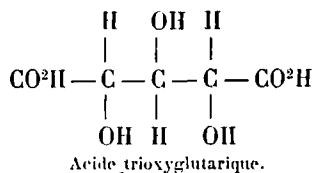
Les arabinoses gauche et racémique ne sont pas connus.



On ne connaît que le xylose droit.

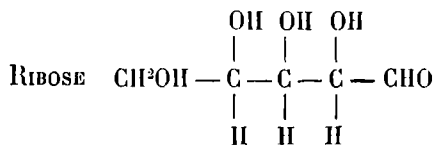
On l'obtient en chauffant pendant environ douze heures 50 grammes de gomme de bois avec 400 grammes d'eau et 20 grammes d'acide sulfurique (Vheeler et Tollens).

On le prépare plus facilement au moyen de la paille d'avoine. On la fait d'abord macérer dans l'eau chaude, on chauffe ensuite pendant quelques heures avec dix parties d'acide sulfurique à 1 ou 2 p. 100, on sature l'acide par la baryte et l'on concentre la solution au bain-marie. Pour séparer le sulfate de baryum, on reprend le résidu par l'alcool et on le chasse ensuite par distillation; le sirop restant, amorcé avec une trace de xylose, cristallise (Bertrand). On obtient ainsi des aiguilles ou des prismes orthorhombiques fusibles à 144° - 145° . Il est soluble dans moins de son poids d'eau, et ne fermente pas au contact de la levure; il réduit la liqueur de Fehling et donne par oxydation un acide trioxyglutarique inactif par nature :



Il possède, en effet, un plan de symétrie perpendiculaire à l'allongement de la chaîne et passant par le carbone central.

Le brome, en liqueur alcaline, le transforme en *acide xylonique*.



On prépare le ribose en hydrogénant, au moyen de l'amalgame de sodium en liqueur acide, la lactone ribonique.

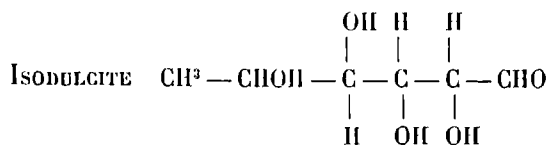
L'acide ribonique est obtenu par l'isomérisation de l'acide arabinique sous l'influence de la pyridine. Ce sucre est liquide, son dérivé phénylhydrazinique fond à 154°-155° en se décomposant.



On l'obtient en chauffant l'acide carminique avec une solution sulfurique étendue.

Il est amorphe, inactif, réduit la liqueur de Fehling et ne fermente pas.

Sa constitution est inconnue.



Syn.: Rhamnose.

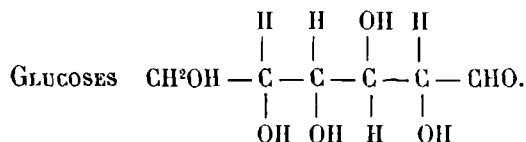
On ne connaît que le rhamnose droit. Sa constitution stéréochimique n'est pas encore connue complètement, il reste en effet à déterminer la position de la dernière fonction alcoolique.

On l'obtient en dédoublant, par l'acide sulfurique étendu, un certain nombre de glucosides : le *quercitrin*, la *xanthorhamnine*, la *sophorine*, la *naringine*, l'*hespéridine*. Il fond à 92°-93° et possède un pouvoir rotatoire de 8°,07. Il réduit la liqueur de Fehling et ne fermente pas sous l'influence de la levure. Hydrogéné, il donne la rhamnite.

CORPS RENFERMANT UNE FONCTION ALDÉHYDE ET CINQ FONCTIONS ALCOOL (HEXOSES)

Nous avons vu, à propos des sucres, les généralités de ce groupe de corps; nous développerons ici successivement leur

étude particulière et nous y joindrons celle du lévulose, corps à fonction cétonique (cétose).



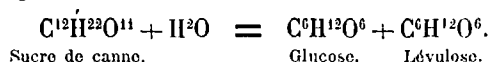
Les glucoses sont connus sous leurs trois états : droit, gauche et inactif par compensation ; mais c'est surtout l'étude du glucose droit, isolé depuis longtemps, qui a été poussée à fond.

GLUCOSE DROIT

Syn. : Sucre de raisin, sucre d'amidon, dextrose.

On le trouve dans un grand nombre de plantes et dans la plupart des fruits sucrés, accompagné souvent du lévulose (fructose) et du sucre de canne. On le rencontre dans la plupart des liquides animaux, dans le sang, le foie, la rate, etc. L'urine des diabétiques peut en renfermer jusqu'à 100 grammes par litre et au delà.

Le sucre de canne se dédouble sous l'influence des acides étendus en glucose et lévulose :



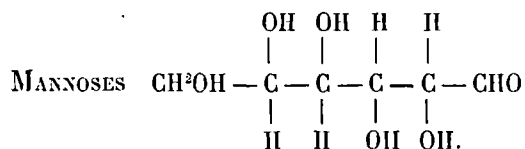
La plupart des hydrates de carbone répondant à la formule $(\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5)^n$, se dédoublent sous l'influence des acides, en solution aqueuse chaude, en donnant du glucose ; tels sont les amidons, les dextrines, le glycogène, etc. La diastase et la pancréatine et d'autres zymases encore provoquent des dédoublements analogues. Il faut enfin mentionner le dédoublement des glucosides, sous l'influence des acides ou de certains ferments albuminoïdes.

Préparation. — On prépare industriellement le glucose au moyen de l'amidon ou de la fécule. En principe, on chauffe l'amidon avec de l'acide sulfurique étendu, et on se débarrasse de l'acide, lorsque la réaction est terminée, en le neutralisant par de la chaux.

On peut l'extraire du miel, en faisant absorber la partie li-

GULOSE DROIT. — C'est un sirop obtenu par réduction, au moyen de l'amalgame de sodium, en liqueur acide, de la lactone correspondante. Il est très peu soluble dans l'alcool absolu.

GULOSE GAUCHE. — On l'obtient comme le précédent, par hydrogénation de la lactone correspondante. Il a une saveur sucrée, ne fermente pas sous l'influence de la levure et donne la sorbite gauche par hydrogénation.



MANNOSE DROIT. — On l'obtient dans l'oxydation de la mannite par l'acide azotique, ou en hydratant l'ivoire végétal (*Phytelephas macrocarpa*) au moyen des acides étendus (acide sulfurique ou mieux acide chlorhydrique).

Il est soluble dans l'eau et peu dans l'alcool absolu. Il possède une saveur sucrée. Il réduit la liqueur de Fehling et, hydrogéné par l'amalgame de sodium donne la mannite.

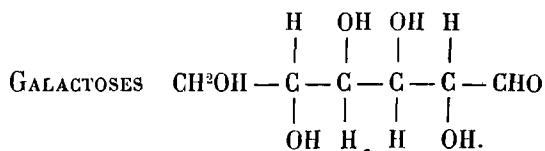
Il fournit une hydrazone caractéristique en ce sens qu'elle est peu soluble dans l'eau.

Il fermente sous l'influence de la levure de bière.

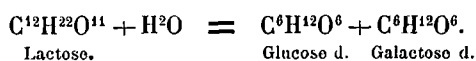
MANNOSE GAUCHE. — On l'obtient en hydrogénant, en liqueur acide, par l'amalgame de sodium, la lactone de l'acide arabinose-carbonique.

Il est sirupeux, soluble dans l'eau; hydrogéné, il fournit la mannite gauche. Il ne fermente pas au contact de la levure; son hydrazone fond à 195°.

MANNOSE INACTIF. — On le prépare en hydrogénant la lactone mannonique inactive. Il fermente au contact de la levure qui laisse à peu près intact le mannose gauche. La phénylhydrazine en excès fournit avec lui la phénylacrosazone, produit identique à celui qu'on obtient en partant du glucose et du lévulose inactifs.



GALACTOSE DROIT. — On l'obtient, à côté du glucose, par le dédoublement du lactose sous l'influence des acides étendus :



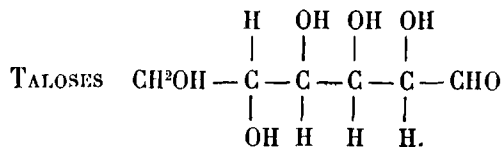
On l'obtient encore dans l'hydratation, sous l'influence de l'acide sulfurique étendu, de l'*agar-agar*, du *carragaheen*, de quelques espèces de gomme arabique, du *raffinose*, et enfin de la *cérébrine*.

On le prépare, en chauffant pendant six heures 500 grammes de sucre de lait avec deux litres d'une solution sulfurique aqueuse à 2 p. 100, on sature par le carbonate de calcium, et l'on évapore. Le galactose se sépare le premier, on le purifie par cristallisation dans l'alcool absolu dans lequel il est moins soluble que le glucose.

Il fond à 168° et réduit la liqueur de Fehling. Il ne fermente au contact de la levure de bière que s'il renferme du glucose (Bourquelot). Il possède aussi trois pouvoirs rotatoires distincts suivant les conditions de son obtention (Tanret).

GALACTOSE GAUCHE. — On l'obtient en faisant fermenter le galactose inactif au moyen de la levure de bière. Il fond à 162°-163°. Réduit par l'amalgame de sodium, il donne la dulcite.

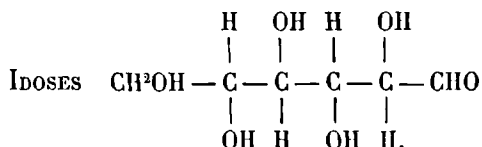
GALACTOSE RACÉMIQUE. — On le prépare en réduisant au moyen de l'amalgame de sodium en liqueur acide l'anhydride galactonique. Il se sépare de l'alcool sous forme de croûtes, et fond à 140°-142°.



TALOSE DROIT. — On obtient le talose en hydrogérant, en

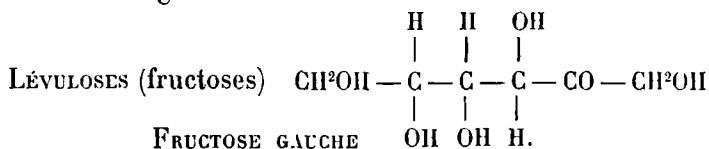
liqueur acide, la lactone talonique obtenue par transformation de l'acide galactonique en présence de la pyridine.

Le talose se présente sous forme d'un sirop incolore; son hydrazone est très soluble dans l'eau, ce qui le distingue du galactose; en revanche, son osazone est identique à celle de ce dernier sucre.



Les idoses ont été obtenues en réduisant par l'amalgame de sodium, les lactones idoneques. Les acides idoneques sont eux-mêmes préparés en chauffant avec de la pyridine les acides guloniques droit et gauche.

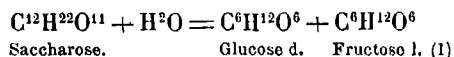
Les idoses droit et gauche sont syrupeux, ils ne fermentent pas sous l'influence de la levure de bière. Ils réduisent la liqueur de Fehling. Leurs osazones sont identiques aux gulosa-zones droite et gauche.



Syn : Fructose, sucre de fruit, lévulose.

Le lévulose existe dans un grand nombre de plantes et particulièrement dans les fruits où il accompagne le glucose et le saccharose.

Le saccharose se dédouble sous l'influence des acides étendus en glucose *d* et en fructose *l*.



Le mélange de ces deux sucres porte le nom de *sucre inverti*.

(1) M. E. Fischer a donné aux sucres les mêmes indices qui servent dans sa nomenclature à indiquer leur genèse; un sucre gauche pouvant résulter d'un acide droit ou inversement, il s'en suit que les noms de ces sucres ne sont pas d'accord avec le sens du pouvoir rotatoire. Ici ces signes *d* et *l* indiquent le sens dextrogyre, *d*, ou lévogyre, *l*.

On l'obtient encore, en oxydant la mannite au moyen du noir de platine ou de l'acide azotique, ou en la faisant fermenter avec des produits animaux (pancréas, peau de testicule) (Berthelot). L'inuline s'hydrate sous l'influence de l'acide sulfurique étendu ou de certaines zymases en donnant surtout du lévulose et un peu de glucose (Tanret, Bourquelot).

On le prépare au moyen du sucre interverti. On en dissout dix parties dans cent parties d'eau et on ajoute, en refroidissant dans la glace, six parties d'hydrate de calcium en poudre; on laisse en contact peu de temps, on exprime le précipité et on le décompose soit par l'acide carbonique soit par l'acide oxalique.

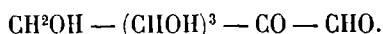
On le purifie en le dissolvant dans 4 à 5 parties d'alcool absolu et l'on abandonne quelques jours après avoir amorcé.

Il fond à 95° (Jungfleisch et Lefranc). Il est plus soluble dans l'alcool que le glucose. Il réduit la liqueur de Fehling. L'amalgame de sodium le transforme en sorbite et en mannite.

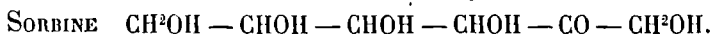
FRUCTOSE DROIT. — Obtenu dans le dédoublement du fructose racémique, sous l'influence de la levure de bière.

FRUCTOSE RACÉMIQUE

On l'obtient en hydrogénant au moyen de la poudre de zinc et de l'acide acétique, l'acrosone α :



Il se présente sous forme de flocons délignescents à saveur sucrée et réduit la liqueur de Fehling. Il donne avec la phénylhydrazine, la phénylacrosazone. Réduit par l'amalgame de sodium, il forme la mannite racémique. Il fermente facilement sous l'influence de la levure qui détruit d'abord le fructose gauche.



Syn. : Sorbinose, sorbose.

Le sorbose a la même chaîne linéaire que le lévulose; comme lui, il est alcool quintivalent et possède une fonction cétonique.

On l'obtient en faisant fermenter les baies du sorbier des oiseaux (*sorbws aucuparia*). Le suc des fruits mûrs n'en renferme pas; ce sont des cristaux rhombiques présentant une saveur aussi sucrée que celle du saccharose; il est soluble dans

la moitié de son poids d'eau et réduit la liqueur de Fehling; l'hydrogénation le transforme en sorbite.

On connaît un certain nombre d'autres glucoses en $C^6H^{12}O^6$ dont la constitution n'est pas établie. Il est possible qu'ils ne possèdent pas une chaîne normale ou qu'ils puissent être ramenés aux types déjà connus.

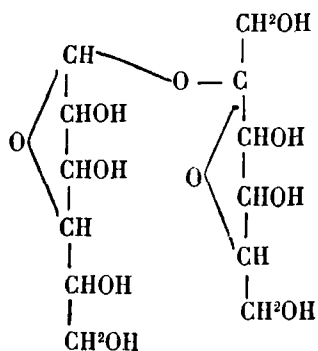
Citons le *cérasinose*, le *formose*, l'*isoformose*, le *méthose*, la *quercine*, la *scyllite*.

Nous passerons sous silence les sucres synthétiques en C^7 en C^8 et en C^9 qui n'offrent rien de particulier.

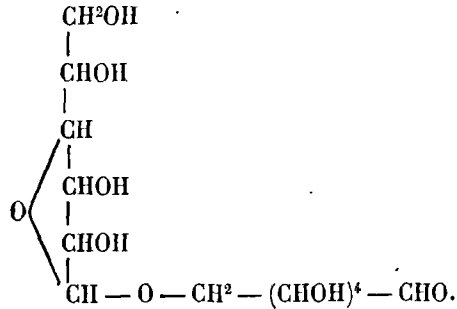
SACCHAROSES

On donne le nom de saccharoses à des corps de saveur sucrée qui, sous l'influence des agents d'hydratation et en particulier des acides étendus, se scindent en deux ou plusieurs molécules de glucoses identiques entre eux ou dissemblables; ainsi, le maltose se scinde en deux molécules de glucose proprement dit le saccharose, en une molécule de glucose et une molécule de fructose, le raffinose, en une molécule de glucose, une molécule de fructose et une molécule de galactose.

La constitution des saccharoses n'est pas encore connue; ce que l'on peut affirmer, c'est qu'ils sont constitués pour la plupart par des acétals ou des sortes d'acétals. Ces corps auraient pris naissance, par élimination d'une molécule d'eau entre la fonction aldéhydique des glucoses générateurs et une ou plusieurs fonctions alcooliques de la molécule voisine. Ainsi, on attribue au saccharose la formule suivante :



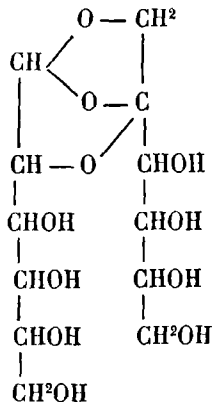
et au lactose la formule :



Quelles sont les considérations qui amènent à les envisager comme des acétals?

Le saccharose est formé d'une molécule de glucose et de fructose qui réduisent tous deux la liqueur de Fehling. Or, le saccharose ne réduit pas ce réactif; il faut donc que la fonction aldéhydique et la fonction cétonique des deux sucres générateurs aient disparu.

C'est bien ce qu'exprime la formule, mais on ne peut nier qu'elle soit arbitraire; en effet, on peut exprimer ces déshydratations d'une infinité de façons et je n'en citerai qu'une qui montrera combien on peut varier ces arrangements :



La déshydratation ou plutôt l'acétalisation peut, une fois faite entre les fonctions aldéhyde et cétonique, *condition nécessaire*

pour conserver les huit fonctions alcooliques du saccharose, intéresser deux quelconques des autres fonctions alcooliques. On voit par là combien peut être considérable le nombre d'isomères d'un tel corps et partant combien sa constitution présente d'incertitude.

Le lactose est formé comme nous l'avons vu de glucose et de galactose, puisqu'il réduit la liqueur de Fehling il faut qu'une au moins des deux fonctions aldéhydiques soit restée intacte; c'est bien ce que représente sa formule; mais à quelle place s'est fixée la molécule de glucose sur la molécule de galactose, si l'on admet que ce soit cette dernière qui ait persisté? On n'en sait rien, et là aussi règne la plus grande incertitude.

SUCRES RENFERMANT DEUX MOLÉCULES D'HEXOSES

SACCHAROSE $C^{12}H^{22}O^{11}$.

Syn. : Sucre de betteraves, sucre de canne, sucre proprement dit.

Le saccharose se trouve dans le suc de beaucoup de plantes, en petite quantité dans les fruits où il accompagne le glucose et le fructose. Il est très abondant dans la canne à sucre et dans la betterave dont le suc en renferme de 10 à 20 p. 100. D'autres fruits comme le melon, le caroube, la carotte renferment aussi presque exclusivement du saccharose.

La préparation du saccharose est tout à fait industrielle. On le retire soit de la canne à sucre, soit de la betterave.

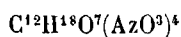
En principe, le jus sucré est additionné d'une petite quantité de chaux qui neutralise les acides et empêche l'inversion (dédoublement en glucose et lévulose) pendant l'évaporation, puis on enlève l'excès de chaux par un courant d'acide carbonique, enfin on concentre à cristallisation dans des appareils à vide dits à triple effet. Les cristaux sont essorés par la turbine et le sucre est ensuite raffiné.

Le saccharose cristallise lentement forme de gros prismes monocliniques (sucre candi). Il est soluble dans environ le tiers

de son poids d'eau à la température ordinaire; il est peu soluble dans l'alcool absolu; il possède le pouvoir rotatoire droit. Il fond à 160° et se solidifie en masse amorphe par refroidissement (sucre d'orge). Chauffé de 190° à 200°, il donne une masse brune qui a reçu le nom de *caramel* et est utilisée dans la coloration des liqueurs.

Le saccharose ne fermente pas directement, mais la levure de bière produit un ferment soluble (invertine), qui le dédouble en glucose d. et en fructose l. qui sont directement fermentescibles. Le saccharose ne réduit pas la liqueur de Fehling. Les acides le dédoublent en glucose et fructose. L'acide azotique l'oxyde en donnant d'abord de l'acide saccharique, puis de l'acide tartrique et finalement de l'acide oxalique.

Traité par un mélange d'acide sulfurique et nitrique, il donne un tétranitrate explosif (éther tétranitrique) :

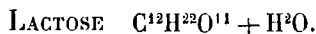


le nitrosaccharose.

Le sucre se combine à la chaux, la baryte ou la strontiane pour donner des saccharates qui régénèrent le sucre sous l'influence des acides et même de l'acide carbonique.

L'oxyde de plomb se comporte de même.

Le sucre chauffé à 160° avec l'anhydride acétique donne un dérivé octacétylé $C^{12}H^{24}O^3(O^2C^2H^3)^8$, ce qui montre la présence de huit fonctions alcool.



Syn. : Sucre de lait.

Le sucre de lait ne paraît exister jusqu'aujourd'hui que dans le règne animal; on l'a trouvé dans le lait des animaux et dans l'urine de certains malades, en particulier dans le cas d'arrêt de sécrétion lactée chez les nourrices; on l'a encore signalé dans le liquide amniotique de la vache. On retire le lactose du petit-lait ou plutôt du sérum du lait. Le lait, privé de sa caséine et de son beurre, est évaporé jusqu'à cristallisation. Le sucre de

lait se dépose, on le purifie par une nouvelle cristallisation dans l'eau.

Le sucre de lait forme avec une molécule d'eau des prismes rhombiques. Il se ramollit vers 87° et perd son eau à 110°. Il fond à 203°,5. Il possède une saveur sucrée beaucoup moins considérable que celle du saccharose.

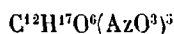
Il est dextrogyre : $\alpha_D = 52^\circ,5$.

Il réduit directement la liqueur de Fehling. L'eau de brome l'oxyde et donne l'acide correspondant, l'acide *lactobionique* $C^{12}H^{22}O^{12}$. Oxydé par l'acide nitrique, il donne de l'acide mucique de l'acide saccharique et les produits d'oxydation de ces acides : acides tartrique, oxalique, etc.

Les acides étendus dédoublent le lactose en glucose et galactose.

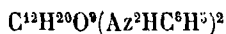
Il ne fermente pas sous l'influence de la levure de bière, mais sous l'influence de ferments spéciaux. Il donne naissance alors à des liqueurs alcooliques désignées sous le nom de koumys et de képhir.

Le lactose donne avec l'anhydride acétique un dérivé octacétylé, et avec le mélange nitrosulfurique un éther pentanitrique :

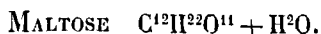


désigné sous le nom de *nitrolactose* ; ce composé fond à 139° et fait explosion par le choc ou par une élévation brusque de température.

Il forme avec la phénylhydrazine une phényllactosazone :



qui fond à 200° et qui donne avec l'acide chlorhydrique fumant l'osone correspondante.

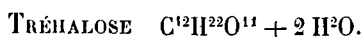


On l'obtient, à côté de la dextrine, dans l'action de la diastase sur l'empois d'amidon ou sur le glycogène.

Le maltose cristallise en rhomboïdes solubles dans l'eau; son pouvoir rotatoire est dextrogyre $\alpha_D = 150^\circ$. Il fermente directement. Oxydé par l'acide nitrique, il donne surtout de l'acide saccharique. Les acides étendus le dédoublent en deux molécules de glucose.

Il réduit directement la liqueur de Fehling et fournit avec l'anhydride acétique un éther octacétique.

On a désigné sous le nom d'*isomaltose* ou de *gallisine*, un sucre obtenu dans la fermentation du sucre de raisin. On peut le préparer par l'action de l'acide chlorhydrique sur le glucose; il est dextrogyre et réduit la liqueur de Fehling.



Syn. : Mycose.

Il existe dans divers champignons : le *claviceps purpurea*, le *fungus sambuci*, l'*agaricus muscarum*. Il a été découvert par M. Berthelot dans la matière qui constitue le nid du *larinus nidificans*.

On le prépare très facilement en épuisant les nids par l'alcool chaud. Il est en cristaux rhombiques et possède une saveur sucrée; il fond à 100° s'il est hydraté et à 200° s'il est anhydre; il est dextrogyre $\alpha_D = 199^\circ$. Il est très peu soluble dans l'eau et ne réduit pas la liqueur de Fehling. Il se dédouble en deux molécules de glucose sous l'influence des acides étendus.

M. Bourquelot a trouvé que ce sucre contenu dans certains champignons s'y transforme rapidement en mannite, après la récolte.

Il existe encore quelques sucres de ce groupe qui offrent peu d'intérêt, tels sont l'*agavose*, le *cyclamose*, le *lupéose*, le *mélibiose* et le *turanose*.

SUCRES RENFERMANT TROIS MOLÉCULES D'HEXOSES



Syn. : Mélitose, gossypose, mélitriose.

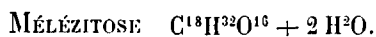
Il a été trouvé tout d'abord par M. Berthelot dans la manne d'Australie, produit fourni par divers *eucalyptus*.

On l'a rencontré ensuite dans la mélasse de betteraves, dans les semences de cotonnier et en très petite quantité dans l'orge. On prépare le raffinose au moyen des mélasses, et pour le séparer du saccharose, on profite de leur différence de solubilité dans l'alcool méthylique absolu.

On précipite le mélange par 5 p. 100 de son poids de sulfate de mercure, on filtre, on sature l'excès d'acide sulfurique par de l'eau de baryte; on évapore en consistance sirupeuse et on reprend par l'alcool méthylique absolu.

On le purifie en le précipitant de sa solution dans l'alcool méthylique par l'alcool ordinaire (Lindet).

Cristaux insipides, dextrogyres $\alpha_D = 104^{\circ}5$. Anhydre, il fond à 118° - 119° . Il ne réduit pas la liqueur de Fehling; l'acide sulfurique étendu le dédouble d'abord en *lévulose* et *mélibiose*, puis le mélibiose est dédoublé à son tour, en *glucose* et *galactose*.



M. Berthelot l'a isolé de la manne de Briançon fournie par le mélèze (*pinus larix*). M. Villiers l'a trouvé dans une manne du Turkestan, l'*alhagi maurorum*.

Il perd son eau de cristallisation à 100° et fond anhydre à 147° - 148° .

Il est dextrogyre $\alpha_D = 83^{\circ}$. Il possède une saveur sucrée, ne réduit pas la liqueur de Fehling et ne fermente pas sous l'influence de la levure. Il se dédouble par l'action des acides en glucose et en *turanose* qui se dédouble à son tour en deux

molécules de glucose. Il est donc primitivement formé de trois molécules de ce sucre.

GENTIANOSE. On a extrait de la gentiane (*gentiana lutea*) un sucre auquel on attribue la formule $C^{36}H^{66}O^{31}$. Il fond à 110° , est dextrogyre, réduit la liqueur de Fehling, fermente au contact de la levure et se dédouble sous l'influence des acides étendus en glucose et lévulose.

HYDRATES DE CARBONE

Les hydrates de carbone tirent leur nom de ce que leurs formules brutes représentent les éléments de l'eau unis à du carbone; leur formule générale est en effet $(C^6H^{10}O^5)^n$, formule que l'on peut écrire pour mettre ce fait en relief :



En réalité, ils représentent des produits de condensation des sucres et leur grandeur moléculaire n'est pas déterminée et ne peut l'être que difficilement, car ce sont des corps pour la plupart insolubles et qui ne sont pas susceptibles de distiller.

Leur origine se révèle facilement; en effet, chauffés avec les acides minéraux étendus, ils fournissent des glucoses.

Ce sont des corps indifférents qui peuvent dans certains cas, se combiner aux bases, mais qui sous l'influence des acides donnent toujours des éthers, parceque certaines de leurs fonctions alcooliques sont restées intactes dans les molécules des glucoses qui les constituent.

Oxydés, ces hydrates de carbone donnent des acides analogues à ceux des sucres, de l'acide saccharique, de l'acide mucique et finalement de l'acide oxalique.

Comme on le voit, l'on sait peu de choses sur leur constitution; nous les rangerons donc, d'une façon un peu arbitraire, en décrivant d'abord ceux dont la molécule paraît relativement simple pour arriver aux celluloses qui constituent les termes de la plus grande complication.

INULINE ($C^{12}H^{20}O^{10}$)ⁿ.

On trouve l'inuline dans certaines plantes et le plus souvent dans les racines, dans le dahlia, le topinambour, la chicorée, le pissenlit, dans le colchique, dans l'*atractylis gummi-fera* etc.

Elle est presque toujours associée à deux de ses isomères, la *pseudo-inuline* et l'*inulénine* (Tanret).

Sa grandeur moléculaire déterminée par la cryoscopie conduit au chiffre 4950, soit à la formule $(C^6H^{10}O^5)^{30} + H^2O$; elle se présente sous forme de petits granules irréguliers et fond à 178° en s'altérant.

Elle est peu soluble dans l'eau froide : une partie pour dix mille. Elle est plus soluble dans l'alcool chaud.

Dédoublée sous l'influence des acides étendus, elle fournit dix parties de lévulose et une partie de glucose.

Une diastase sécrétée par l'*aspergillus niger*, l'inulase, provoque le même dédoublement (Bourquelot).

La *pseudo-inuline* et l'*inulénine* en diffèrent par leurs propriétés physiques.

M. Tanret a retiré de l'aunée, du dahlia et du topinambour un corps lévogyre qu'il désigne sous le nom d'*hélianthénine* et qui semble appartenir à ce groupe des inulines. Il en est de même de la *lévuline* ou *synanthrose*. Enfin on a encore signalé dans ces mêmes racines la *synanthrine* et l'*inuloïde*.

Dextrines. — Rien n'est plus difficile que d'établir avec certitude la formule des dextrines, aussi le sujet est-il complexe et loin d'être élucidé.

On désigne sous le nom de dextrines des produits obtenus en partant de l'amidon que l'on modifie sous l'influence des acides, de la chaleur seule, ou d'un ferment.

Leur poids moléculaire est très élevé.

On attribue en effet aux plus simples de ces composés la formule $(C^6H^{10}O^5)^{40}$

On trouve des dextrines dans la manne du frêne et dans certaines plantes gommeuses; on en a aussi extrait de la viande de bœuf.

Le commerce utilise les dextrines sous le nom de gomme-line, gomméine, léiocome, gomme indigène etc.

On les prépare, en chauffant de l'amidon préalablement humecté d'une solution nitrique étendue puis séché.

On obtient de la dextrine à peu près pure, en dissolvant ce produit dans l'eau, en le décolorant par le noir animal et en le précipitant par l'alcool absolu. La dextrine ainsi obtenue est amorphe, soluble dans l'eau, possède un fort pouvoir rotatoire droit, propriété à qui elle doit son nom et enfin se colore en rouge pourpre par l'iode. L'empois d'amidon, saccharifié par la diastase, fournit toujours comme résidu une certaine quantité de dextrine qu'on peut précipiter par l'alcool et recueillir.

La dextrine réduit à chaud la liqueur de Fehling.

On a distingué toute une série de dextrines : l'*achroodextrine*, l'*érythro-dextrine* la *maltodextrine*, la *dextrine de bois* etc. Il se peut que tous ces corps existent et bien d'autres encore d'après les considérations que nous avons développées à propos des sucres. Mais on n'a pas de critérium certain de la pureté de ces corps.

Les dextrines fournissent du glucose par hydratation au moyen des acides étendus.

GLYCOGÈNE (C⁶H¹⁰O⁵)ⁿ.

Le glycogène existe à l'état normal dans le foie de l'homme et des herbivores. On le trouve aussi dans le foie des chiens nourris avec le sucre de canne, le glucose, l'inuline, la glycérine, et les matières albuminoïdes.

On l'a rencontré dans le pied de certains mollusques, dans les muscles de cheval, dans beaucoup de champignons, dans toutes les mucorinées, et enfin dans la levure de bière.

On le prépare au moyen du foie. On le fait bouillir pendant une heure avec de l'eau ; la décoction filtrée est précipitée par l'alcool ; le précipité est chauffé avec une solution étendue de potasse pour saponifier les matières grasses et détruire les matières azotées. On filtre et on précipite de nouveau par l'alcool.

C'est une poudre blanche qui, desséchée à 100°, répond à la formule $(C^6H^{10}O^5)^6 + H^2O$.

Le glycogène se dissout dans l'eau, en donnant un liquide opalescent.

L'iode le colore en rouge.

Les acides étendus le dédoublent en glucose, mais il se forme transitoirement de la dextrine et du maltose.

Le mélange sulfonitrique donne un éther tétranitrique.

AMIDON $(C^6H^{10}O^5)^n$.

On donne le nom d'amidon à un hydrate de carbone contenu dans les céréales, et plus spécialement le nom de fécule à l'amidon des pommes de terre. L'amidon du *sagus rumphii* porte le nom de sagou, celui du *Marantha arundinacea* le nom d'arrow-root, celui du *jatropha manioc* le nom de tapioca.

On fait sans preuves véritables, de tous ces amidons, la même espèce chimique. Il est possible et même vraisemblable qu'il n'en soit rien et que ces divers corps répondent à des types de condensation différente.

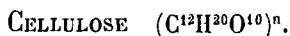
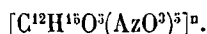
La détermination de la grandeur moléculaire, faite sur l'amidon soluble, conduirait pour l'amidon à la formule $(C^6H^{10}O^5)^{200}$; on conçoit le nombre considérable d'isomères que peut donner une formule aussi compliquée.

L'amidon présente, suivant son origine, des formes plus ou moins caractéristiques. Il est insoluble dans l'eau froide, l'alcool et l'éther. Cependant, broyé avec de l'eau, il donne un liquide qui se colore en bleu par l'iode. Chauffé avec de l'eau à une température variable pour chaque espèce, il se dissout, et par refroidissement, si la liqueur est suffisamment concentrée, il forme une gelée désignée sous le nom d'*empois*. Ce n'est pas là une véritable solution car si elle traverse un filtre ordinaire, elle ne passe pas à travers un filtre de porcelaine.

Mis en contact à froid avec de l'acide sulfurique, l'amidon donne une solution qui, précipitée par l'alcool, fournit de l'amidon soluble; celui-ci est dextrogyre.

L'amidon, chauffé avec les acides étendus, se dédouble en glucose et dextrine.

Le mélange sulfonitrique donne naissance à des éthers nitriques parmi lesquels un dérivé pentanitrique :



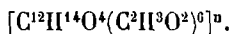
On ne sait rien sur la complexité moléculaire de la cellulose si ce n'est qu'elle doit être très grande. La cellulose forme en majeure partie la paroi des cellules et des vaisseaux de la plupart des végétaux. Elle est à peu près à l'état de pureté dans le coton, la moelle de sureau, le papier Berzélius et le vieux linge.

Insoluble dans l'eau, elle n'a ni saveur ni odeur; elle ne possède pas le pouvoir rotatoire.

Elle est soluble dans la *liqueur de Schweitzer*, liquide que l'on obtient, en faisant passer plusieurs fois de l'ammoniaque sur de la tournure de cuivre au contact de l'air. L'acide sulfurique concentré, le chlorure de zinc à chaud, ou un mélange de chlorure de zinc et d'acide chlorhydrique, la dissolvent; il est probable que ce n'est pas là une simple dissolution mais qu'il y a scission de la molécule en molécules plus simples; c'est ainsi que la cellulose traitée par le chlorure de zinc bleuit au contact de l'eau iodée, réaction que ne possède pas le produit primitif.

Si l'on plonge la cellulose, par exemple le papier, pendant une demi-minute dans de l'acide sulfurique renfermant un demi-volume d'eau et qu'on lave le papier ainsi préparé, on remarque qu'il est devenu presque transparent. Il constitue alors ce que l'on désigne sous le nom de *papier parchemin*. Il s'est formé dans ces conditions, une *hydrocellulose* $(C^{12}H^{22}O^{11})^n$ de même formule brute que le saccharose (Aimé Girard).

Les anhydrides d'acides réagissent sur la cellulose en donnant des éthers. L'anhydride acétique donne ainsi un éther hexacétique :



Le mélange sulfonitrique conduit à un mélange d'éthers nitri-

ques, principalement aux penta et hexanitratés $C^{12}H^{10}O^3(AzO^3)^5$ et $C^{12}H^{10}O^4(AzO^3)^6$ dont le mélange constitue la matière explosive désignée sous le nom de *fulmicoton* ou *coton-poudre*.

Ce produit mélangé au camphre fournit le *celluloïd*.

TUNICINE $(C^6H^{10}O^5)^n$.

Les ailes des coléoptères sont essentiellement formées de tunicine. Celle-ci est analogue à la cellulose et se comporte comme elle dans toutes ses réactions.

OBSERVATION. — On voit combien l'étude de cette partie de la série grasse est peu avancée, étant donnée la facilité avec laquelle on peut se procurer en abondance les matières premières. Les causes de ce retard sont avant tout la complexité extrême de la molécule, l'impossibilité de déterminer la grandeur de cette molécule, et en général l'obtention de corps mal définis ne cristallisant pas et par là ne permettant pas d'identifications certaines.

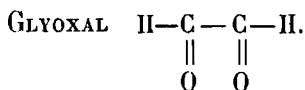
CORPS RENFERMANT DEUX FONCTIONS ALDÉHYDES

DIALDÉHYDES

Syn : Dials.

On ne connaît qu'un seul corps rentrant dans cette classe : c'est le premier terme de la série, le glyoxal (éthanedial).

On conçoit facilement ce fait en songeant avec quelle facilité les aldéhydes s'altèrent soit en s'hydrogénant, soit en s'oxydant, soit en donnant des produits de condensation.



Syn. : Ethanedial, aldéhyde oxalique.

On l'obtient dans l'oxydation ménagée de l'éthanediol, de l'éthanol ou de l'éthanal au moyen de l'acide azotique.

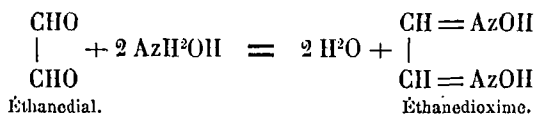
Pour le préparer, on introduit dans une éprouvette à pied, au moyen d'un entonnoir à long tube plongeant jusqu'au fond, d'abord de l'alcool, puis de l'eau et enfin de l'acide azotique. On a ainsi trois couches superposées par ordre de densité, que l'on abandonne pendant cinq à six jours; l'acide azotique diffuse peu à peu à travers l'eau, atteint l'alcool et l'oxyde lentement. On peut remplacer avantageusement l'alcool par l'aldéhyde et opérer avec les proportions suivantes :

Acide azotique de densité 1,37	64 ^{cc}
Acide azotique fumant.	2 ^{cc} ,5
Eau	20 ^{cc}
Aldéhyde en solution aqueuse à 50 p. 100.	160 ^{cc}

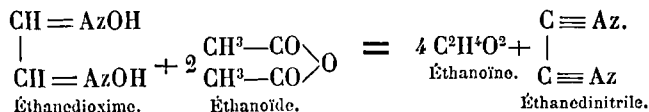
Dès que la réaction est terminée, on évapore la solution au bain-marie. Il s'est surtout formé du glyoxal et une petite quantité d'acides glyoxylique et oxalique. On neutralise par la chaux et on reprend par l'alcool. Le glyoxylate de calcium (éthanolate) et l'oxalate (éthanediate) sont insolubles dans ces conditions. En distillant l'alcool, on obtient le glyoxal comme résidu. On peut, pour l'avoir tout à fait pur, le transformer en combinaison bisulfite et le régénérer de celle-ci.

Le glyoxal se présente sous forme d'une masse amorphe; il n'est pas volatil; il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

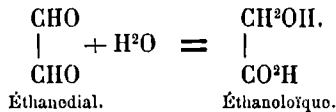
Le glyoxal se comporte dans toutes ses réactions comme si les deux fonctions aldéhyde étaient indépendantes. C'est un corps réducteur donnant avec les sels d'argent un miroir métallique. L'hydroxylamine s'y combine et fournit une dioxime :



Celle-ci, au contact de l'anhydride acétique, fournit le dinitrile correspondant : l'éthanedinitrile (cyanogène) :

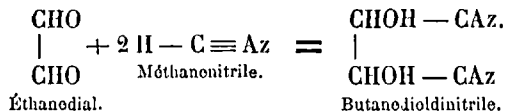


Les alcalis en solution alcoolique oxydent une des fonctions aldéhyde et réduisent l'autre, de sorte que le corps formé est un acide alcool :

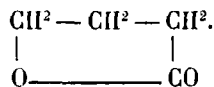


Cette réaction est de tous points comparable à celle qui se passe avec les aldéhydes, mais ici la même molécule a supporté les deux réactions.

Le glyoxal se combine avec deux molécules d'acide cyanhydrique pour donner le dinitrile tartrique transformable par hydratation en acide tartrique :



Le corps que l'on a décrit comme le dialdéhyde succinique est la lactone (Voy. ce mot) de l'acide 4-butanoloïque (*V. Oxybutyrique*) :



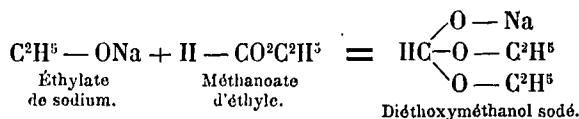
CORPS RENFERMANT UNE FONCTION CÉTONE ET UNE FONCTION ALDÉHYDE

Syn. : Alones.

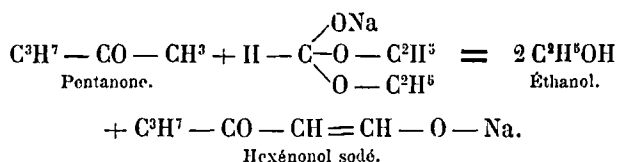
Le nombre des corps appartenant à cette classe est peu considérable; on connaît cependant deux réactions générales permettant de les obtenir.

La première, due à M. Claisen, consiste à traiter par l'éthylate de sodium bien exempt d'alcool et délayé dans l'éther, un mélange à molécules égales de cétone et d'éther formique.

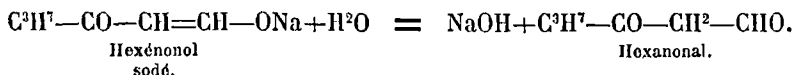
Dans une première phase l'éther formique forme avec l'éthylate alcalin l'ortho éther correspondant :



puis celui-ci réagissant sur la cétone donne deux molécules d'alcool et le dérivé sodé d'un alcool à fonction éthylénique :



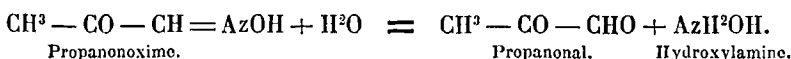
Ce dérivé sodé, au contact de l'eau, subit la transposition moléculaire ordinaire et donne naissance à la cétone aldéhyde :



La réaction ne s'effectue qu'avec les cétones méthylées $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}^3$ ou qui ont un reste CH^2 au voisinage de la fonction cétone $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}^2-\text{R}'$.

La seconde méthode consiste à traiter les aldoximes à fonction cétonique ou, inversement, les cétoximes à fonction aldéhydique, de façon à régénérer la fonction aldéhyde ou la fonction cétone (Pechmann).

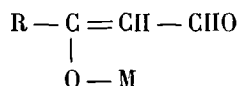
Ces oximes s'obtiennent du reste, par l'action de l'acide azoteux ou des éthers correspondants, sur les cétones ou les aldéhydes à fonction simple :



On réalise cette hydratation au moyen de l'acide chlorhydrique en opérant soit avec l'oxime libre, soit avec sa combinaison bisulfite.

Les aldéhydes à fonction cétonique sont peu stables, surtout ceux qui sont en position 3 : $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}^2-\text{CHO}$; mais les

dérivés métalliques de ces derniers sont susceptibles d'être isolés; ils répondent à la formule générale $R-CO-CHM-CHO$ ou à la formule tautomérique de celle-ci :

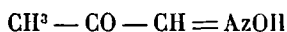


Ils sont colorés en violet par le perchlorure de fer.

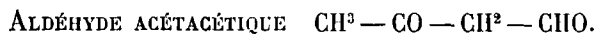


Syn. : Propanonal, aldéhyde pyruvique.

Ce corps a été obtenu avec la propanonoxime :

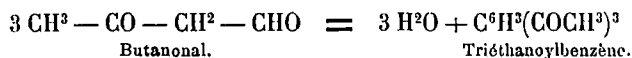


Il est volatil avec l'eau et très soluble dans ce véhicule.



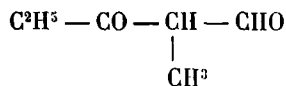
Syn. : Butanonal-2.

On ne peut l'obtenir à l'état libre car elle donne naissance immédiatement par déshydratation et condensation au triéthanoyle benzène :



mais on prépare par la méthode de Claisen au moyen de la propanone et du méthanoate d'éthyle, son dérivé sodé $CH^3-CO-CHNa-CHO$.

L'*hexanonal* $C^3H^7-CO-CH^2-CHO$ et le *méthyl-2 — pentanonal-3* :



n'offrent rien de particulier.

CORPS RENFERMANT DEUX FONCTIONS CÉTONES

DICÉTONES

Syn. : Diones.

On désigne sous le nom de dicétones, les corps qui renferment deux fois la fonction cétone.

Les corps qui appartiennent à cette classe possèdent des modes de préparation particuliers et des propriétés différentes suivant les places qu'occupent dans la molécule les deux fonctions cétoniques; il convient de les diviser en plusieurs groupes :

1° Les fonctions cétoniques sont côte à côte. Ces corps répondent à la formule générale : $R-CO-CO-R'$, R' pouvant être identique à R . On les désigne sous le nom de dicétones α ou de dicétones 1-2.

2° Les fonctions cétoniques sont séparées par un atome de carbone; les corps de cette classe répondent à la formule :



R' pouvant être semblable à R ; les atomes d'hydrogène du groupe central peuvent du reste être remplacés partiellement ou totalement par des restes alcoyles.

On les désigne sous le nom de dicétones β ou de dicétones-1-3.

3° Les fonctions cétoniques sont séparées par deux atomes de carbone dont les atomes d'hydrogène peuvent être remplacés partiellement ou totalement par des restes alcoyles.

Les corps de cette classe répondent à la formule générale :

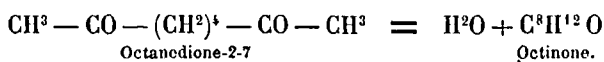


On les désigne sous le nom de dicétones γ ou de dicétones-1-4.

4° Les fonctions cétoniques sont séparées par trois atomes de carbone.

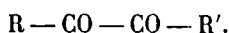
Les corps de cette classe sont désignés sous le nom de δ -dicétones ou dicétones-1-5.

Les dicétones dont les fonctions sont séparées par plus de trois atomes de carbone n'offrent aucune réaction spéciale, cependant elles donnent parfois naissance par déshydratation à des cétones à fonction indéterminée. Ainsi l'octanedione engendre, lorsqu'elle est chauffée avec une solution alcoolique de potasse, l'octinone :

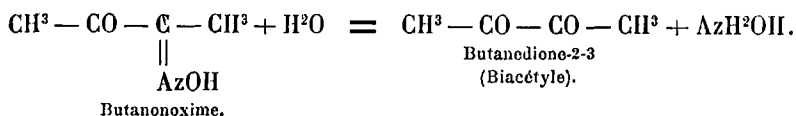


DICÉTONES α

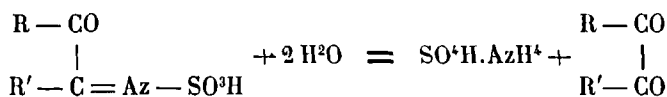
Syn. : Diones-1-2.



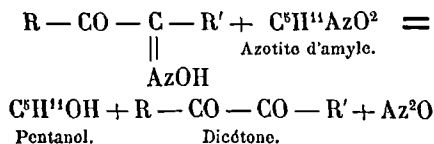
PRÉPARATIONS. — On les obtient en traitant les nitrosocétones (cétones-oximes) par de l'acide sulfurique dilué à 15 p. 100 (von Pechmann) :



On peut, au lieu d'opérer sur l'oxime elle-même, employer la combinaison bisulfite correspondante :



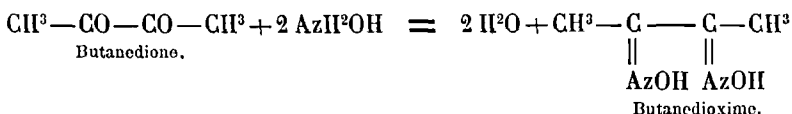
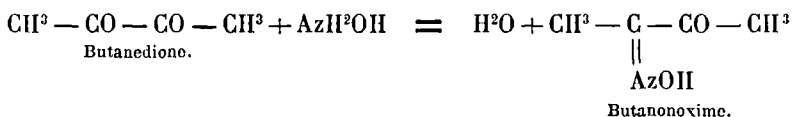
Les nitrosocétones se transforment directement en dicétones sous l'influence de l'azotite d'amyle :



Il se dégage du protoxyde d'azote.

On obtient les nitrosocétones, point de départ de la préparation des dicétones, en traitant par l'acide nitreux ou le

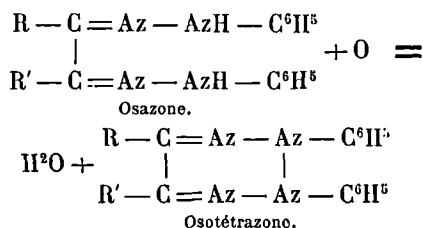
au dérivé nitrosé qui sert à les préparer, puis, par action ultérieure de l'hydroxylamine, elles donnent une dioxime :



Action de la phénylhydrazine. — De même, elles donnent, d'abord avec la phénylhydrazine une hydrazone puis une dihydrazone (osazone).

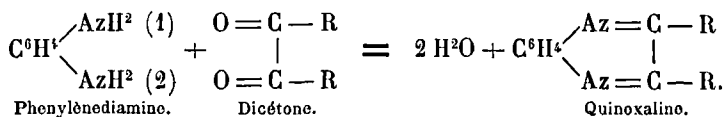
Ces osazones, chauffées avec de l'alcool et du perchlorure de fer, donnent des produits d'oxydation solubles en rouge brun dans l'éther.

On les a désignés sous le nom d'*osotétrazones*.



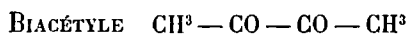
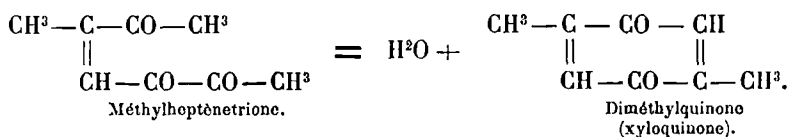
Celles-ci, à leur tour, peuvent perdre un groupe phénylamine pour donner des *osotriazones*.

Action des orthodiamines. — Les dicétones α , comme les cétones aldéhydes α et comme le dialdéhyde α (glyoxal) se condensent avec les orthodiamines, pour donner des quinoxalines (Voy. ce mot) :



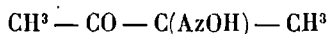
Action de l'ammoniaque. — L'ammoniaque fournit avec ces trois classes de corps des glyoxalines.

puis la même réaction se reproduit entre les deux molécules qui viennent de se souder et l'on obtient la quinone :

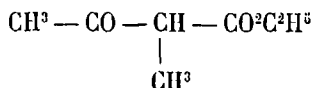


Syn. : Butanedione-2,-3.

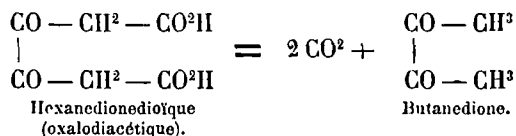
On l'obtient soit en partant de la nitrosobutanone :



soit en partant de l'éther méthylacétylacétique (méthyl-2 butanoate d'éthyle) :

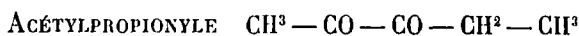


soit encore, en chauffant l'acide cétipinique qui perd deux molécules d'acide carbonique :



C'est un liquide verdâtre, à odeur de quinone. Il bout à 87°5-88° sans décomposition; il est plus léger que l'eau et soluble dans moins de quatre fois son poids de ce véhicule.

Il donne avec l'eau un hydrate cristallisé.



Syn. : Pentanedione.

Huile jaune foncé, bouillant à 108°, à odeur de quinone,

qui se transforme en diéthylquinone par condensation avec la soude.

L'acétylbutyryle $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$,

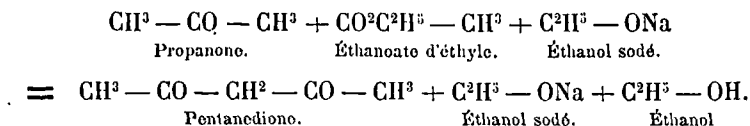
l'acétylisobutyryle $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH} \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$

et les homologues présentent des propriétés analogues.

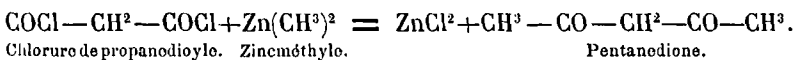
DICÉTONES β $\text{R} - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{R}'$

Syn. : Diones.1-3.

PRÉPARATIONS. — 1° *Au moyen des éthers sels et des cétones* — Les dicétones β s'obtiennent en faisant réagir sur un mélange de cétone méthyliée et d'un éther sel (Claisen) de l'éthylate de sodium, ou le sodium métallique; le mécanisme de la réaction est identique à celui qui préside à la formation des aldéhydes cétones :

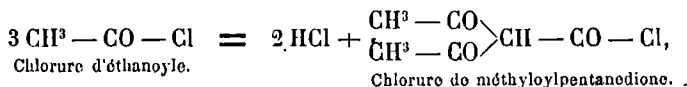


2° *Au moyen du chlorure de malonyle et des dérivés organométalliques du zinc.* — On obtient, en petite quantité, les dicétones β , en faisant réagir sur le chlorure de malonyle, en présence d'éther ordinaire, les dérivés organométalliques du zinc (Béhal et Auger) :

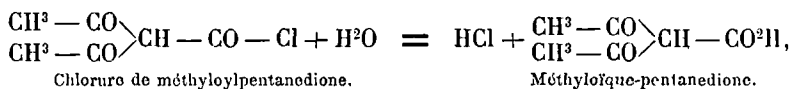


3° *Par l'action du chlorure d'éthanoyle sur le chlorure d'aluminium.* — On obtient le premier terme de la série, la pentanedioné $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CH}^3$ par l'action du chlorure d'acétyle sur le chlorure d'aluminium en présence du chloroforme (A. Combes).

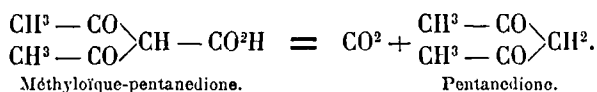
Il se forme d'abord le chlorure de l'acide diacétylacétique :



puis, au contact de l'eau, le chlorure d'acide est détruit et donne l'acide correspondant :



Enfin, cet acide instable perd de l'acide carbonique et donne l'acétylacétone :

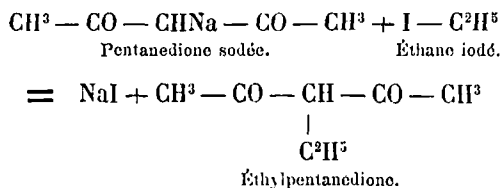


L'étude de cette classe de corps a pris un rapide essor grâce aux travaux de M. A. Combes sur le premier terme de la série, l'acétylacétone (pentanedione).

PROPRIÉTÉS. — Les dicétones β sont des liquides incolores, volatils, à odeur agréable.

Comme les aldéhydes cétoniques β , elles possèdent un caractère acide et l'un des atomes d'hydrogène du groupement CH^2 est remplaçable par un atome de métal. Les métaux alcalins ou les éthylates effectuent cette réaction, mais le caractère acide de ces dicétones est tellement prononcé, qu'elles déplacent l'acide acétique et l'acide carbonique de leurs combinaisons. Ainsi l'acétylacétone décompose le carbonate de magnésium à chaud et l'acétate à froid.

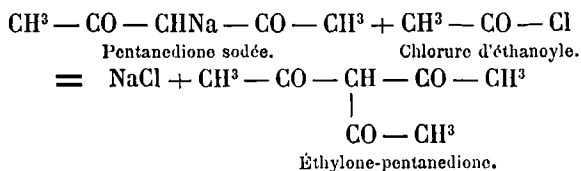
Obtention des homologues. — Ces dérivés métalliques, traités par les iodures alcooliques, font la double décomposition et donnent lieu au remplacement du métal par un reste alcoyle :



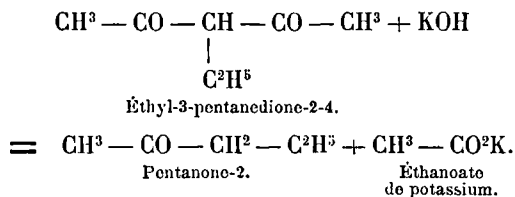
Cette nouvelle dicétone est elle-même capable de se combi-

ner au sodium et de réagir de nouveau sur une molécule d'iodure alcoolique.

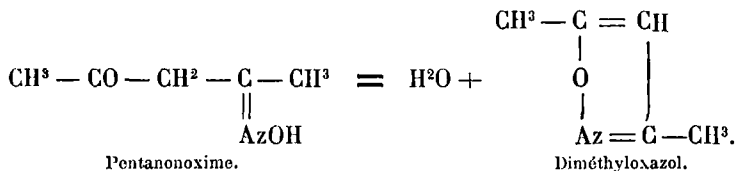
Action des chlorures d'acides sur les dérivés sodés. — Les dérivés métalliques des dicétones β réagissent de même sur les chlorures d'acides pour donner des tricétones; ainsi l'acétylacétone sodée et le chlorure d'éthanoyle donnent :



Dédoublément par les alcalis. — Les dicétones β , chauffées avec les alcalis en solution aqueuse, se scindent par hydratation en une molécule d'une cétone à fonction simple et une molécule d'acide :



Action de l'hydroxylamine. — Les dicétones β se combinent avec une molécule d'hydroxylamine, en éliminant une molécule d'eau pour donner naissance à des *oxazols* (Voy. ce mot), anhydrides internes d'oximes :



Action de la phénylhydrazine. — Une des réactions les plus remarquables des dicétones β , est la facilité avec laquelle elles fournissent des pyrazols avec la phénylhydrazine ou ses homologues.

La solution se colore en rouge et il se dégage de l'acide carbonique. La réaction est la suivante :

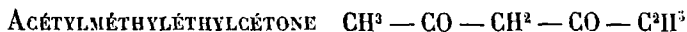


On épuise la liqueur au moyen du chloroforme qui enlève l'acétylacétone à la solution aqueuse.

La connaissance de cette réaction est due à M. A. Combes.

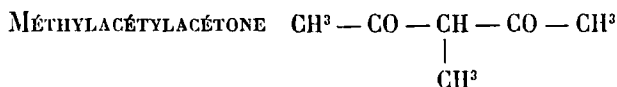
M. Claisen a donné la méthode suivante qui est générale : on dissout la propanone (acétone ordinaire) dans un excès d'éther acétique et on refroidit fortement le mélange ; on ajoute alors du sodium divisé très finement : un atome pour une molécule d'acétone. La réaction a d'abord lieu à froid puis on la continue à la température ordinaire, enfin, on chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution du sodium. On laisse refroidir, on ajoute de l'eau glacée et l'on sépare l'éther acétique (éthanoate d'éthyle) qui surnage l'acétylacétonate alcalin resté en solution aqueuse. On neutralise par l'acide acétique et l'on précipite l'acétylacétone par l'acétate de cuivre en solution concentrée. Le précipité est lavé et l'acétylacétone est mise en liberté par l'acide sulfurique. On épuise la solution au moyen de l'éther ou du chloroforme. Le rendement est de 50 p. 100.

L'acétylacétone est un liquide incolore d'odeur agréable qui bout à 137° et fond à 29°. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa densité à 0° est de 0,9786.



Syn. : Hexanedione-2-4.

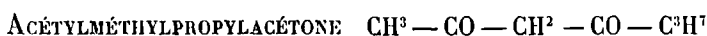
Obtenue par la méthode de Claisen en partant de la propanone et du propanoate d'éthyle ; elle bout à 158° et sa densité à 0° est 0,9538.



Syn. : Méthyl-3-pentanedione-2.-4.

Obtenue par l'action de l'iodure de méthyle sur l'acétylacé-
tone sodée; elle bout à 165°.

Le dérivé éthylié correspondant bout à 180°.

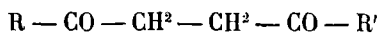


Syn. : Heptanedione-2.-4.

Bout à 161°.

DICÉTONES γ (DICÉTONES-1-4)

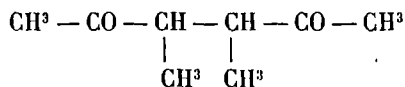
Syn. : Diones-1-4.



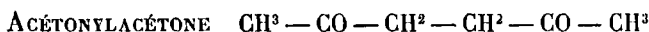
Le nombre de dicétones appartenant à ce type est peu con-
sidérable; on ne connaît en effet que l'hexanedione :



et la diméthyl-3-4-hexanedione :

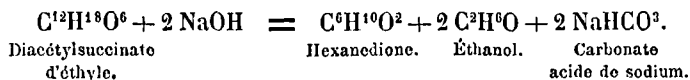


Nous prendrons comme type de cette classe l'hexanedione-
2-5 que l'on désigne sous le nom d'acétonylacétone.

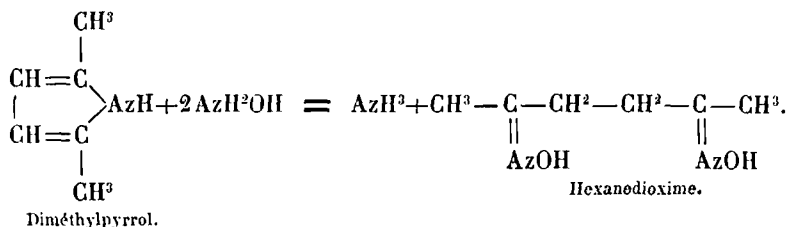


Syn. : Hexanedione-2.-5.

On la prépare en chauffant quelques heures au bain-marie
l'éther de l'acide diacétylsuccinique, avec une solution de soude
employée en quantité exactement suffisante pour répondre à
l'équation :

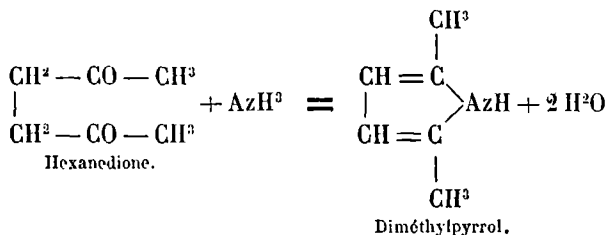


Chose remarquable, l'action de l'hydroxylamine sur le diméthylpyrrol conduit à l'obtention de la même dioxime :

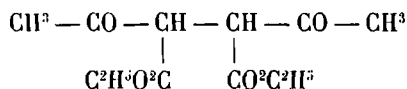


La chaîne pyrrolique s'ouvre, perd de l'ammoniaque et donne la dioxime saturée.

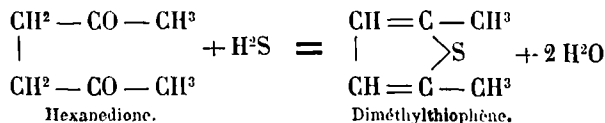
Inversement, l'acétonylacétone, chauffée avec une solution alcoolique d'ammoniaque, donne le diméthylpyrrol :



Les corps qui renferment deux fonctions cétoniques en positions 1.-4 se comportent de même. Tel est l'éther diacétylsuccinique :

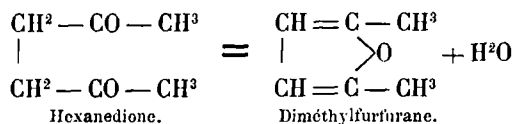


L'acétonylacétone donne avec le sulfure de phosphore le diméthylthiophène comparable au diméthylpyrrol :

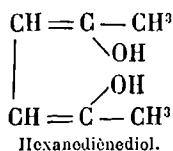


Enfin, si l'on enlève à l'acétonylacétone une molécule d'eau, au moyen des agents de déshydratation, par exemple, en la distillant en présence de chlorure de zinc ou d'anhydride phospho-

rique, on obtient le diméthylfurfurane qui n'est autre que du thiophène dont le soufre est remplacé par de l'oxygène :



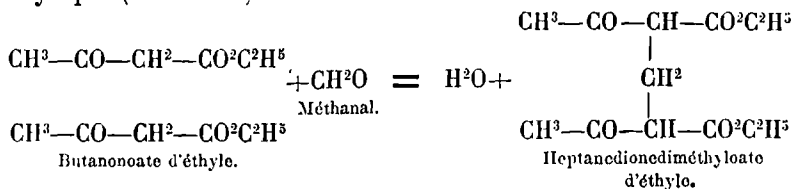
Toutes ces réactions cadrent mieux avec la formule tautomérique de l'acétonylacétone :



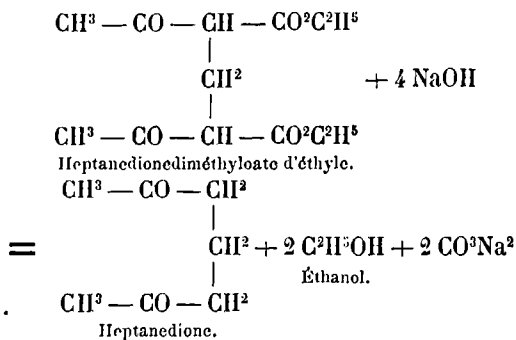
DICÉTONES δ (DICÉTONES-1-5)

Syn. : Diones 1-5.

PRÉPARATION. — Les dicétones-1-3. s'obtiennent en condensant l'aldéhyde méthylique (méthanal) ou ses homologues avec l'éther acétylacétique en présence d'une trace d'amine primaire et en saponifiant l'éther obtenu; ainsi, l'aldéhyde méthylique (méthanal) donne :



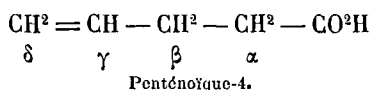
l'éther obtenu, saponifié, perd de l'acide carbonique et donne la dicétone :



carbure. Ces acides sont désignés sous le nom d'acides non saturés α - β ; la nouvelle nomenclature, les désigne par le nom du carbure correspondant terminé par oïque-2.

La fonction éthylénique peut être séparée par un atome de carbone de la fonction acide; le schéma qui les représente devient : $R-CH=CH-CH_2-CO^2H$, R pouvant être un atome d'hydrogène ou un reste de carbure saturé. On les désigne sous le nom d'acides non saturés $\beta\gamma$ ou, en nouvelle nomenclature, d'après le nom du carbure correspondant suivi de oïque-3.

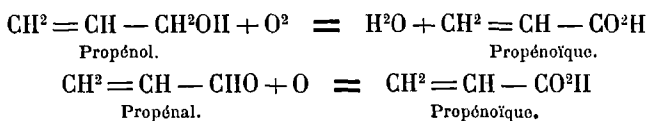
La fonction éthylénique peut être séparée par deux atomes de carbone de la fonction acide, on a ainsi les acides non saturés $\gamma\delta$; on ne connaît qu'un seul corps rentrant dans cette classe, c'est l'acide allylacétique :



Enfin, la fonction éthylénique peut encore être plus éloignée de la fonction acide. On indique dans ce cas la position de la liaison éthylénique par un chiffre.

PRÉPARATIONS. — 1° *Au moyen des alcools ou des aldéhydes à fonction carbure éthylénique.* — On oxyde avec précaution les aldéhydes ou les alcools; la fonction aldéhyde ou la fonction alcool sont transformées en fonction acide sans que la liaison éthylénique soit attaquée.

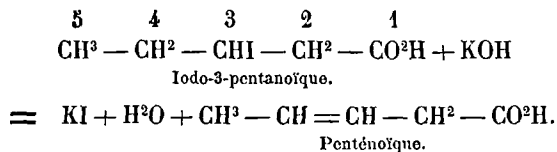
L'alcool allylique et l'acroléine donnent l'acide acrylique :



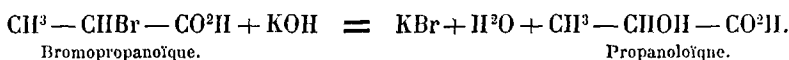
L'oxydation se fait pour l'alcool avec le mélange chromique ou l'acide azotique et pour l'aldéhyde avec l'oxyde d'argent.

2° *Au moyen des dérivés halogénés des acides gras.* — Les acides gras halogénés, qui possèdent un atome d'halogène en position 3 perdent facilement, sous l'influence des alcalis, une

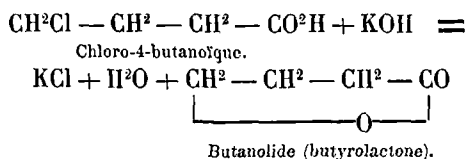
molécule d'hydracide, pour donner un acide à fonction éthylénique :



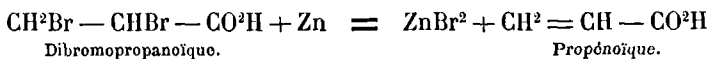
Si l'élément halogène est en position 2, on obtient l'acide alcool correspondant ou plutôt son éther oxyde et un peu d'acide à fonction éthylénique :



Les acides halogénés en position 4 donnent naissance aux lactones (Voy. ce mot) :



3° *Au moyen des dérivés bihalogénés des acides saturés.* — Les acides bihalogénés qui possèdent sur deux atomes de carbone contigus les atomes d'éléments halogènes, traités par la poudre de zinc, en présence d'alcool, donnent naissance aux acides à fonction éthylénique :

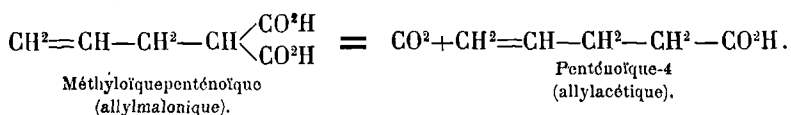


Les atomes de brome sont enlevés simultanément aux deux atomes de carbone voisins en formant une fonction éthylénique.

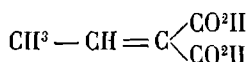
Cette réaction est tout à fait générale.

4° *Au moyen des iodures à fonction éthylénique et du cyanure de potassium.* — On chauffe les iodures à fonction éthylénique avec du cyanure de potassium en solution alcoolique; la réaction se passe comme si la fonction éthylénique n'existait

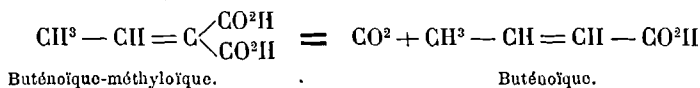
loïquepenténoïque) qui par, l'action de la chaleur, perd de l'acide carbonique à la façon ordinaire :



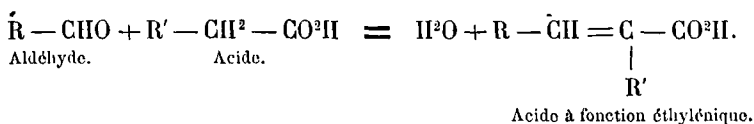
C'est une réaction du même ordre qui fournit les acides à fonction éthylénique en position 2; ainsi, l'acide éthylidène-malonique :



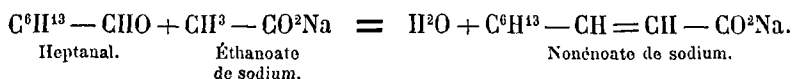
(méthylloïquebuténoïque), donne le buténoïque (Voy. le paragraphe suivant) :



6° *Par la condensation des aldéhydes avec les acides.* — Perkin a donné une réaction tout à fait générale dans la série aromatique, mais qui a été peu appliquée dans la série grasse; elle consiste à condenser un aldéhyde avec un acide. La réaction, au point de vue théorique, peut s'écrire de la façon suivante :

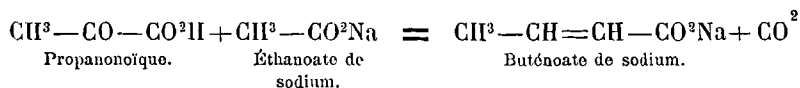


Elle s'effectue en faisant réagir sur un aldéhyde le sel de sodium d'un acide organique, en présence d'un agent de déshydratation, l'anhydride acétique; cette réaction s'effectue par exemple avec l'heptanal (aldéhyde œnanthylique) et l'éthanoate de sodium (acétate) :



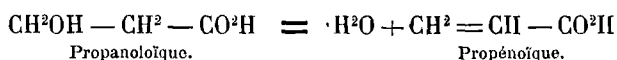
Le pentanal conduit à un résultat analogue. Il existe cependant un procédé détourné de celui-ci et qui paraît susceptible

d'une grande généralisation. Il consiste à chauffer les acides cétoniques α avec un mélange de sel et d'anhydride organique. Ainsi, l'acide pyruvique et l'acétate de sodium, en présence d'anhydride acétique donnent l'acide crotonique :



Le mécanisme de la réaction est le même que dans le cas précédent, l'acide pyruvique se dédoublant facilement en éthanal et anhydride carbonique.

7° *Par déshydratation des acides alcools.* — Les acides alcools perdent ou peuvent perdre de l'eau, pour donner naissance aux acides à fonction éthylénique ; cette réaction est caractéristique des oxyacides en position 3 qui se déshydratent avec la plus grande facilité :



Elle ne s'effectue pas avec les acides en position 4 et 5 qui donnent des lactones, et elle ne donne que des traces de produit à fonction éthylénique avec les acides alcools en position 2.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Les propriétés physiques des acides éthyléniques sont analogues à celles des acides gras saturés.

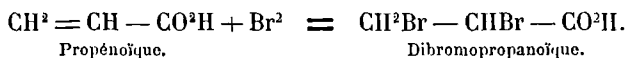
Quelques acides de cette série se trouvent combinés à la glycérine dans les graisses animales ou végétales, tel est l'acide oléique.

Les premiers termes de la série sont volatils sans décomposition et solubles dans l'eau en toutes proportions, mais leur solubilité dans ce solvant diminue à mesure que croît leur poids moléculaire. De même, les derniers termes ne sont plus volatils sans décomposition.

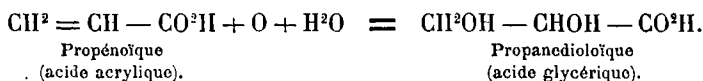
PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — *Action de l'hydrogène.* — L'hydrogène naissant ne se fixe qu'avec une grande difficulté sur les acides non saturés. Il est préférable, lorsqu'on veut les transformer en acides saturés, de les combiner d'abord avec un élément halogène ou un hydracide et de les traiter ensuite par l'amalgame de sodium en liqueur aqueuse ou hydroalcoolique,

ou de les chauffer avec une solution concentrée d'acide iodhydrique, à la température de 180° à 230°.

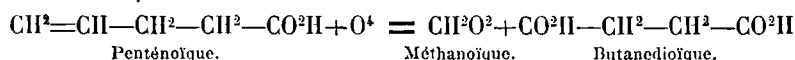
Action des éléments halogènes. — Le chlore et le brome se fixent avec facilité sur la liaison éthylnique et donnent des dérivés dihalogénés des acides saturés :



Action des agents d'oxydation. — Le permanganate de potassium, en solution à 1 p. 100, agit sur la fonction éthylnique de ces acides comme si celle-ci était indépendante, c'est-à-dire qu'il crée deux fonctions alcooliques (glycol); ainsi, l'acide acrylique donne l'acide glycérique :



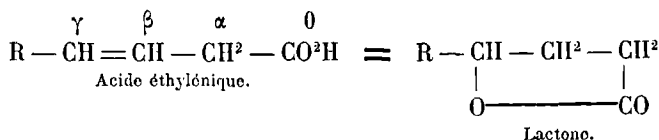
L'acide azotique et la potasse en fusion dédoublent généralement l'acide en provoquant la scission à l'endroit de la double liaison :



mais l'on ne pourrait baser avec certitude la constitution de l'acide sur un pareil dédoublement, car dans cette réaction, il y a souvent migration préalable de la liaison éthylnique, comme cela se passe, par exemple, avec l'acide oléique.

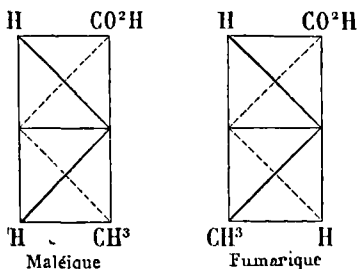
DIAGNOSE DE LA PLACE DE LA LIAISON ÉTHYLNIQUE. — M. Fittig a donné une méthode qui permet d'arriver rapidement à ce but ; elle est basée sur l'action de l'acide sulfurique.

Action de l'acide sulfurique. — Lorsqu'on chauffe à l'ébullition un acide à fonction éthylnique β - γ (pos. 3) avec un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique et d'eau, on observe que cet acide est transformé en un corps neutre, de même formule, en lactone (olide) :



STÉRÉOCHEMIE. — Ces acides, possédant une liaison éthylénique, peuvent, pour la plupart, se présenter sous deux formes stéréo-isomériques : la forme maléique et la forme fumarique.

Ainsi, le buténoïque peut donner les deux isomères suivants :



On réalise dans certains cas le passage d'un des isomères à l'autre, au moyen de l'hypoazolide; tel est le cas de l'acide oléique, qui se change en acide élaïdique, mais la transformation inverse n'est pas réalisable avec le même réactif.

SÉPARATION DES ACIDES A FONCTION ÉTHYLÉNIQUE ET DES ACIDES SATURÉS. — On peut séparer le plus souvent ces deux classes d'acides, en se basant sur ce fait, que les sels de plomb des acides à fonction éthylénique sont solubles dans l'éther. Cette propriété est surtout applicable aux acides à poids moléculaire élevé.

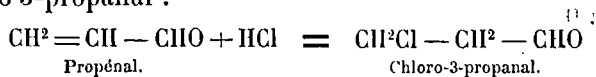
On a encore préconisé dans le même but la formation des sels de zinc et leur séparation par le sulfure de carbone, ceux des acides à fonction éthylénique étant solubles dans ce solvant.



Syn. : Propénoïque.

On le prépare en traitant l'acide β -iodopropionique par l'oxyde de plomb ou par la potasse; on peut encore oxyder l'acroléine par l'oxyde d'argent.

La meilleure méthode consiste à traiter à froid l'acroléine (propénal) par l'acide chlorhydrique gazeux. On obtient ainsi le chloro 3-propanal :



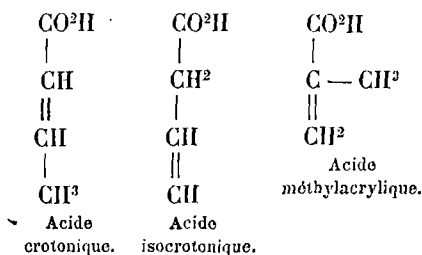
On oxyde ce dérivé halogéné au moyen de l'acide nitrique

fumant, de densité 1,47. Le produit de l'oxydation est le chloropropanoïque que l'on chauffe ensuite dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, avec une solution aqueuse de soude ou de potasse titrée, employée en quantité supérieure d'un dixième à la quantité théorique. La chauffe dure quatre ou cinq heures; on laisse refroidir et on met en liberté l'acide par un poids déterminé d'acide sulfurique. On distille et l'acide passe à la distillation. On a ainsi une solution aqueuse d'acide acrylique pur (Moureu et Darzens). L'acide acrylique fond à 8° et bout à 140°; il possède une odeur rappelant celle de l'acide acétique. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il n'est pas stable car il se transforme lentement en un polymère solide. Oxydé par le permanganate à 1 p. 100, il donne l'acide glycérique :

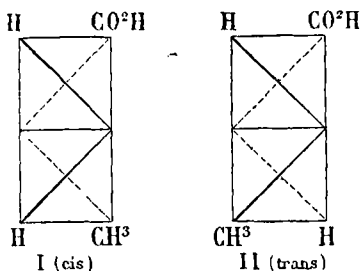


Il fixe le brome pour donner le dibromopropanoïque.

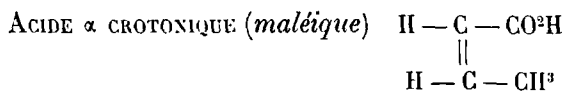
ACIDES CROTONIQUES. — La théorie prévoit dans le plan, trois acides crotoniques isomères :



et de plus, l'acide crotonique proprement dit peut donner naissance à un isomère stéréochimique :



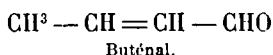
Ces quatre acides sont connus.



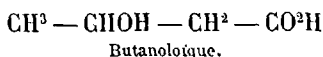
Syn. : Buténoïque-2.

Il répond au schéma 1.

On l'obtient par l'oxydation de l'aldéhyde crotonique :

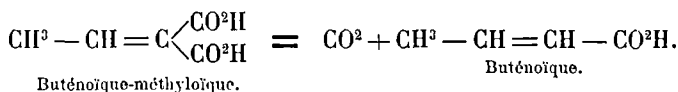


par la distillation de l'acide β -oxybutyrique :

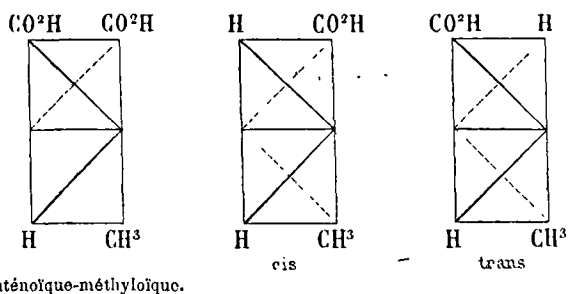


ou encore par l'action de la potasse alcoolique sur les dérivés halogénés correspondant à cet acide alcool.

On le prépare en décomposant l'acide éthylidènemalonique au moyen de la chaleur :



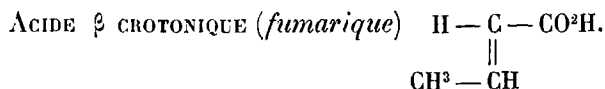
Cette décomposition doit donner vraisemblablement naissance aux deux isomères stéréochimiques. Il n'y a pas, *a priori*, de raison pour que l'un des groupements acides s'en aille plutôt que l'autre, ces deux réactions doivent donc se faire simultanément et s'il en est ainsi on doit obtenir les deux isomères comme le montrent les schémas suivants :



L'acide crotonique ordinaire cristallise en fines aiguilles

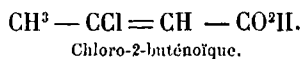
ou en prismes monoclinaux. Il fond à 72° et bout à 180°-181°.

Il est soluble dans environ 12 fois et demie son poids d'eau à la température ordinaire.



Syn. : Acide quarténylique, buténoïque-2.

Cet acide, isomère stéréochimique du précédent, se trouve dans l'acide pyrroligneux. On l'obtient en traitant par l'amalgame de sodium l'acide β -chlorocrotonique :

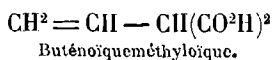


Il est liquide et bout à 172° en se transformant partiellement en son isomère. Il a l'odeur de l'acide butyrique, il est miscible en toutes proportions avec l'eau.

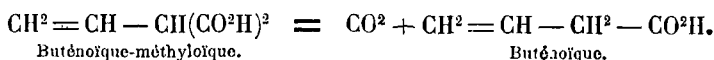


Syn. : Buténoïque-3.

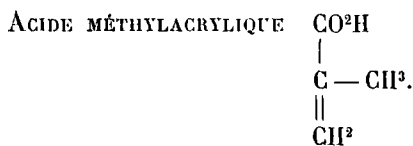
On obtient cet acide, à côté de la lactone γ -oxybutyrique (butanolide), quand on chauffe l'acide éthylénemalonique :



ou l'acide oxyéthylmalonique : $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CH}^2 - \text{CH}(\text{CO}^2\text{H})^2$



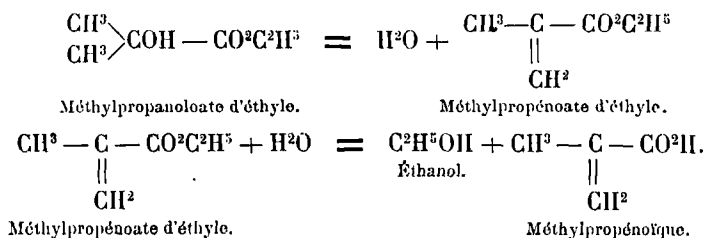
Il fond à 18°-19° et bout à 180°-181°. Il est très volatil et ne fixe point le brome à froid en solution sulfocarbonique.



Syn. : Acide méthacrylique, méthyl-2-propénoïque.

On le trouve en petite proportion, dans l'huile de camomille romaine (*anthesis nobilis*).

On l'obtient, en petite quantité, en traitant l'oxyisobutyrate d'éthyle par le perchlorure de phosphore, qui se comporte à la fois comme un agent de déshydratation et de saponification :

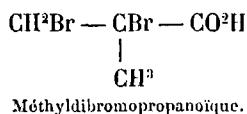


On le prépare au moyen de l'acide citrabromopyrotartrique que l'on chauffe avec de l'eau ou du carbonate de sodium en solution aqueuse :



Il fond à 16° et bout à 160°,5; il est facilement soluble dans l'eau.

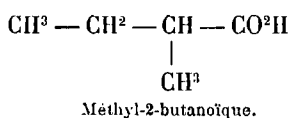
Il fixe deux atomes de brome pour donner l'acide dibromoisobutyrique :



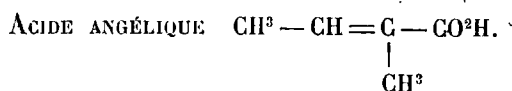
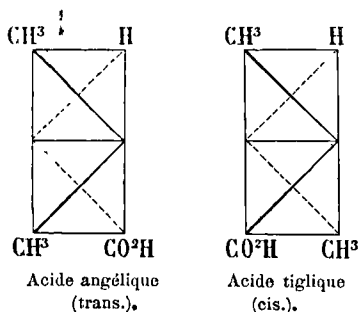
Penténoïques. — L'étude des acides en C⁵ à fonction éthy-lénique n'est pas encore complète, et l'on conçoit facilement combien il est difficile de se reconnaître dans le nombre considérable d'isomères susceptibles de passer, d'une façon souvent inattendue, de l'un à l'autre.

Les deux acides les mieux connus de ce groupe sont l'acide angélique et l'acide tiglique qui sont isomères stéréochimiques (Wislicenus).

En effet, fondus avec les alcalis, ces deux acides se scindent en acide acétique et acide propionique. Traités par l'acide iodhydrique, ils donnent tous deux le méthyl-2-butanoïque :



On les représente par les schémas



Syn. : Méthylbuténoïque, acide α -méthylisocrotonique.

On le trouve dans l'essence de camomille romaine (*anthemis nobilis*) à l'état d'éther isobutylique, d'éther amylique, d'éther hexylique et d'éther de l'anthémol ($\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{OII}$).

On le trouve encore à l'état de liberté, à côté des acides acétique et valérique, dans la racine d'angélique.

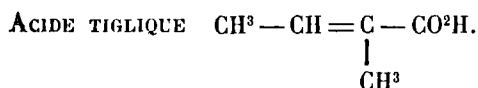
Pour le préparer, on met en contact l'essence de camomille romaine, avec la moitié de son poids de potasse dissoute dans une égale quantité d'eau. On laisse en contact 24 heures, on décante la liqueur surnageante et la solution aqueuse est traitée

1. Cette même essence renferme l'éther tiglique de l'alcool amylique, de l'alcool hexylique et de l'anthémol.

par l'acide sulfurique étendu puis épuisée à l'éther. Celui-ci est distillé et le résidu fractionné; la portion qui passe vers 185° cristallise. On la recueille et on essore les cristaux, c'est l'acide cherché.

L'acide angélique fond à 45°,5 et bout à 185°. Il est peu soluble dans l'eau froide mais se dissout facilement dans l'eau chaude.

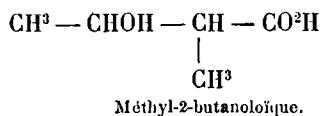
L'acide iodhydrique et le phosphore le transforment à 180°-200° en acide valérique (méthylbutanoïque). L'amalgame de sodium est sans action sur lui.



Sny. : Méthyl-2-buténoïque, acide méthylcrotonique.

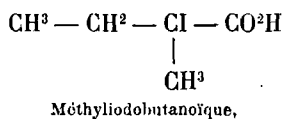
Il existe combiné à la glycérine dans l'huile de croton, et nous avons vu qu'il accompagne l'acide angélique dans la camomille et la racine d'angélique. La cévadine chauffée avec une solution alcoolique de potasse, se dédouble en acide tiglique et cévine.

On le prépare en chauffant à 200° l'éther méthyl-β-oxybutyrique (méthylbutanoïque) :



obtenu au moyen de l'éther méthylacétylacétique.

Il cristallise en tables ou en aiguilles tricliniques fusibles à 64°,5, il bout à 198°,5. Il fixe l'acide iodhydrique à froid pour donner un acide valérique iodé :



Parmi les autres acides à fonction éthylénique présentant quelque importance, il faut signaler l'acide hypogéique, l'acide

oléique, l'acide érucique et l'acide brassidique qui, combinés à la glycérine font partie de graisses végétales.

ACIDE HYPOGÉIQUE $C^{16}H^{30}O^2$.

On le trouve à côté de l'acide arachique et de l'acide oléique dans l'huile d'arachide (*arachis hypogea*) où ces trois acides sont à l'état d'éthers saturés de la glycérine.

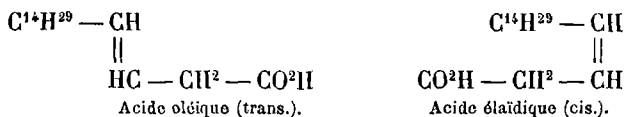
On le prépare en saponifiant l'huile d'arachide au moyen d'une solution alcaline et en faisant cristalliser dans la plus petite quantité d'alcool possible les acides mis en liberté par un acide. Dans ces conditions, c'est l'acide arachique qui se dépose le premier. On distille l'alcool dans un courant d'hydrogène et le résidu cristallisé est exprimé et dissous de nouveau dans l'alcool. S'il se sépare des cristaux, ils sont constitués par de l'acide arachique; si l'alcool ne dépose rien on ajoute de l'eau à la solution et l'acide hypogéique se dépose.

Les cristaux se présentent sous forme d'amas d'aiguilles fusibles à 33°.

Cet acide s'oxyde à l'air, et se combine directement au brome.

ACIDE OLÉIQUE $C^{18}H^{34}O^2$.

L'acide oléique se présente sous deux formes stéréochimiques, l'acide oléique et l'acide élaïdique :



Ce dernier, a été considéré pendant longtemps, comme un polymère du premier; mais sa grandeur moléculaire a fait écarter cette hypothèse, et comme il donne les mêmes produits de dédoublement que l'acide oléique on est conduit à l'envisager comme un isomère stéréochimique de ce dernier. L'acide oléique existe dans la plupart des graisses à l'état d'éther de la glycérine (trioléine). Cette trioléine forme la totalité ou la presque totalité de certaines huiles végétales comme les huiles d'olives,

d'amandes douces etc. Elle existe aussi dans les graisses animales, par exemple dans le saindoux.

L'acide oléique est un produit industriel qui est le résidu de la fabrication des bougies stéariques. On l'obtient pur en faisant le sel de plomb que l'on dissout dans l'éther puis en transformant ce sel de plomb en sel de baryum au moyen du chlorure de ce métal. On purifie alors par cristallisation dans l'alcool le sel de baryum desséché et on met finalement l'acide en liberté, au moyen d'un acide minéral.

L'acide oléique n'a ni saveur, ni odeur. Il fond à 14°. Il ne distille pas sans décomposition à l'air libre; il bout sans altération à 233° sous 10 millimètres. Sa solution alcoolique est neutre au tournesol.

Fondu avec un alcali, il donne de l'acide acétique et de l'acide palmitique. Chauffé à 200°-210° avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge il se transforme en acide stéarique; l'acide azoteux le transforme à froid en acide élaïdique.

ACIDE ÉLAÏDIQUE $C^{18}H^{34}O^2$

L'acide élaïdique se prépare par l'action de l'acide azoteux sur l'acide oléique pur. Du reste, le même réactif transforme l'oléine (trioléine) en élaïdine (triélaïdine).

L'acide élaïdique cristallise dans l'alcool en lamelles; il fond à 44°-45°

Il est facilement soluble dans l'alcool et sa solution est acide.

Il se combine au brome et, fondu avec la potasse, donne comme l'acide oléique les acides acétique et palmitique; il donne de même de l'acide stéarique par l'action hydrogénante de l'acide iodhydrique.

ACIDE ÉRUCIQUE $C^{22}H^{42}O^2$.

L'acide érucique existe combiné à la glycérine dans quelques huiles de crucifères (*brassica napus*, *sinapis nigra*, *sinapis alba* etc.).

Il fond à 33° et se combine directement au brome. Sous l'in-

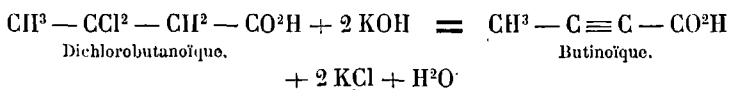
fluence de l'acide azoteux, il donne naissance, à froid, à un isomère stéréochimique, l'*acide brassidique* qui fond à 60°.

Ces deux acides fondus avec de la potasse se scindent en acide arachique, $C^{20}H^{40}O^2$ et acide acétique $C^2H^4O^2$.

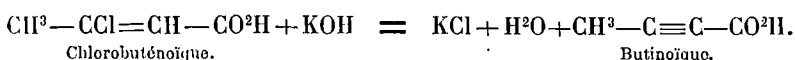
CORPS RENFERMANT UNE FONCTION ACIDE ET UNE FONCTION CARBURE ACÉTYLÉNIQUE

Préparations. — 1° *Au moyen des dérivés dihalogénés des acides monobasiques.* — On obtient ces acides quand on traite les dérivés dihalogénés¹ des acides monobasiques par un excès de potasse en solution alcoolique.

On leur enlève deux molécules d'hydracide et l'on obtient ainsi, des acides à fonction acétylénique :

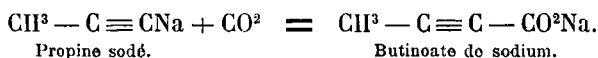


On peut traiter de même un acide à fonction éthylénique monohalogénée :



Cette réaction ne conduirait pas au résultat attendu si l'un ou les deux atomes d'halogène étaient en position 4 (γ); on tomberait dans ce cas sur une lactone non saturée (à fonction éthylénique).

2° *Au moyen des dérivés sodés des carbures acétyléniques.* — Les dérivés sodés des carbures acétyléniques fixent directement de l'acide carbonique, pour donner un acide à fonction carbure acétylénique substitué; ainsi, le propine sodé donne le butinoate de sodium :

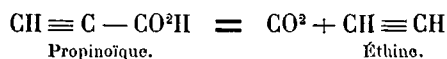


PROPRIÉTÉS. — Ces acides possèdent à la fois les propriétés des carbures acétyléniques et celles des acides monobasiques.

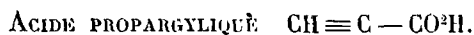
1. Il est évident que les deux atomes d'éléments halogènes doivent être fixés soit au même atome de carbone soit à deux atomes de carbone voisins.

Ainsi, l'acide propargylique (propinoïque) $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CO}^2\text{H}$, qui possède une fonction carbure acétylénique vrai et une fonction acide, donne avec les alcools des éthers sels qui précipitent, à la façon des carbures acétyléniques vrais, les réactifs cuivreux et argentique.

Il faut cependant remarquer, que la stabilité de ces acides est moindre que celle des acides saturés. En effet, à une température généralement inférieure à leur point d'ébullition, ils se scindent en acide carbonique et en carbure; l'acide propargylique donne de l'éthine et de l'acide carbonique :



il en est de même de leurs sels.



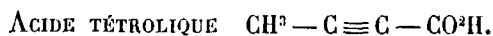
Syn. : Acide propiolique, propinoïque.

On le prépare en chauffant en solution aqueuse le sel monopotassique de l'acide acétylènedicarbonique (butinedioïque) jusqu'à réaction neutre :



Il faut surveiller la réaction, car l'acide propargylique se décompose à son tour en acide carbonique et acétylène (éthine). On laisse refroidir la solution, on l'acidule pour mettre l'acide en liberté, on épuise au moyen de l'éther et on distille enfin ce dernier.

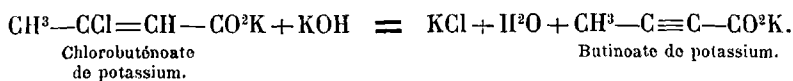
L'acide cristallise et fond à 6°; il bout à 92° sous 50 millimètres. Il possède une odeur forte d'acide acétique et donne naissance, comme les carbures acétyléniques, à une condensation benzénique, sous l'influence du temps et du soleil. Il forme l'acide trimésique $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CO}^2\text{H})^3$



Syn. : Butinoïque. Acide allylènedicarbonique.

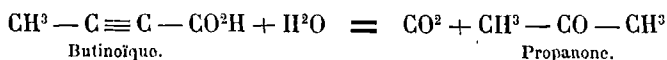
On le prépare en traitant par la potasse alcoolique l'éther

β -chlorocrotonique (obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'éther acétylacétique) :



Il fond à 76° et bout à 203°. Il se décompose un peu plus haut, en propine et acide carbonique, réaction inverse de sa formation synthétique à partir des mêmes produits. Chauffé avec de l'eau vers 300°, il donne de l'acétone (propanone) et de l'acide carbonique (Desgrez).

C'est là une réaction normale, l'acide se décompose d'abord en propine et CO² et le propine s'hydrate pour donner de l'acétone (propanone) :



L'acide sorbinique que l'on trouve dans le fruit du sorbier des oiseaux aurait pour formule :



Il convient encore de mettre en appendice un certain nombre d'acides obtenus en partant des acides éthyléniques que l'on traite par le brome et auxquels on enlève ensuite deux molécules d'hydracide par la potasse. Tels sont les acides lauronolique C⁹H¹⁴O², myristolique C¹⁴H²⁴O², palmitolique C¹⁶H²⁸O², stéarolique C¹⁸H³²O². Enfin il faut encore ranger dans les acides non saturés l'acide béhénolique C²²H⁴⁰O² et un acide des graisses, l'acide linoléique dont les constitutions ne sont pas connues.

ACIDE LINOLÉIQUE C¹⁸H³²O².

Il existe combiné à la glycérine, dans les huiles de lin, de pavot et dans les semences de soleil. On l'obtient en saponifiant l'huile de lin, précipitant le savon par le chlorure de calcium, recueillant le précipité, le lavant et mettant ensuite l'acide en liberté.

C'est un produit huileux, s'oxydant à l'air et qui, chauffé à 200° avec l'acide iodhydrique et le phosphore donne de l'acide stéarique.

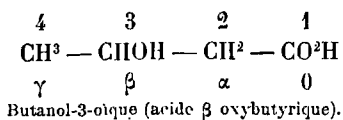
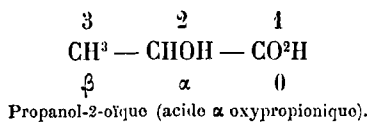
CORPS RENFERMANT UNE FONCTION ACIDE ET UNE FONCTION ALCOOL

Syn. : Acides alcools, oloïques.

Comme tous les corps à fonction complexe, les acides alcools possèdent à la fois les propriétés des alcools et celles des acides; ils sont capables, par leur fonction acide, de donner des sels et des éthers-sels, et par leur fonction alcool, de donner naissance à des éthers oxydes.

Les relations qui s'établissent dans la même molécule entre la fonction alcoolique et la fonction acide, ou le retentissement de l'une des fonctions sur l'autre, dépendent des positions respectives de ces deux fonctions dans la molécule.

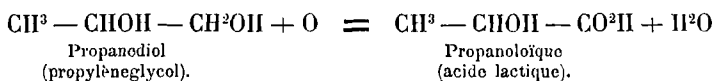
C'est donc ce qu'il importe de considérer dans leur étude. Aussi, les divise-t-on en acides alcools α , β , γ , δ , etc., suivant que la fonction alcoolique est contiguë à la fonction acide ou en est séparée par un, deux, trois atomes de carbone. Il vaut mieux employer les chiffres qui indiquent la situation réciproque des deux fonctions :



On peut se servir, pour les obtenir de corps à fonction alcoolique, sur lesquels on crée une fonction acide, ou inversement de corps à fonction acide sur lesquels on greffe une fonction alcoolique, ou enfin partir de dérivés divers.

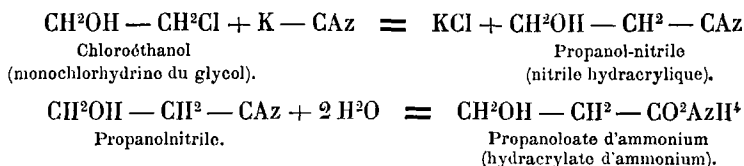
Modes d'obtention à partir des corps à fonction alcoolique.

— *Au moyen des glycols.* — 1° Lorsque l'on oxyde avec précaution un glycol à fonction alcool primaire, on peut transformer cette fonction en fonction aldéhyde, puis en fonction acide et obtenir finalement un acide alcool; le propanediol donne ainsi le propanoloïque :



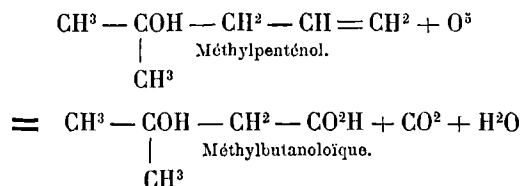
Les glycols qui ne renferment pas de fonction alcool primaire, fournissent également, par oxydation, des acides alcools, mais il va de soi que ceux-ci renferment moins d'atomes de carbone que le glycol primitif.

2° *Au moyen des dérivés halogénés des alcools.* — Les dérivés halogénés des alcools réagissent, en solution alcoolique, sur le cyanure de potassium, pour donner naissance à un nitrile alcool qui, par hydratation ultérieure, conduira à l'acide alcool cherché :



3° *Au moyen des alcools tertiaires à fonction éthylénique.* — Les alcools tertiaires à fonction éthylénique, traités à froid par le permanganate de potassium en solution étendue, sont oxydés à l'endroit de la double liaison, et donnent des acides alcools tertiaires, la fonction alcoolique ayant persisté.

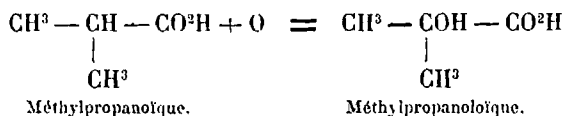
Ainsi, le méthylpenténol donne le méthylbutanoloïque :



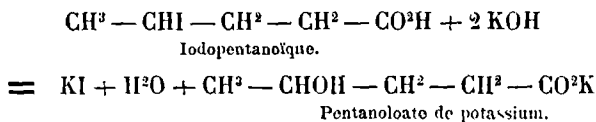
En partant des acides. — 4° *Au moyen des acides à carbone tertiaire.* — Les acides saturés qui renferment un atome

de carbone tertiaire donnent naissance, par oxydation, sous l'influence du permanganate de potassium à un acide à fonction alcool tertiaire.

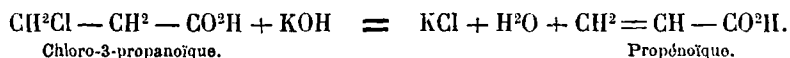
Ainsi le méthyl-2-propanoïque donne le méthyl-propanol-ïque :



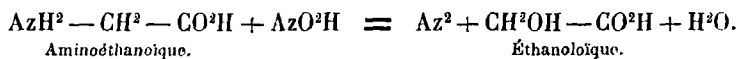
5° *Au moyen des acides halogénés.* — Les acides halogénés, chauffés avec les alcalis ou avec l'oxyde d'argent, donnent naissance aux sels de l'oxyacide correspondant :



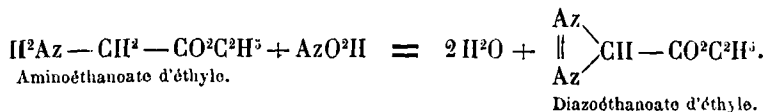
Cette réaction, qui s'effectue bien avec les acides halogénés 2, 4, 5, conduit au contraire avec les acides 3 aux acides à fonction éthylénique :



6° *Au moyen des acides à fonction amine.* — Si l'on traite par l'acide azoteux en solution aqueuse et acide les acides possédant une fonction amine on remplace la fonction amine par une fonction alcool, le glycolle donne l'acide glycolique :

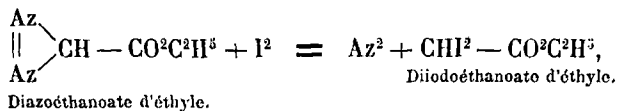


En opérant avec les éthers correspondants aux acides aminés on peut isoler des dérivés diazoïques :

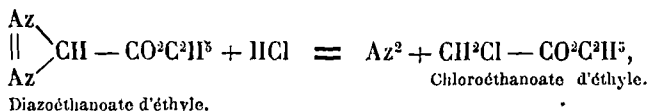


Ceux-ci ne correspondent pas aux dérivés fournissant l'alcool, mais bien à un dérivé aldéhydique. En effet, ces dia-

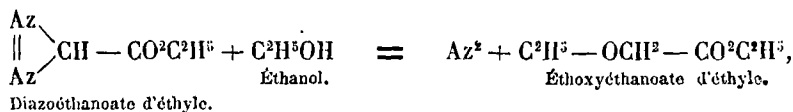
zoïques gras réagissent sur les halogènes pour remplacer leurs deux atomes d'azote par deux atomes d'halogène :



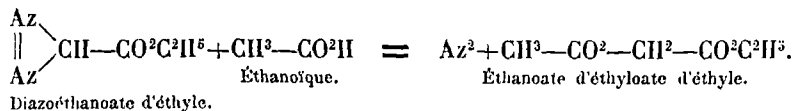
ou sur une molécule d'hydracide pour donner un dérivé mono-halogéné :



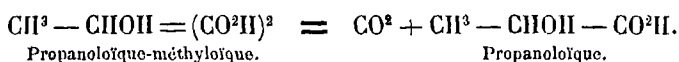
de même, ils réagissent sur les corps organiques, en donnant avec les alcools des éthers oxydes :



et avec les acides, des éthers sels :



7° *Au moyen des acides maloniques à fonction alcoolique.* — Si l'on chauffe un acide malonique à fonction alcoolique, il perd à température peu élevée, comme le font tous les acides maloniques, une fonction acide par suite de l'élimination d'une molécule d'acide carbonique et l'on obtient un corps à fonction alcool et acide :



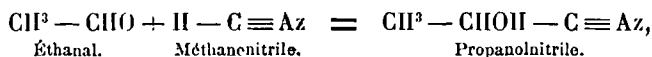
Au moyen de divers dérivés. — On voit que, jusqu'ici, ce sont des méthodes générales qui ont été appliquées soit à la création d'une fonction alcool, soit à la création d'une fonction acide.

Nous allons étudier maintenant les méthodes de préparation spéciales à cette classe de corps.

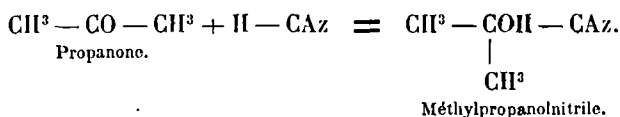
1° *Au moyen des aldéhydes ou des cétones et de l'acide cyanhydrique.* — L'acide cyanhydrique (méthanenitrile) se fixe à

froid sur les aldéhydes et les cétones pour donner des alcools nitriles que l'hydratation ultérieure transforme en acides alcools.

L'éthanal donne le propanolnitrile :



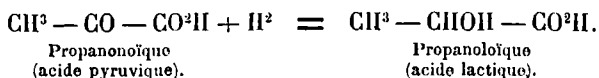
La propanone donne le méthylpropanolnitrile :



On voit que les aldéhydes donnent naissance dans cette réaction à une fonction alcool secondaire et les cétones à une fonction alcool tertiaire.

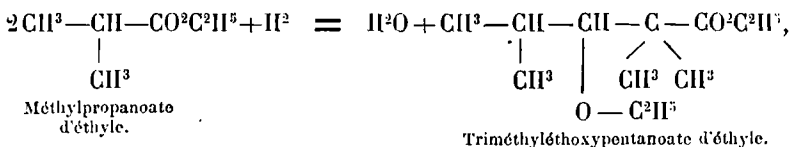
Voici comment on opère pour préparer ces nitriles : on chauffe, en vase clos, à 100°, pendant trois à quatre heures, les aldéhydes ou les cétones, avec une solution d'acide cyanhydrique à 20 ou 30 p. 100, employée en quantité calculée, ou bien on dissout l'aldéhyde ou la cétone dans l'éther, on y ajoute la quantité théorique de cyanure de potassium pulvérisé et on verse peu à peu dans le mélange de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse concentrée. On abandonne ensuite le mélange à lui-même pendant quelque temps, on décante l'éther et on le distille en opérant sous une hotte tirant bien. Le résidu constitue le nitrile-alcool.

2° *Par hydrogénation des aldéhydes et des cétones à fonction acide.* — Les aldéhydes ou les cétones à fonction acide donnent naissance, sous l'influence des agents d'hydrogénation, aux acides alcools. Ainsi, sous l'influence de l'amalgame de sodium, le propanonoïque donne le propanoloïque :



3° *Par condensation des éthers des acides homologues de l'éthanoïque.* — L'éther acétique se condense sous l'influence du sodium, comme nous le verrons, pour donner naissance à un

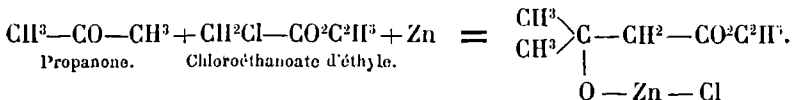
acide à fonction cétonique (éther acétacétique) avec séparation d'éthanol. Les homologues, au contraire, ne perdent plus d'alcool et donnent des corps à la fois éther oxyde et éther sel des acides alcools :



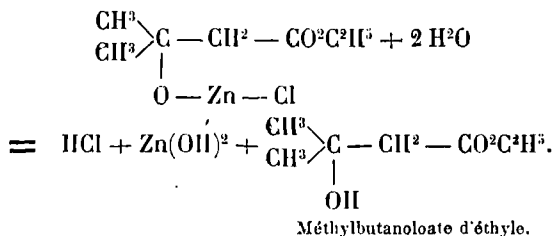
La fonction alcoolique est toujours créée en position β .

1^o *Au moyen des cétones, des éthers du chloroéthanoïque et du zinc.* — Si on laisse en contact pendant plusieurs mois à froid les cétones, le chloroéthanoate d'éthyle et le zinc, on obtient finalement des acides alcool ou plutôt les éthers sels correspondants; la propanone fournit ainsi le méthylbutanoate d'éthyle.

La réaction se passe en deux phases : dans la première, on obtient un dérivé organométallique :

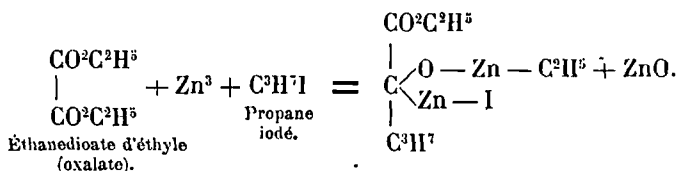


Le zinc a établi l'union de la fonction cétonique avec le groupement chloré de l'éthanoate d'éthyle. Il se forme ainsi une sorte d'oxychlorure qui n'est, en réalité, qu'un dérivé chlorozincique d'une fonction alcoolique. En effet, il se double sous l'influence de l'eau en régénérant la fonction alcoolique correspondante :



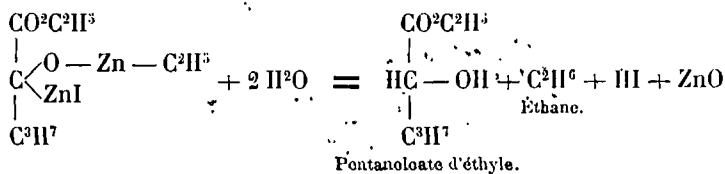
Cet éther, saponifié par les alcalis et traité par un acide, fournit l'acide correspondant.

3° Par condensation des dérivés organométalliques du zinc avec l'éther oxalique (éthanedioate d'éthyle) (Frankland et Duppa). — Lorsqu'on met en présence d'éther oxalique un dérivé organométallique du zinc, ou, ce qui revient au même, un mélange d'iodure alcoolique et de zinc, on obtient un mélange d'éthers sels à fonction alcool secondaire et à fonction alcool tertiaire. Voici la série des formules qui représentent le mécanisme de ces deux réactions lorsqu'on opère avec le propane iodé :

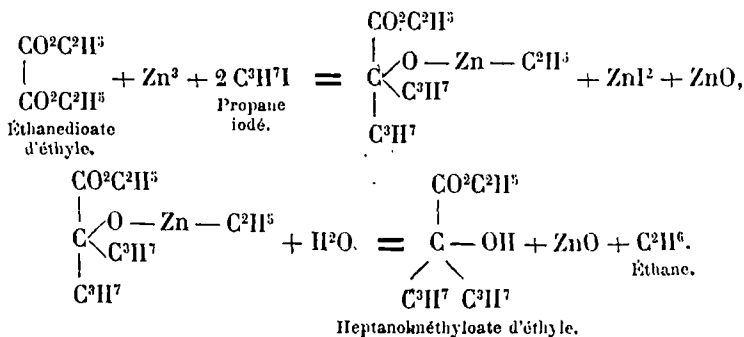


Un atome d'oxygène est enlevé par le zinc; en même temps il se fixe une molécule d'iodure de zinc propyle $\text{C}^3\text{H}^7 - \text{Zn} - \text{I}$ et un second atome de zinc se fixe sur l'oxygène échangeant son autre valence avec l'éthyle.

Cet édifice complexe donne, au contact de l'eau, de l'éthane, de l'oxyde de zinc et de l'acide iodhydrique qui se combine à ce dernier :

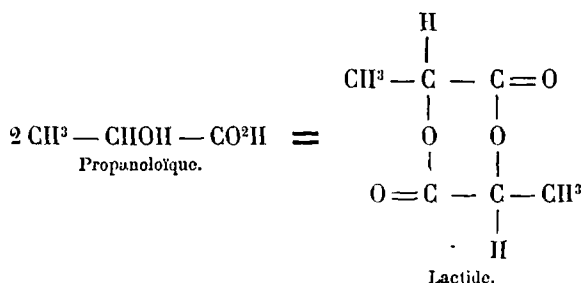


La réaction qui fournit l'alcool tertiaire est analogue :

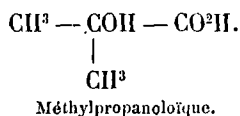


PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Les acides alcools sont liquides ou solides. Leur solubilité dans l'eau est plus considérable que celle des acides saturés correspondants.

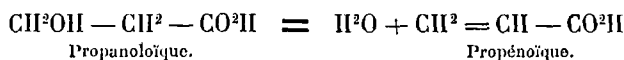
L'action de la chaleur permet d'établir jusqu'à un certain point leur constitution. Les acides alcool en position 2 donnent naissance, s'ils renferment une fonction alcool primaire ou secondaire, à des anhydrides internes résultant de l'union de deux molécules d'acide, la fonction acide de l'un éthérifiant la fonction alcool de l'autre :



Si, au contraire, il n'y a pas d'hydrogène sur le carbone possédant la fonction alcoolique, c'est-à-dire si celle-ci est tertiaire, l'acide distille sans altération; tel est le cas du méthylpropanoloïque :



Les acides alcools en position 3 sont caractérisés par ce fait qu'ils perdent avec la plus grande facilité une molécule d'eau pour donner naissance à un acide à fonction éthylénique; le propanoloïque (acide hydracrylique), dans ces conditions donne le propénoïque :



La déshydratation se fait en général en position 2-3 quand cela est possible.

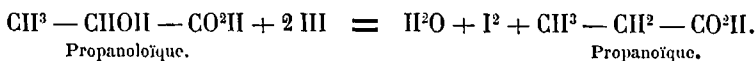
Les acides alcools en position 4 perdent de l'eau vers 100° et donnent naissance à des corps neutres; la fonction acide s'étant

combinée avec la fonction alcool en donnant un éther sel interne.

Ces composés ont reçu le nom impropre de *lactones*. On les avait assimilés à la lactide, ce qui est une erreur, la lactide renferme, en effet, deux molécules d'acide alcool tandis que les lactones ne dérivent que d'une *seule*. L'acide lactique peut bien, comme cela a été montré dans ces derniers temps, donner un éther sel interne, mais celui-ci ne ressemble en rien à ceux qui se forment avec les alcools acides en position 1,4 (Voy. *Lactones*).

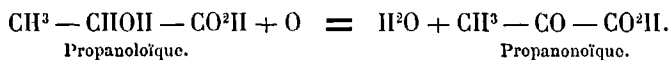
Les acides alcools en position 1-5 donnent de même des anhydrides internes (lactones); au delà il semble ne plus y avoir de relation entre la fonction alcool et la fonction acide.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — *Action de l'hydrogène*. — L'hydrogène naissant et, en particulier, l'acide iodhydrique en présence du phosphore, transforme les acides alcools en acides saturés correspondants :

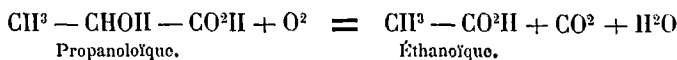


on opère en tubes scellés, à une température voisine de 200°.

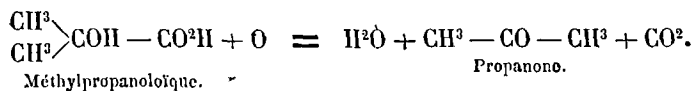
Action de l'oxygène. — Les agents d'oxydation transforment les acides à fonction alcool primaire ou secondaire en position 2 d'abord en composés aldéhydrique ou cétonique correspondants; ainsi le propanoloïque (acide lactique) donne de l'acide pyruvique :



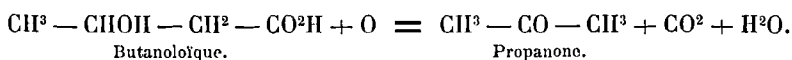
mais ces acides, peu stables, se dédoublent en acide carbonique et aldéhydes qui s'oxydent à leur tour en donnant un acide monobasique renfermant un atome de carbone de moins si la fonction alcool est primaire ou secondaire :



ou bien une cétone si la fonction alcool est tertiaire :



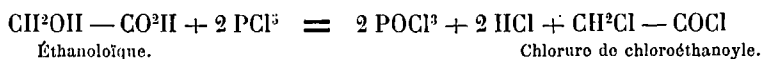
Les acides alcools en position 3 s'oxydent en donnant, si la fonction alcool est secondaire, des cétones renfermant un atome de carbone de moins que l'acide primitif :



Cela tient à ce fait particulier que les acides cétoniques 3 à l'état de liberté ne sont pas stables et perdent de l'acide carbonique.

Les acides alcools en position 4 et 5 donnent par oxydation, si la fonction alcool est secondaire, des acides cétoniques parfaitement stables.

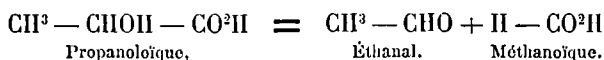
Action du perchlorure de phosphore. — Le perchlorure de phosphore transforme la fonction alcoolique en dérivé chloré et la fonction acide en chlorure d'acide :



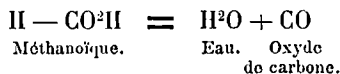
Ce dérivé, traité par l'eau, régénère un acide chloré, ce qui était à prévoir : nous savons, en effet, que la fonction chlorure d'acide se détruit par l'eau à froid tandis que la fonction éther halogéné est stable dans ces conditions.

Action de l'acide sulfurique. — L'acide sulfurique déshydrate les acides alcools 3 (β) mais donne avec les acides alcools 2 une réaction intéressante.

En effet, ceux-ci sont dédoublés en acide formique et en aldéhyde; c'est là une réaction inverse de celle qui leur a donné naissance (méthanenitrile et aldéhyde) :



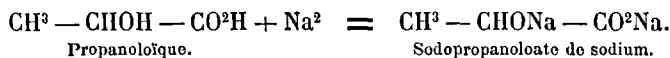
mais, comme le méthanoïque n'est pas stable en présence d'acide sulfurique à la température de la réaction, il se dédouble en oxyde de carbone et eau :



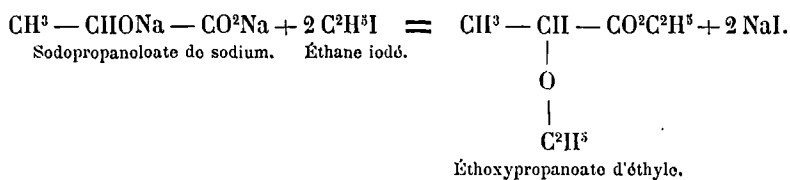
de sorte que le résultat final de l'action est la formation d'aldéhyde, d'oxyde de carbone et d'eau.

Action des métaux alcalins. — Les métaux alcalins peuvent remplacer dans les acides à fonction alcoolique et l'atome d'hydrogène acide et l'atome d'hydrogène alcoolique.

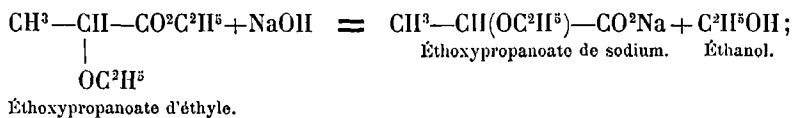
Le sodium, en solution alcoolique, donne avec le propanoïque le sodopropanoate de sodium :



Ce dérivé, traité par les iodures alcooliques, donne naissance à un corps à la fois éther sel et éther oxyde; ainsi, l'éthane iodé donne l'éthoxypropanoate d'éthyle :

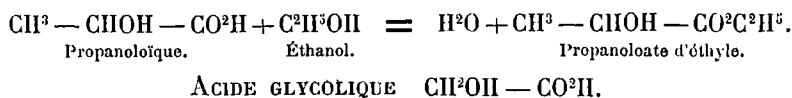


Cet éther, soumis à l'ébullition avec les alcalis en solution alcoolique, se transforme en sel correspondant en régénérant de l'alcool; la fonction éther-sel est seule saponifiée :



la fonction éther oxyde n'est pas touchée dans ces conditions.

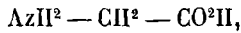
Inversement, si l'on chauffe avec un alcool l'acide alcool libre, c'est la fonction acide qui s'éthérifie, la fonction alcool de ce dernier restant inactive :



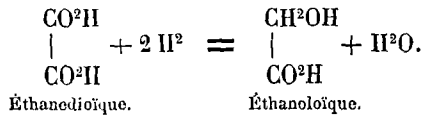
Syn. : Acide oxyacétique, éthanoïque.

On le trouve en petite quantité dans les raisins verts, dans les feuilles de la vigne vierge (*ampelopsis hederacea*), dans le suint de mouton.

On peut l'obtenir par diazotation du glyocolle :



par oxydation du glycol ou d'un grand nombre de sucres : glucose, lévulose, saccharose ; ou encore, par l'oxydation lente de l'alcool au moyen de l'acide azotique ; enfin, la réduction de l'acide oxalique par l'hydrogène naissant fourni par le zinc et l'acide sulfurique en donne une petite quantité :

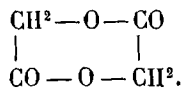


C'est là une réaction remarquable ; car, généralement, la fonction acide est stable à froid devant les agents de réduction.

Le meilleur procédé de préparation consiste à partir de l'acide monochloracétique $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CO}^2\text{H}$ que l'on chauffe pendant longtemps, soit avec un alcali, soit avec du marbre en présence d'une quantité plus ou moins considérable d'eau. On transforme l'acide en sel de calcium que l'on fait cristalliser et on met l'acide en liberté par la quantité théorique d'acide oxalique, on concentre et on laisse cristalliser.

Les cristaux sont rhombiques, fusibles à 80° et déliquescents.

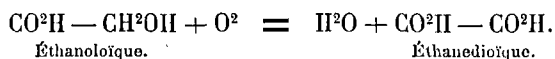
L'éthanolique évaporé à sec donne le *glycolide* :



Le perchlorure de phosphore transforme l'acide glycolique en chlorure de chloracétyle qui, au contact de l'eau, donne l'acide monochloracétique.

Une molécule d'acide glycolique peut réagir, par sa fonction acide, sur la fonction alcool d'une molécule voisine et donner un corps à la fois alcool, éther sel et acide : $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CO} - \text{O} - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$. Ce corps est connu et désigné sous le nom d'acide diglycolique.

Oxydé, l'acide glycolique donne normalement l'acide oxalique :



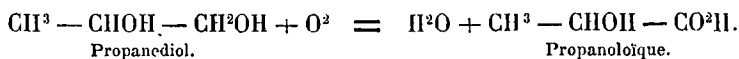
Syn. : Acide oxypropionique, propanoloïque-2.

L'acide lactique est à la fois alcool secondaire et acide monobasique. Comme il possède un atome de carbone asymétrique (celui qui sert de support à la fonction alcoolique), il doit posséder le pouvoir rotatoire et exister sous trois formes : acide droit, acide gauche et acide racémique résultant de l'union de l'acide droit et de l'acide gauche.

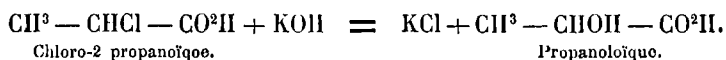
Ces trois isomères sont connus. Nous savons du reste que cette isomérisie n'a pas de retentissement sur les propriétés chimiques et que les isomères droit et gauche ne diffèrent que par leur action sur la lumière polarisée; quant au racémique, ses propriétés physiques peuvent être essentiellement différentes.

Acide lactique inactif (*Syn.* : *Acide lactique racémique*). — L'acide lactique a été découvert par Scheele en 1780, dans le lait aigri. On le trouve dans l'opium, l'urine normale et pathologique. C'est un produit de la fermentation du sucre, du glucose, du lactose, de la glycérine etc., sous l'influence de divers ferments. C'est à une fermentation analogue que l'on doit attribuer sa présence dans la choucroute.

On l'obtient synthétiquement en oxydant le propylène-glycol :

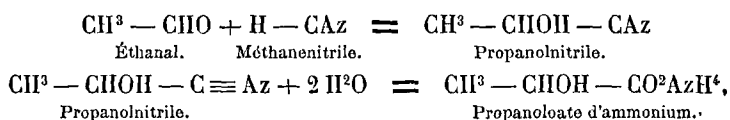


ou en chauffant les chloro-2 ou bromo-2 propanoïque avec les alcalis (Friedel) :



Mais sa synthèse la plus remarquable est celle qui consiste

à combiner l'éthanal au méthanenitrile et à hydrater le nitrile alcool obtenu :

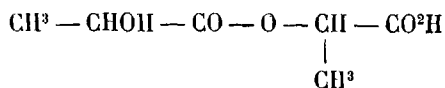


On prépare l'acide lactique en chauffant le sucre de canne à 50°, avec une petite quantité d'acide sulfurique. Le sucre interverti ainsi obtenu est chauffé à 60°-70° avec un grand excès de soude dissoute dans son poids d'eau, jusqu'à ce que la liqueur de Fehling ne soit plus réduite. On neutralise par l'acide sulfurique, on sépare le sulfate de sodium et on transforme l'acide lactique en lactate de zinc au moyen du carbonate de ce métal; on décompose enfin le lactate cristallisé par l'hydrogène sulfuré.

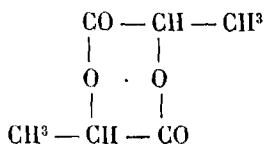
On prépare l'acide ordinaire par la fermentation du glucose en présence de carbonate de chaux et de fromage; on y ajoute souvent aussi du lait aigri. La fermentation se déclare et au bout de quatre à cinq jours la masse se solidifie. On exprime le lactate de calcium formé et on le fait recristalliser. On met l'acide en liberté par la quantité théorique d'acide oxalique et l'on évapore la solution aqueuse en consistance sirupeuse. On peut encore employer l'acide sulfurique et précipiter les traces de sulfate de chaux par addition d'alcool, filtrer et concentrer la solution.

Pour l'avoir tout à fait pur, il convient de faire le sel de zinc qui cristallise bien et de le décomposer par l'hydrogène sulfuré.

L'acide lactique est sirupeux et incristallisable, soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. Chauffé avec précaution, il donne successivement l'acide dilactique :



et la lactide :



Chauffé avec l'acide sulfurique, il donne de l'oxyde de carbone et de l'éthanal. Oxydé par le permanganate de potassium, il fournit d'abord de l'acide pyruvique $\text{CH}^3\text{—CO—CO}^2\text{H}$ qui se scinde ultérieurement en acides acétique et carbonique. L'iode et la soude ou la potasse le scindent en iodoforme et acide formique.

L'acide lactique racémique peut être dédoublé en acides droit et gauche par cristallisation du lactate de strychnine. C'est le sel de l'acide gauche qui se dépose le premier; on régénère facilement les acides correspondants (Purdie et Walker). Le mélange à molécules égales des acides droit et gauche donne un acide qui fournit un sel de zinc identique au sel de zinc de l'acide de fermentation.

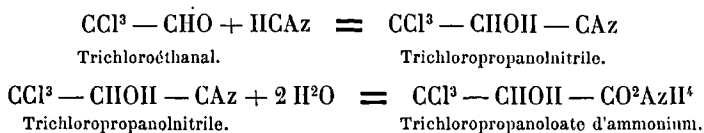
Acide lactique droit. (*Syn.*: Acide paralactique, acide sarcolactique.) — On trouve cet acide dans les muscles, dans le sang de l'homme et dans l'urine, surtout après de grandes fatigues. L'inosite et la plupart des sucres en fermentation neutre donnent quelquefois cet acide.

On peut l'extraire de la viande en l'isolant à l'état de sel de plomb, le régénérant au moyen de l'hydrogène sulfuré et le retransformant finalement en sel de zinc qu'on purifie par cristallisation et qu'on décompose de nouveau.

Acide lactique gauche. — M. Schardinger a trouvé un bacille, le *bacillus acidi lævolactici* qui, en présence de carbonate de chaux, fait fermenter la plupart des sucres et la glycérine en solution aqueuse, en donnant de l'acide lactique gauche. La température favorable est de 36°.

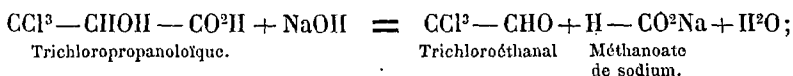
Le pouvoir rotatoire de l'acide lactique est faible.

Les acides trichlorolactique et tribromolactique racémiques s'obtiennent en traitant le chloral ou le bromal par l'acide cyanhydrique et en hydratant les nitriles alcools obtenus :



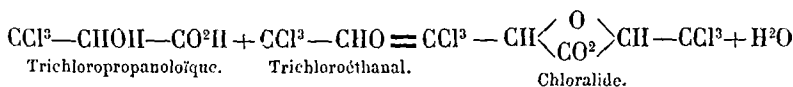
L'acide trichlorolactique fond à 110°-115°, l'acide tribromolactique fond à 143°.

Ils sont tous deux très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther ; les alcalis les dédoublent d'abord en acide formique et chloral ou bromal :



puis, le chloral et le bromal sont dédoublés à leur tour en acide formique et chloroforme ou bromoforme.

Ces acides lactiques trihalogénés, chauffés à 150° avec du chloral, se condensent pour donner naissance à des corps désignés sous le nom de *chloralide* ou de *bromalide* :

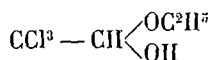


C'est ce même corps que l'on obtient en chauffant à 150° le chloral avec de l'acide sulfurique fumant.

Le *chloralide* fond à 114°-115° et bout à 272°-273°. Chauffé à 150° avec de l'alcool, il donne du trichloropropanoate d'éthyle :



et de l'éthoxytrichloroéthanol :

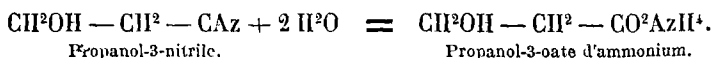
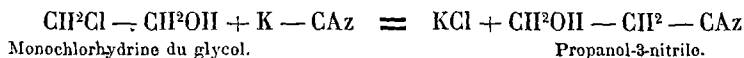


Ce dédoublement indique sa constitution.

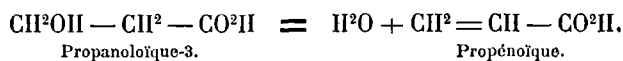


Syn: propanoloïque-3, acide éthylène-lactique.

On l'obtient en traitant l'iodo-3-propanoïque par l'oxyde d'argent à chaud ou encore en traitant le chloroéthanol $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{OH}$ par le cyanure de potassium (méthanenitrile potassé) et en hydratant le nitrile obtenu :

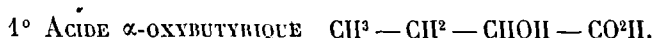


C'est un sirop qui se décompose, par la distillation ou par l'action de l'acide sulfurique, en acide acrylique (propénoïque) et eau; c'est là du reste la caractéristique des acides alcool en position 3 :



L'acide hydracrylique ne donne pas d'iodoforme lorsqu'il est traité par l'iode en présence des lessives alcalines. Ceci permet de le distinguer de son isomère l'acide lactique.

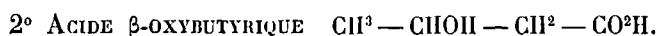
Acides oxybutyriques. — Des cinq isomères que prévoit la théorie, quatre sont connus :



Syn. : Butanoloïque-2.

On le prépare en traitant par l'oxyde d'argent l'acide α -bromobutyrique, obtenu par bromation directe du chlorure de butyryle ou encore en condensant le propanal avec le méthancenitrile et hydratant le produit obtenu.

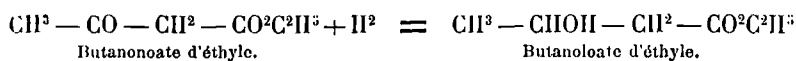
Il fond à 43°, se sublime à 60°-70° mais ne bout pas sans décomposition.



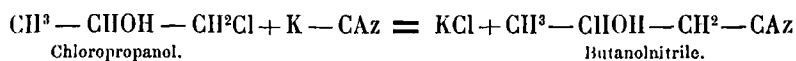
Syn. : Butanoloïque.

On le trouve dans l'urine et dans le sang des diabétiques.

On l'obtient en hydrogénéant à froid le butanonoate d'éthyle (éther acétylacétique), puis en saponifiant l'éther ainsi formé :

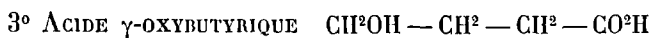
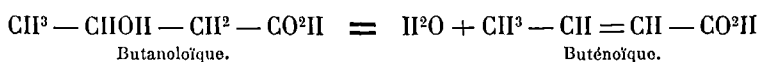


ou encore en traitant le propanol-2-chloré-1 par le méthancenitrile potassé et en hydratant le produit de la réaction :



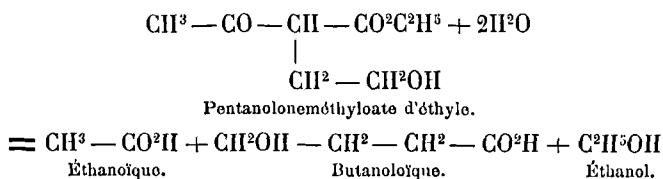
C'est un sirop visqueux qui, comme tous les acides alcools

3, perd de l'eau à chaud en donnant du buténoïque (acide crotonique) :

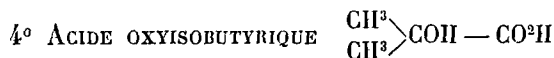


Syn. : Butanoléique-4.

On l'obtient soit en traitant le bromo-3-propanol par le cyanure de potassium et saponifiant le nitrile obtenu, soit en traitant par l'eau de baryte l'éther oxyéthylacétacétique :



Il fond à -17° et se transforme à 100° en lactone correspondante (Voy. ce mot).



Syn. : Acide butyllactinique, acide acétonique, acide diméthylloxalique, méthyl-2-propanoléique

On l'obtient en traitant la propanone (acétone) par l'acide cyanhydrique et en hydratant le nitrile alcool obtenu. C'est ce mode d'obtention qui lui a fait donner le nom d'acide acétonique. La méthode de Frankland et Duppa permet de le préparer en faisant réagir l'iodure de méthyle et le zinc sur l'éther oxalique (Voy. *Méthodes générales*).

L'acide bromo-isobutyrique, traité par l'eau de baryte, lui donne naissance et enfin l'oxydation de l'acide isobutyrique par le permanganate de potassium fournit également cet acide.

L'acide se présente sous forme de prismes hygroscopiques qui se subliment déjà à 50° et fondent à 79° .

Il bout à 212° .

Nous ne décrivons pas les autres acides alcools. On connaît six acides oxyvalériques, six acides oxyhexyliques et un acide oxyheptylique.

LACTONES

Syn. : Olides.

On donne le nom de lactones à des éthers sels formés par l'union avec déshydratation d'une fonction acide et d'une fonction alcool appartenant à la même molécule.

La nouvelle nomenclature les désigne sous le nom d'*olides*, rappelant ainsi qu'ils sont des anhydrides mixtes d'alcools et d'acides (*ol, ide*).

On sait qu'une fonction acide peut réagir sur une fonction alcool d'une molécule voisine, pour donner naissance à un éther sel, et l'on peut se demander ce qu'il adviendrait si l'on cherchait à faire entrer en combinaison une fonction acide et une fonction alcool faisant partie de la même molécule. Il semble dès l'abord que la combinaison de ces deux fonctions doit être d'autant plus facile que les deux fonctions sont plus voisines, et que les acides alcools α donneront plus facilement des éthers sels internes que les acides alcools β ou que les acides alcools γ ou δ .

Il n'en est rien et ce n'est que dans ces derniers temps que l'on a signalé avec certitude l'union d'une fonction alcool en position 2 avec une fonction acide en position 1.

On ne connaît aucun corps analogue dérivé des acides alcools en position 3. En revanche, les acides alcools en position 4 et 5 donnent avec la plus grande facilité naissance aux lactones, à tel point que souvent la lactone seule peut être isolée à l'état de liberté, l'acide alcool n'existant qu'à l'état de sel.

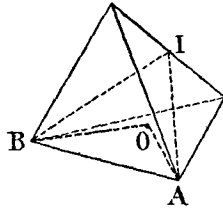
Comment concevoir ce fait? La théorie du tétraèdre nous donne à ce sujet une indication précise.

Lorsque deux atomes de carbone s'unissent, la valence qu'ils échangent ou, si l'on veut, leur direction de plus grande attraction dans une molécule symétrique représente une ligne droite.

Le tétraèdre est, comme nous le savons, fictif, et nous ne

devons considérer dans cette figure que les directions d'attraction allant du centre aux différents sommets. Le tétraèdre n'est que la figure représentative de ce fait.

Dans chaque tétraèdre, le plan qui contient la direction de deux valences OB , OA du centre du tétraèdre aux angles solides, détermine dans le tétraèdre une section représentée par un triangle isocèle BIA :



Supposons que deux atomes de carbone se soient unis et, de plus, qu'ils soient immobiles, (nous avons vu qu'on pouvait le faire sans inconvénient) (Voy. *Stéréochimie*) : les deux tétraèdres sont dans une situation telle que leur direction d'attraction mutuelle est représentée par la droite OO' . Disposons arbitrairement nos tétraèdres de façon à mettre dans un même plan cette ligne d'attraction et deux autres valences (directions d'attraction) de manière qu'elles convergent, et représentons la section des tétraèdres qui contient ces quatre valences :

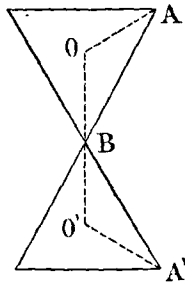
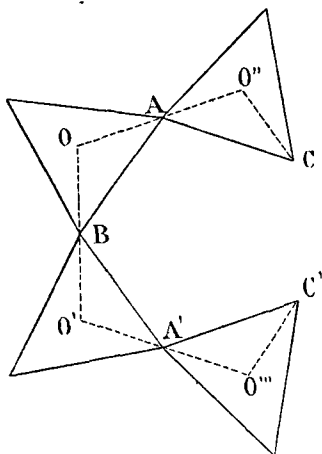


Fig. 38. — OO' ligne de plus grande attraction des deux atomes de carbones; OA et $O'A'$ directions de deux autres capacités de saturation contenues dans le même plan.

Répetons le même raisonnement en soudant en A et A' deux nouveaux atomes de carbone, les directions de plus grande attraction seront donc suivant OA et $O'A'$ et la section des deux

nouveaux tétraèdres astreints à avoir une valence dans le plan primordial sera représentée par la figure suivante :



Calculons maintenant les distances qui séparent A de A', A' de C, et C de C'.

Nous trouvons d'abord que les angles que fait la ligne brisée $CO''O'O'''C$ sont de $109^{\circ}28'$; c'est l'angle que forment entre elles deux directions d'attraction (deux valences) appartenant au même atome de carbone.

Si l'on prend la distance ΔB comme égale à l'unité, on trouve les résultats suivants :

La distance AA' est égale à 1,62;

La distance AC' à 1,661;

La distance CC' à 1,089.

Puis, si l'on ajoutait un cinquième de carbone, dans les conditions que nous avons indiquées, on aurait pour la distance séparant les deux sommets terminaux 0,111.

Résumons ces données en tableau, nous avons :

$$\begin{aligned} A'C' &= 1 \\ C'B &= 1,62 \\ C'A &= 1,661 \\ C'C &= 1,089 \end{aligned}$$

Ces nombres nous montrent que, à partir du quatrième

atome de carbone, la distance entre les sommets mis dans la position favorisée¹ est plus petite que celle qui sépare deux atomes ou trois atomes de carbone placés dans les mêmes conditions.

Supposons maintenant que C puisse réagir sur C', nous voyons que la distance entre C et C' est moindre qu'entre A et A', de sorte qu'il est facile de concevoir que des fonctions placées sur le premier et le quatrième atome de carbone puissent entrer plus facilement en réaction que lorsqu'elles sont situées sur le premier et le second ou sur le premier et le troisième. Nous voyons de même que la position 1-5 donnera lieu à un nouveau rapprochement, et qu'au delà, les positions première et dernière s'écartent de plus en plus.

Nous prévoyons donc que les réactions seront plus faciles dans ces positions 1-4 et 1-5; si, nous songeons maintenant que les atomes placés aux extrémités du tétraèdre sont à une distance de ce tétraèdre qui n'est pas négligeable, la facilité pour que les réactions se produisent dans ces positions 1-4 et 1-5 sera encore accrue.

La conception géométrique du tétraèdre nous montre donc qu'en considérant l'axe d'union de deux atomes de carbone comme rigide, les réactions seront plus faciles entre les carbones 1 et 4 qu'entre les carbones 1 et 3.

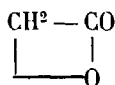
Du reste cet axe n'est pas absolument rigide et peut, sollicité par l'union des deux carbones des extrémités de la chaîne subir aux points de raccordement des flexions plus ou moins grandes.

On admet enfin que le tétraèdre peut tourner avec facilité autour de l'axe de raccordement et se placer lui-même lorsqu'il y a attraction entre les groupements placés aux extrémités de la chaîne dans la position propre à la combinaison et désignée sous le nom de *position favorisée* ou, au contraire, dans la position diamétralement opposée s'il y a répulsion.

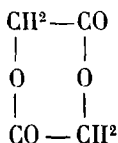
Division des lactones. — On peut diviser les lactones en trois classes; les lactones 1-2 les lactones 1-4, et les lactones 1-5.

1. On désigne sous le nom de *position favorisée* celle où les directions d'attraction sont convergentes et situées dans le même plan.

Lactones 1-2. — On ne connaît qu'un seul terme de la classe des lactones 1-2 : c'est l'éthanolide (glycolide)

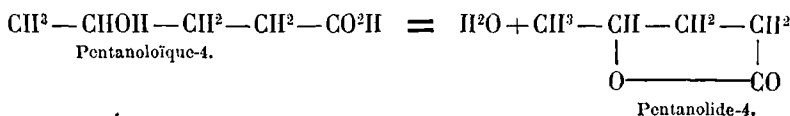


On l'obtient en distillant dans le vide la diglycolide (Bischoff et Walden) :



que l'on désignait sous le nom de glycolide. Elle fond à 86°-87° et se transforme par ébullition prolongée avec l'eau en acide glycolique. Chauffée ou distillée sous la pression ordinaire, elle régénère la diglycolide.

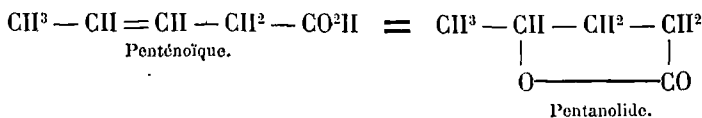
Lactones γ et δ (olides 4 et 5). — PRÉPARATIONS. — 1° *Au moyen des acides alcools.* — On les obtient en chauffant à une température voisine de 100° les acides alcools 4 et 5 :



On reprend le résidu par l'éther et l'on agit avec une solution aqueuse de carbonate alcalin. L'acide qui n'a pas réagi entre en solution aqueuse, la lactone reste dans l'éther.

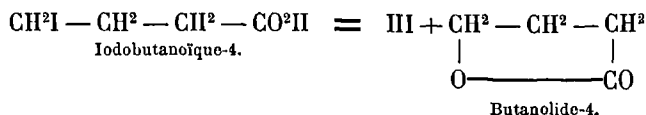
On peut aussi simplement traiter l'acide alcool par l'acide sulfurique froid, verser le produit dans l'eau et extraire la lactone comme ci-dessus.

2° *Au moyen des acides à fonction éthylénique 3 et 4.* — Les acides à fonction éthylénique en position 4 donnent naissance à des lactones lorsqu'on les chauffe à l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, c'est-à-dire vers 140° (Fittig) :

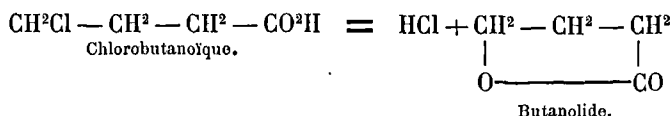


Il est probable que l'acide sulfurique hydrate d'abord la fonction éthylénique en donnant naissance à une fonction alcoolique qui réagit ultérieurement sur la fonction acide.

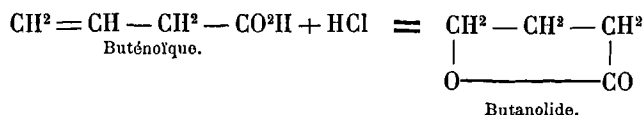
3° *Au moyen des acides halogénés en position 4 ou 5.* — Les acides halogénés en position 4 ou 5, par ébullition avec l'eau ou les carbonates alcalins, donnent naissance aux lactones :



L'action de la chaleur conduit au même résultat; ainsi, le chloro-4-butanoïque donne, par distillation, le butanolide :

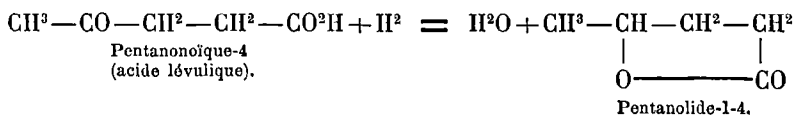


L'action des hydracides sur les acides à fonction éthylénique conduit au même résultat :



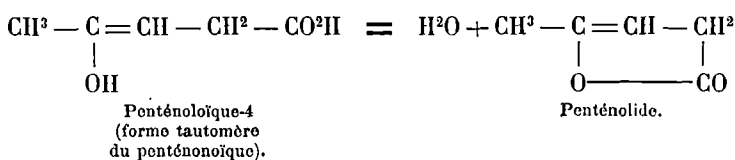
Il y a probablement fixation d'une molécule d'acide chlorhydrique sur la liaison éthylénique; puis l'élément halogène s'élimine avec l'hydrogène acide, ou crée une fonction alcoolique qui donne ensuite l'olide.

4° *Au moyen des acides cétoniques en position 4.* — L'hydrogénation des acides cétoniques en position 4 conduit aux lactones 4. Cela tient à ce que les acides alcools correspondants primitivement formés, sont moins stables que les lactones :



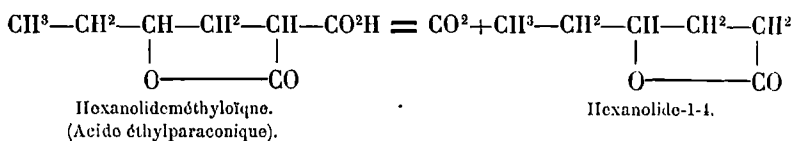
Cette tendance à la formation de lactones est si considérable, que les acides cétoniques en position 4 donnent naissance par distillation à des lactones non saturées.

On peut supposer que la fonction cétonique a pris dans ce cas la forme tautomère, alcool éthylnique, et la réaction peut s'écrire :



5° *Au moyen des lactones à fonction acide.* — On les obtient encore en chauffant certaines lactones à fonction acide; celles-ci perdent une molécule d'acide carbonique et donnent la lactone simple.

Ainsi, l'acide éthylparaconique donne l'hexanolide :

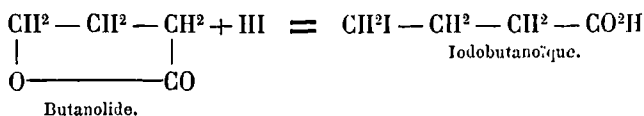


PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Les lactones sont généralement liquides, distillables sans décomposition et entraînés par la vapeur d'eau.

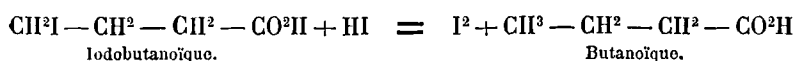
Leur solution aqueuse est neutre et elles ne s'hydratent point par ébullition avec l'eau. Cependant, on a signalé que le pentanolide se transformait (environ 6 p. 100) par une ébullition prolongée avec l'eau en acide alcool correspondant.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — *Action de l'hydrogène.* — L'hydrogène naissant, fourni par l'amalgame de sodium, en transforme quelques-unes en acides saturés ou en acides éthylniques. L'acide iodhydrique à 200°-220° donne au contraire des résultats constants.

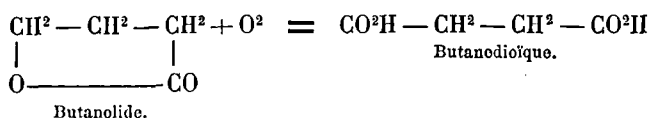
Dans une première phase (à froid) on obtient l'acide iodé correspondant (les acides chlorhydrique et bromhydrique donnent le même résultat) :



Dans une seconde phase vers 200°, on obtient de l'iode et l'acide saturé correspondant :

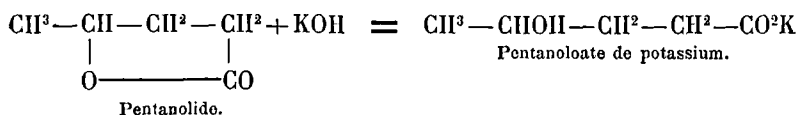


Action des oxydants. — Les oxydants provoquent généralement l'oxydation des atomes de carbone créant la lactone et donnent naissance à un acide succinique pour la plupart des lactones 4 (γ) ou à un acide glutarique pour les lactones 5 (δ) :

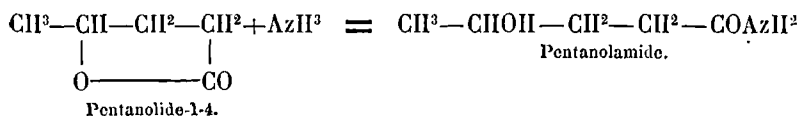


Action des alcalis. — Les alcalis, en solution aqueuse ou alcoolique, donnent avec les lactones les sels alcalins correspondant à l'acide alcool.

La baryte, la chaux et la strontiane donnent les mêmes résultats :

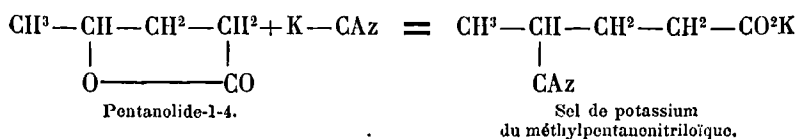


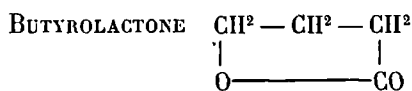
Action de l'ammoniaque. — L'ammoniaque agit à la façon des alcalis, mais si on opère en l'absence de l'eau, elle donne l'amide alcool correspondant à la lactone :



Action du cyanure de potassium. — Le cyanure de potassium réagit sur les lactones en donnant naissance à un nitrile acide.

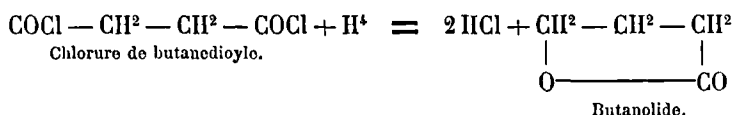
Le pentanolide donne le méthylpentanenitriloïque :





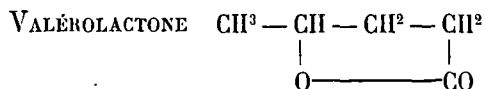
Syn. : Butanolide.

On l'obtient en réduisant par l'amalgame de sodium le chlorure de succinyle dissous dans l'acide acétique et l'éther :



On le prépare encore en chauffant l'acide γ -chlorobutyrique (chloro-*l*-butanoïque) à 180°-200°.

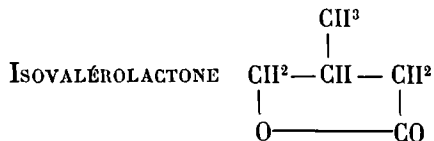
Le butanolide est liquide et bout à 206°; il est miscible à l'eau en toutes proportions. Le carbonate de potassium le sépare de sa solution aqueuse. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal et donne par oxydation l'acide succinique (butanedioïque).



Syn. : Pentanolide-4.

Cette lactone se trouve dans les produits de la distillation du bois dans la portion qui passe plus haut que l'acide pyro-ligneux.

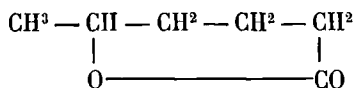
On l'obtient en partant de l'oxyacide ou de l'acide chloré correspondant; elle est liquide et bout à 207°-208°; oxydée, elle donne du butanedioïque.



Syn. : Méthylbutanolide-3.

Obtenue au moyen l'acide alcool correspondant, elle bout à 203°-205° et est soluble dans l'eau.

Les autres lactones ne nous apprendraient rien de plus; citons comme exemple une lactone δ , une des rares lactones δ connues, l'hexanolide :



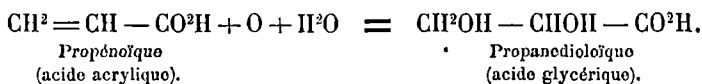
Celle-ci se prépare en hydrogénant l'acide acétobutyrique (hexanonoïque) $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$.

Elle bout à 230°-231° et fond vers 190°. Elle est miscible à l'eau, l'alcool et l'éther et se transforme lentement au contact de l'eau en oxyacide correspondant.

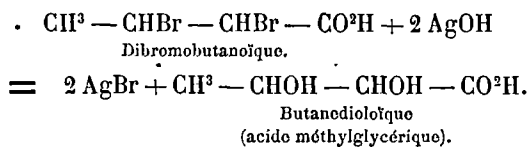
CORPS RENFERMANT UNE FONCTION ACIDE ET PLUSIEURS FONCTIONS ALCOOL

Les relations que nous venons d'établir entre la fonction acide et la fonction alcool, vont nous permettre de les généraliser dans l'étude des acides renfermant plusieurs fonctions alcool.

PRÉPARATIONS. — 1° *Au moyen des acides à fonction éthylénique.* — Les acides renfermant deux fonctions alcooliques se préparent en oxydant par le permanganate de potassium à 2 p. 100 les acides à fonction éthylénique. Le propénoïque donne le propanedioloïque :

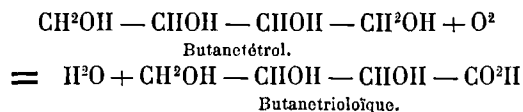


2° *Au moyen des acides halogénés.* — On les obtient encore en traitant par l'oxyde d'argent les dérivés dihalogénés correspondant aux acides à fonction éthylénique :

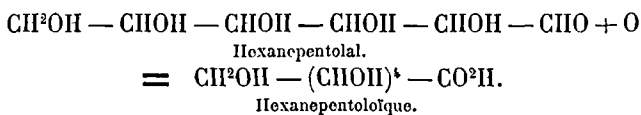


3° *Au moyen des aldéhydes ou des alcools à fonctions alcool-*

ques multiples — On obtient les acides renfermant une fonction acide et plusieurs fonctions alcooliques en oxydant avec précaution les aldéhydes ou les alcools primaires correspondants. Le butanetetrol (érythrite) donne le butanetrioloïque (acide érythrique) :



Le glucose donne l'acide gluconique :



PROPRIÉTÉS. — Les acides alcools, qui renferment en position 4 ou 5 des fonctions alcooliques, donnent naissance avec la plus grande facilité à des lactones. Celles-ci possèdent les propriétés ordinaires des lactones, c'est-à-dire sont neutres et donnent des sels avec les alcalis caustiques.

Il faut signaler comme spéciale l'action sur ces lactones de l'amalgame de sodium en liqueur acide, qui conduit avec les corps à quatre ou cinq fonctions alcooliques, à des aldéhydes alcools (Voy. *Sucres*). Enfin, il faut mentionner l'existence d'isomères stéréochimiques quand la molécule renferme des atomes de carbone asymétriques en nombre égal à $\frac{2^n}{2}$ si la molécule est dissymétrique.

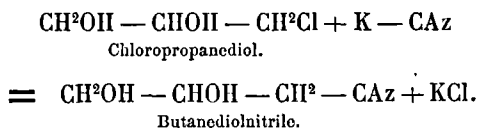
CORPS RENFERMANT UNE FONCTION ACIDE ET DEUX FONCTIONS ALCOOL



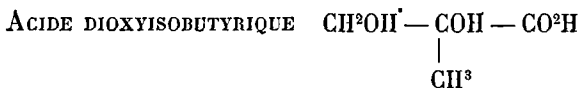
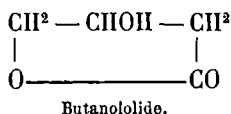
Syn. : Propanedioloïque.

On le prépare par l'oxydation de la glycérine (propanetriol) $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{OH}$ au moyen d'une solution étendue d'acide azotique. On l'obtient encore en traitant le propénoïque

$\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{Cl}$ (chloropropanediol) par le cyanure de potassium et en saponifiant le nitrile obtenu :

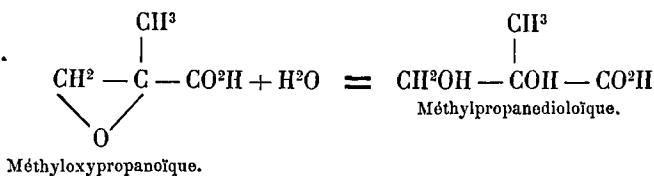


C'est une huile qui se transforme à 100° en lactone :



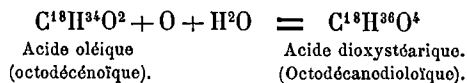
Syn. : Méthyl-2 propanedioloïque.

On l'obtient en chauffant à 100° l'acide méthylglycidique avec de l'eau :



Il fond à 100°, est facilement soluble dans l'eau et difficilement dans l'éther.

Parmi les acides alcools appartenant à ce groupe, il faut encore signaler un acide *dioxystéarique*, que l'on obtient en oxydant l'acide oléique par le permanganate de potassium :



Il fond à 136°,5. Il est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther.

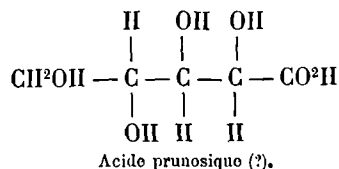
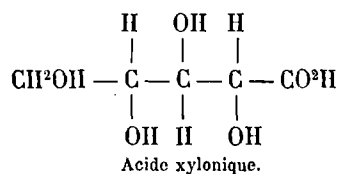
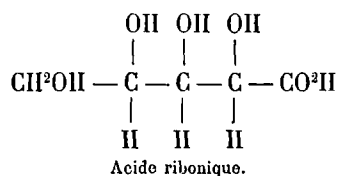
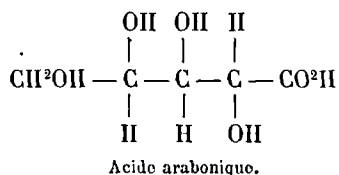
**CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION ACIDE
ET QUATRE FONCTIONS ALCOOL**

ACIDE ARABONIQUE $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CO}^2\text{H}$.

Syn. : Acide pentanetétroïque

Il peut exister, indépendamment des isomères énantiomorphes, quatre isomères stéréochimiques répondant à cette formule.

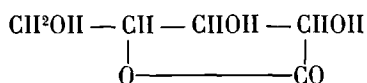
Voici les schémas représentatifs de ces isomères :



Les trois premiers sont connus et correspondent à l'arabinose, la ribose et la xylose; le dernier correspondrait au prunose trouvé par M. Garros dans la gomme de prunier.

On obtient l'acide arabonique en oxydant l'arabinose par

le brome, ou par l'acide azotique étendu. Il fond à 89° et se transforme facilement en lactone :



pentanetriololide qui fond à 98°.

L'acide arabonique, chauffé avec la pyridine et l'eau à 130°-135° pendant trois heures, se change partiellement en son isomère l'acide ribonique. Cette transformation s'explique par l'isomérisation de la fonction alcoolique (rotation de 180°) qui touche à la fonction acide; c'est, du reste, une réaction générale des acides du groupe des sucres (*Voy. Sucres*).

De même, l'acide xyloïque, par une réaction semblable, devrait conduire à l'acide prunosique.



Syn. : Pentanetétroloïque.

On le prépare, comme nous venons de le dire, en isomérisant l'acide arabonique au moyen de la pyridine. On chauffe le produit de la réaction avec de l'eau de baryte : la pyridine passe à la distillation. On neutralise la baryte par l'acide sulfurique et l'on transforme en sel de calcium. La liqueur concentrée à l'état sirupeux laisse déposer l'arabonate de calcium non transformé. On sépare le dépôt et le liquide sirupeux est traité par l'acide oxalique qui met en liberté l'acide ribonique. Finalement, on le transforme en sel de cadmium qui cristallise facilement et on décompose ce sel par H²S (*Fischer et Piloty*).

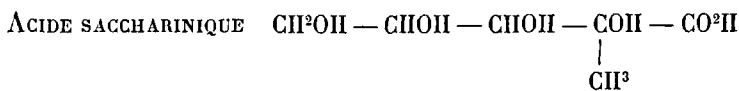
Il donne facilement une lactone (olide) qui fond à 72°-76° et est très soluble dans l'eau, l'alcool, mais difficilement dans l'éther.



Syn. : Pentanetétroloïque.

On l'obtient en oxydant le xylose par le brome.

L'acide connu est dextrogyre



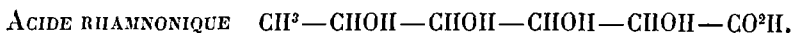
Syn. : Méthylpentanetetroléique.

On l'obtient en chauffant le glucose ou le lévulose avec de la chaux (Péligot) L'acide libre est très instable et se transforme en lactone désignée sous le nom de *saccharine*.

Ce même nom a été attribué plus tard à la sulfimide benzoïque (Voy. ce mot).

La saccharine se présente sous forme de gros prismes rhombiques fusibles à 160°-161°, volatils et à saveur amère.

Le sucre de lait et le maltose donnent naissance à un isomère, l'*acide isosaccharinique* qui donne une *isosaccharine*.



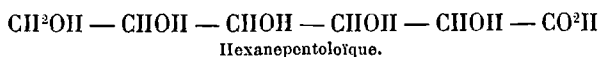
Syn. : Hexanetetroléique.

On obtient la lactone correspondante en oxydant l'isodulcite par le brome; elle se présente en fines aiguilles monocliniques fusibles à 151°.

CORPS RENFERMANT UNE FONCTION ACIDE ET CINQ FONCTIONS ALCOOL

Les acides qui rentrent dans ce groupe sont principalement les acides correspondant aux aldoses en C⁶.

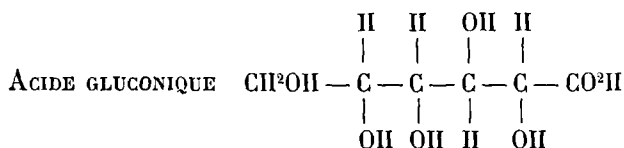
Le nombre des acides répondant à la formule :



est le même que celui des aldoses correspondantes et il est de $\frac{2^n}{2}$ *n* représentant le nombre d'atomes de carbone asymétriques contenus dans la molécule, ce qui fait, la molécule en contenant 4 :

$$\frac{2^4}{2} = 8.$$

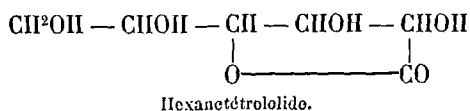
De ces huit acides, six sont connus, ainsi que la plupart de leurs énantiomorphes et de leurs racémiques.



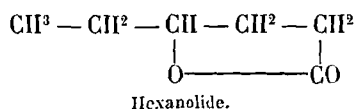
Cet acide peut comme du reste tous les acides de ce groupe donner un isomère droit, un isomère gauche et un racémique. Ces trois dérivés sont connus.

Isomère droit. — On l'obtient par oxydation du glucose en solution aqueuse, soit au moyen du chlore, soit au moyen du brome. L'acide mannonique, chauffé avec de la quinoléine et de l'eau à 140°, se transforme partiellement en acide gluconique, l'atome de carbone voisin de la fonction acide, donnant lieu à la transposition de la fonction alcoolique comme le montrent les schémas des deux acides.

L'acide libre est un sirop qui, laissé longtemps à froid en présence de chlorure de calcium, renferme deux molécules d'eau et qui, séché en présence d'acide sulfurique, se transforme à froid en lactone :



L'acide, chauffé avec la quinoléine et l'eau à 140° se transforme partiellement en acide mannonique; traité par l'acide iodhydrique et le phosphore à 200° il donne l'hexanolide :



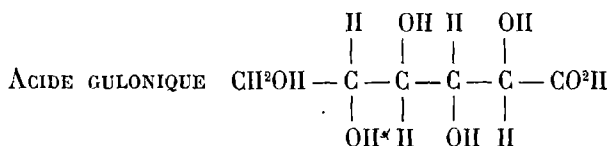
Le sel de cinchonine fond à 187°; il est très difficilement soluble dans l'alcool. C'est là une des caractéristiques de cet

On l'obtient encore en chauffant à 140° le gluconate de quinoléine lévogyre, ou en dédoublant le sel de strychnine de l'acide mannonique inactif.

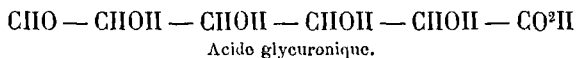
Chauffé avec la quinoléine et l'eau à 140°, il donne l'acide gluconique, il reste en présence de l'acide mannonique, la transformation étant réversible.

L'olide (lactone) est en aiguilles ou en prismes fusibles à 150°. Elle est facilement soluble dans l'eau et l'alcool.

Acide racémique. — On l'obtient par le mélange des acides droit et gauche ou par l'oxydation du mannose racémique.



Acide droit. — On le prépare en réduisant l'acide glycuronique :

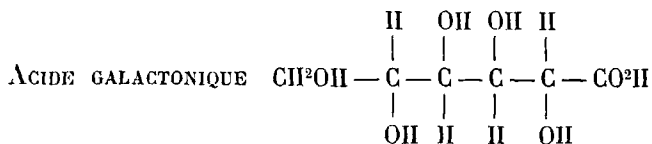


ou l'acide saccharique droit (lactone).

C'est la lactone qui est le composé stable. Elle se présente sous forme de prismes ou de tables fusibles à 178°-180°, solubles dans l'eau et peu dans l'alcool froid.

Acide gauche. — On obtient la lactone en combinant le xylose à l'acide cyanhydrique et en saponifiant le nitrile obtenu. Elle est en gros prismes, fusibles à 185°. Réduite par l'amalgame de sodium en liqueur acide, elle donne le glucose.

Acide racémique. — Obtenu en mélangeant à poids égaux les lactones droite et gauche. Par cristallisation en solution concentrée, il se sépare de la lactone gulonique gauche de sorte que le racémique n'est peut-être qu'un mélange de lactone gauche et de lactone droite.

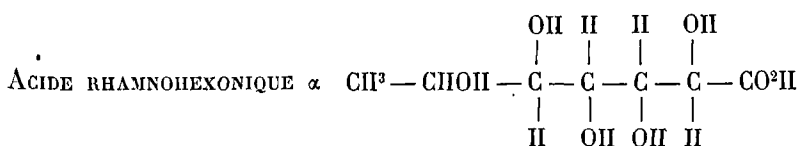


Acide racémique. — On le prépare en oxydant le sucre de lait

ACIDE MANNITIQUE C⁶H¹²O⁷

L'acide mannitique, que l'on obtient en oxydant la mannite par le noir de platine, est un acide fort soluble dans l'eau, l'alcool et la plupart des solvants organiques.

Sa constitution n'est pas connue.

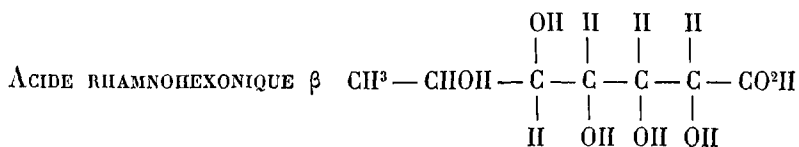


Cet acide est préparé en combinant l'isodulcite (rhamnose) à l'acide cyanhydrique et en saponifiant le produit.

Sa constitution stéréochimique n'est pas encore complètement connue; on voit, en effet, que la position de la fonction, alcoolique voisine du méthyle n'est pas déterminée. On prévoit que l'on doit obtenir deux isomères en chauffant cet acide avec la pyridine. C'est en effet ce qui se passe; les isomères sont désignés sous le nom d'acides α et β rhamnohexoniques.

Chauffé, il se transforme en lactone qui se présente sous forme de petites aiguilles fusibles à 168°.

Oxydé, il donne de l'acide mucique, ce qui permet d'établir la constitution stéréochimique de ce dernier.



On l'obtient en chauffant à 150° le sel de pyridine de l'acide α . On sépare les deux acides à l'état de sels de cadmium. Celui de l'acide β est incristallisable. L'acide libre se transforme en lactone, qui fond à 134°-138°.

Oxydé au moyen de l'acide nitrique de densité 1,2, cet acide donne l'acide talomucique.

Chauffé avec la pyridine, il se transforme partiellement en acide α .

Les autres acides appartenant à ce groupe ne présentent pas d'intérêt spécial.

CORPS RENFERMANT UNE FONCTION ACIDE ET SIX FONCTIONS ALCOOL

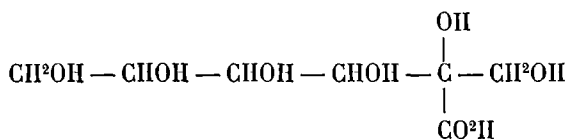
Ils sont tous obtenus par la méthode de Kiliani, en combinant les aldoses ou les cétoses possédant cinq fonctions alcooliques avec l'acide cyanhydrique et en saponifiant le nitrile obtenu on pourrait les préparer par oxydation des heptites.

Comme leurs homologues inférieurs, chauffés avec la pyridine, ils donnent naissance à des isomères créés par la transposition de la fonction alcoolique voisine de la fonction acide. On a désigné ces isomères sous les noms d' α et de β .

Ils sont tous susceptibles de donner un dérivé droit, un dérivé gauche et un racémique formé à parties égales de droit et de gauche.

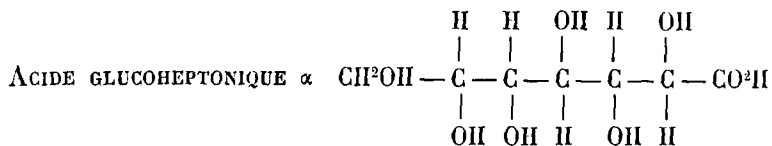
ACIDE LÉVULOSECARBONIQUE

Syn. : Méthylol-2-hexanepentoloïque, acide fructosecarbonique.



Il est obtenu en partant du lévulose par la méthode que nous venons d'indiquer.

La lactone, qui cristallise en tables ou en prismes, fond de 126° à 130°.

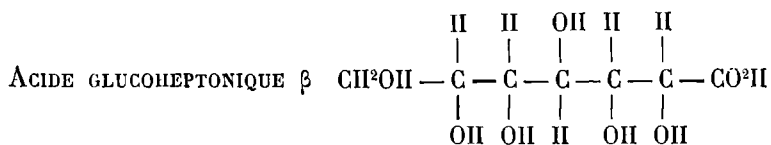


Syn. : Heptanchexoloïque.

L'acide n'est pas susceptible d'exister à l'état de liberté et

se transforme en lactone fusible à 145°-148°. On l'obtient en faisant réagir l'acide cyanhydrique sur le glucose.

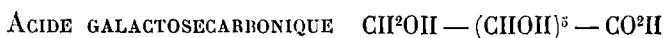
L'acide iodhydrique la transforme à 200° en heptanoïque normal; l'acide azotique l'oxyde en donnant l'acide bibasique correspondant, l'*acide pentoxypimélique* :



Syn : Heptanhexoloïque.

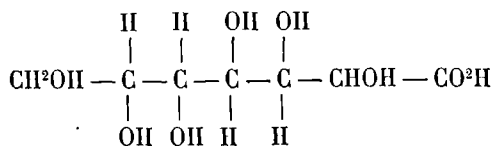
Cet acide se forme en même temps que son isomère par la réaction de l'acide cyanhydrique sur le glucose.

Sa lactone fond à 151°-152°. Chauffé avec la pyridine à 140°, il se transforme partiellement en acide α . Oxydé, il donne l'*acide pentoxypimélique*.

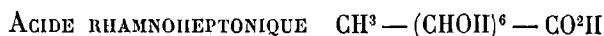


Il est obtenu avec le galactose et l'acide cyanhydrique. L'acide est stable et fond à 145° en se transformant en lactone.

L'acide mannosecarbonique :



fond à 175° en se transformant en olide.



On l'obtient en partant du rhamnohexose.

L'acide n'est pas stable et donne un olide cristallisant dans l'alcool en petites aiguilles et fusible à 160°.

Les acides qui renferment sept fonctions alcooliques n'offrent rien de particulier; ils sont tous synthétiques (acide cyanhydrique et aldose).

CORPS RENFERMANT UNE FONCTION ACIDE ET UNE FONCTION ALDÉHYDE

Les corps appartenant à ce groupe sont peu nombreux. On n'en connaît en effet que deux, l'acide glyoxylique (éthanal-oïque) et l'acide formylacétique (propanaloïque).

Ils possèdent à la fois les propriétés des aldéhydes et des acides; réducteurs comme les aldéhydes, ils donnent comme eux des oximes; d'autre part, par leur fonction acide, ils forment des éthers et des sels.

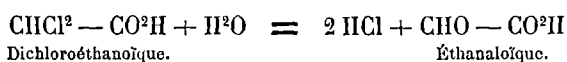
ACIDE GLYOXYLIQUE $\text{CHO} - \text{CO}^2\text{H}$

Syn. : Éthanal-oïque.

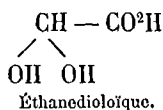
Cet acide se rencontre dans les fruits qui ne sont pas encore en pleine maturité.

On l'obtient par oxydation de l'éthanol, de l'éthanediol et même du propanetriol (glycérine).

On le prépare en chauffant le dichloroéthanoïque ou le dibromoéthanoïque avec de l'eau :



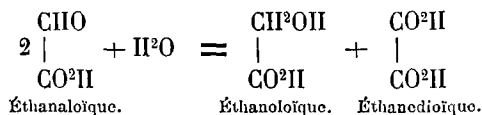
L'acide ne semble exister que combiné avec une molécule d'eau; il répond à un hydrate d'aldéhyde :



et il en est de même de ses sels. Nous savons, en effet, que les fonctions aldéhydiques ou cétoniques fixent de l'eau pour passer à l'état d'hydrate quand la molécule devient électronégative, or c'est ici le cas.

L'acide desséché sur l'acide sulfurique se présente sous forme de prismes rhombiques. Il est entraînable par la vapeur d'eau; oxydé, il donne l'acide oxalique (éthanedioïque).

Chauffé avec de l'eau de chaux ou une solution alcaline, il donne une molécule d'acide glycolique et une molécule d'acide oxalique :

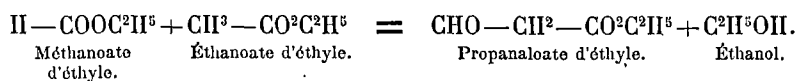


C'est là une réaction analogue à celle des aldéhydes. La réaction n'a porté ici que sur cette dernière fonction.

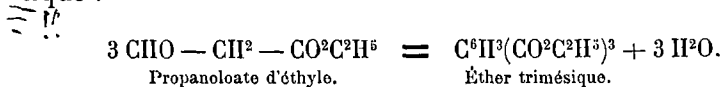


Syn. : Propanoïque.

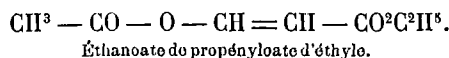
On l'obtient à l'état d'éther éthylique en faisant réagir sur l'éthanoate d'éthyle, le méthanoate d'éthyle en présence de sodium ou d'éthylate de sodium :



Il est très instable et se condense facilement en éther trimésique :

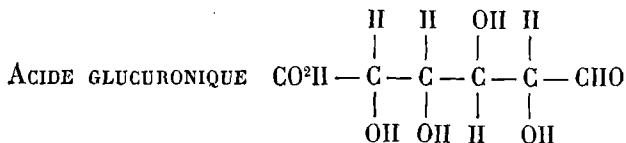


Il est vraisemblable qu'il existe sous la forme tautomérique d'alcool éthylénique $\text{CHOH} = \text{CH} - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, car il donne avec le chlorure d'acétyle un éther acétique :



**CORPS RENFERMANT UNE FONCTION ACIDE
UNE FONCTION ALDÉHYDE ET DES FONCTIONS
ALCOOLIQUES**

Nous ne mentionnerons comme rentrant dans cette classe que l'acide glucuronique.



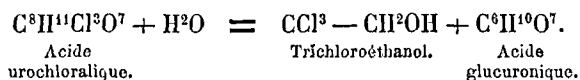
Syn. : Hexanaltétroloïque.


On l'obtient en chauffant l'acide α ou β camphoglycuronique avec de l'acide chlorhydrique à 5 p. 100.

L'acide *camphoglycuronique* se retrouve dans l'urine après l'ingestion du camphre.

On peut aussi partir de l'acide *urochloralique* ou *urobutylchloralique* qu'on retrouve également dans l'urine après ingestion de chloral ou de butylchloral et dédoubler ces composés en les chauffant avec l'acide chlorhydrique étendu.

L'acide *urochloralique* donne dans ces conditions le trichloroéthanol et l'acide glucuronique :



 L'ingestion du phénol, du bornéol déterminent de même la production des glucosides glucuroniques que l'on retrouve dans l'urine.

On le prépare en chauffant avec de l'acide sulfurique étendu l'acide euxanthique qui se trouve à l'état de sel magnésien dans le jaune indien, matière colorante employée en teinture. Il se forme de l'euxanthone et de l'acide glucuronique :



Enfin, on l'obtient synthétiquement en réduisant la lactone saccharique par l'amalgame de sodium en liqueur acide.

Ce corps se présente sous forme de grosses tables à saveur sucrée. Il fond à 169°.

Réduit en liqueur acide par l'amalgame de sodium, il donne l'acide gulonique puis le gulose; oxydé, il repasse à l'état d'acide saccharique. Il est réducteur et peut être pris dans l'analyse des urines pour du glucose. Il a, du reste, un pouvoir réducteur égal à celui de ce dernier.

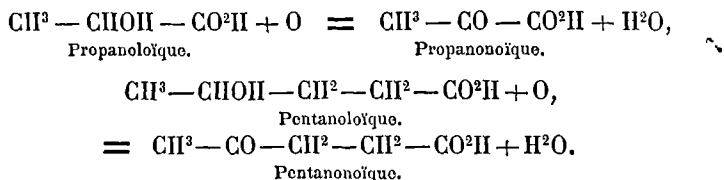
Sa lactone fond en se décomposant à 175°-178° et possède une saveur sucrée; elle est soluble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool.

CORPS RENFERMANT UNE FONCTION ACIDE ET UNE FONCTION CÉTONE

Les composés qui appartiennent à ce groupe présentent certaines préparations communes mais doivent, au point de vue des réactions, être divisés, suivant la place de la fonction cétonique dans la molécule, en acides cétoniques α , β , γ , δ .

Au delà de cette position, le nombre des corps connus est très restreint.

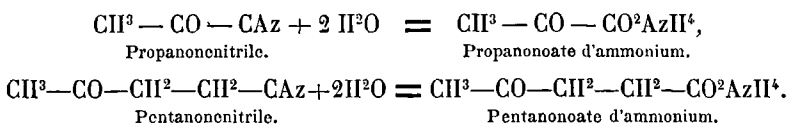
Modes de préparation. — 1° *Oxydation des acides alcools correspondants.* — Les acides alcools ou leurs éthers sels, oxydés par le mélange chromique, transforment leur fonction alcoolique¹ en fonction cétonique (Voy. *Acides alcools*) :



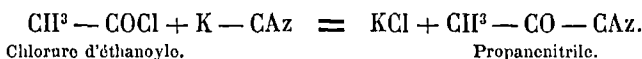
2° *Au moyen des nitriles cétoniques.* — Les nitriles cétoniques donnent par hydratation des acides cétones; on réalise

1. Si celle-ci est primaire, on obtient un aldéhyde; si elle est tertiaire, il y a scission de la molécule.

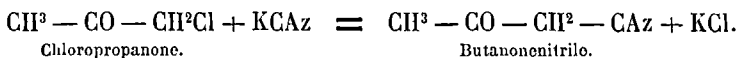
cette hydratation au moyen de divers corps, par exemple avec l'acide chlorhydrique concentré :



3° *Par divers procédés.* — On obtient les nitriles α cétoniques (en position 1) en faisant réagir sur les chlorures d'acides, le cyanure de potassium :



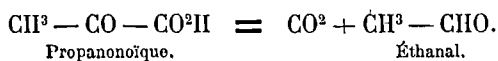
Les autres nitriles appartenant à cette classe sont obtenus en faisant réagir les cétones halogénées sur le cyanure de potassium :



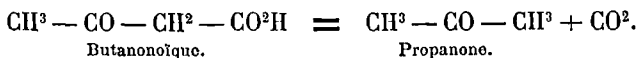
Ces deux méthodes sont applicables dans tous les cas.

PROPRIÉTÉS. — Les acides à fonction cétonique conservent dans leurs réactions le double caractère de cétone et d'acide.

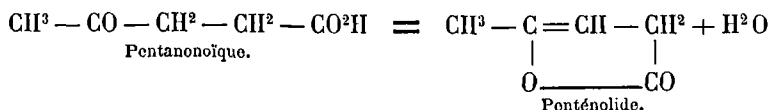
Les acides α sont peu stables, ils se dédoublent en aldéhyde et acide carbonique :



Les acides β se décomposent, dès qu'on veut les mettre en liberté, en cétones et acide carbonique :



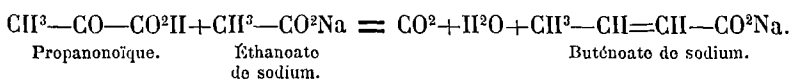
Les acides γ , chauffés, donnent naissance à des lactones non saturées :



ACIDES CÉTONIQUES α

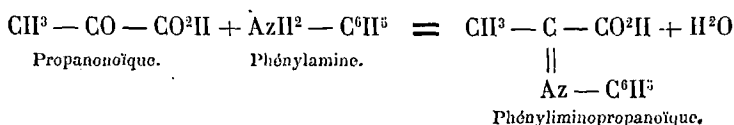
On les obtient au moyen des chlorures d'acides et du cyanure de potassium, comme nous l'avons indiqué, ou par l'oxydation des acides alcools α .

Mis en présence d'un sel de sodium et d'anhydride acétique, ils donnent des aldéhydes qui se condensent avec le sel de sodium pour former des acides non saturés :



Cette réaction est due au dédoublement préalable du propanonoïque en éthanal et CO^2 .

Les acides α -cétoniques réagissent sur l'aniline pour donner une imine phénylée :

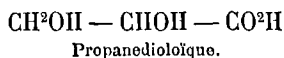


La phénylhydrazine donne de même une hydrazone.

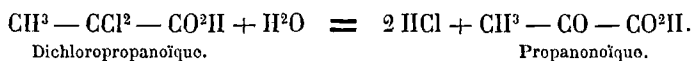
ACIDE PYRUVIQUE $\text{CII}^3-\text{CO}-\text{CO}^2\text{II}$

Syn. : Acide acétylformique¹, acide acétylcarbonique, propanonoïque.

On l'obtient en distillant l'acide tartrique², ou l'acide glycérique :



ou en chauffant avec de l'eau le dichloro ou le dibromopropanoïque :

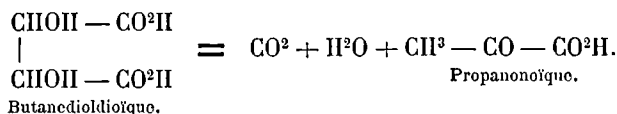


L'oxydation de l'acide lactique (propanoloïque) en fournit une certaine quantité.

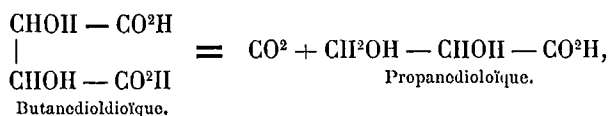
1. Nom impropre, ce n'est pas un acide acétylcarbonique.

2. On peut employer l'un quelconque de ces acides droit, gauche, racémique ou inactif par nature.

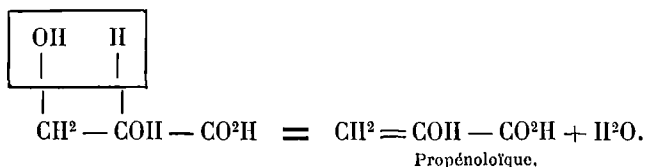
On le prépare le plus facilement en distillant l'acide tartrique ordinaire (droit) avec le bisulfate de potassium; le produit passé à la distillation est rectifié dans le vide :



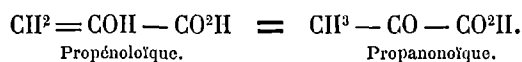
Le mécanisme de la réaction est le suivant : dans une première phase, l'acide tartrique donne de l'acide carbonique et de l'acide glycérique (propanedioloïque) :



Dans une seconde phase, l'acide glycérique est déshydraté et donne naissance à une fonction alcool éthylénique :



Cette fonction alcoolique instable se transforme à la façon ordinaire en sa forme tautomère cétone :

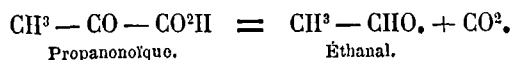


L'acide pyruvique possède l'odeur d'acide acétique, il est solide et fond vers 13° bout vers 170° en se décomposant en acide carbonique et acide pyrotartrique :



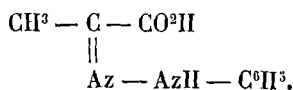
c'est là une réaction dont le mécanisme n'est pas facile à saisir.

Il possède des propriétés réductrices et donne un miroir avec les sels d'argent en solution ammoniacale. Cela s'explique par sa décomposition facile en éthanal et CO² :

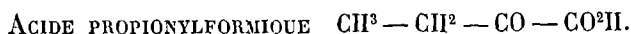


Il se combine au bisulfite de sodium. C'est une réaction normale, car les cétones méthylées $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{R}$ possèdent cette propriété.

Il réagit sur la phénylhydrazine par sa fonction cétonique en donnant une hydrazone :

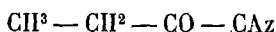


Hydrogéné par le zinc et l'acide chlorhydrique, il fournit l'acide lactique.

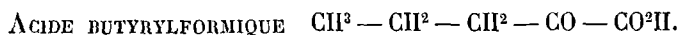
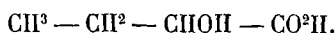


Syn. : Acide cétobutyrique, butanonoïque.

On l'obtient en saponifiant le cyanure de propionyle :



Il ne distille pas sous la pression ordinaire; l'hydrogène naissant le transforme en butanoloïque :

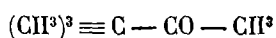


Syn. : Pentanonoïque.

Obtenu par hydratation du nitrile correspondant, il est liquide et bout en se décomposant vers 185°.



On le prépare en oxydant la pinacoline :



par le permanganate de potassium en liqueur alcaline. Il fond à 90°-91, bout à 189° et est très peu soluble dans l'eau.

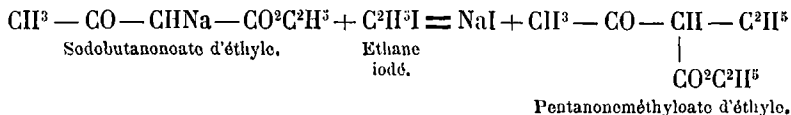
l'acide organique combiné au baryum, on épuise par l'éther la solution aqueuse et on évapore finalement l'éther à basse température; l'acide reste comme résidu (Cérésole).

Propriétés chimiques. — 1° *Action des métaux alcalins.* — Les éthers cétoniques β donnent avec les métaux des dérivés de substitution :

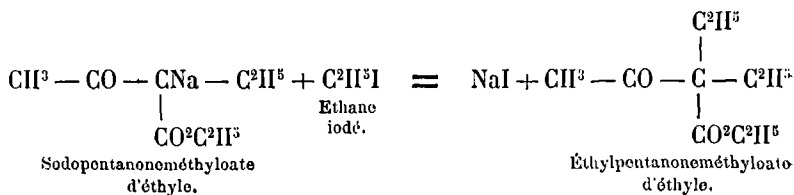


Les métaux alcalins ou les alcoolates réagissent directement sur ces éthers. On emploie généralement les alcoolates pour éviter l'hydrogénation de la fonction cétonique. Ces dérivés sodés ou potassés réagissent avec la plus grande facilité sur les iodures ou bromures alcooliques, pour remplacer l'atome de métal par un reste de carbure.

L'éther acétylacétique sodé donne avec l'iodure d'éthyle, de l'éthylacétylacétate d'éthyle :



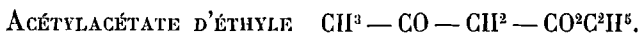
Ce nouvel éther peut se combiner au sodium, et donner un nouveau dérivé sodé qui pourra réagir à son tour sur une molécule d'iodure alcoolique quelconque :



On conçoit facilement combien est considérable le nombre de dérivés que l'on peut ainsi obtenir.

Ces dérivés sodés, peuvent, de plus, réagir sur une fonction halogénée appartenant à une molécule à fonction complexe et fixer ce résidu.

Ses sels sont eux-mêmes peu stables, et seuls ses éthers et principalement l'éther éthylique présentent de l'intérêt.

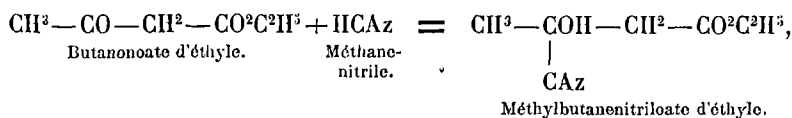


Syn. : Butanonoate d'éthyle.

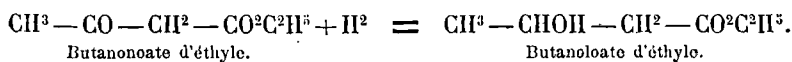
Pour le préparer on introduit un kilogramme d'éthanoate d'éthyle pur dans un ballon muni d'un bon réfrigérant ascendant; on y ajoute cent grammes de sodium coupé en petits parallépipèdes. La réaction s'amorce d'elle-même et le liquide entre en ébullition. Quand la réaction est calmée, on chauffe environ 3 heures au bain-marie, puis on verse dans le liquide encore chaud 550 grammes d'acide acétique à 50 p. 100 en agitant, et enfin on ajoute 50 grammes d'eau. On décante la couche supérieure, on la lave avec un peu d'eau et on distille au bain-marie. Le résidu est fractionné et on recueille ce qui passe entre 175° et 185°.

L'éther acétylacétique bout à 181°. Il se colore en violet par le perchlorure de fer; chauffé avec les alcalis, il donne de l'acétone et un carbonate.

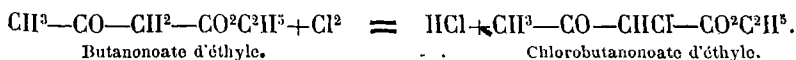
Il fournit avec l'acide cyanhydrique un nitrile alcool :



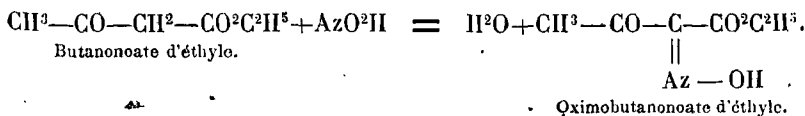
L'hydrogène naissant transforme la fonction cétonique en fonction alcoolique :

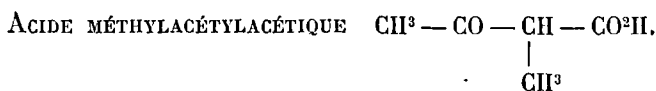


Le chlore et le brome donnent naissance successivement à des dérivés monohalogénés, puis dihalogénés; c'est le groupement méthylène qui est le plus généralement attaqué :



L'acide nitreux donne naissance à une oxime; c'est le groupement CH² qui entre en réaction :

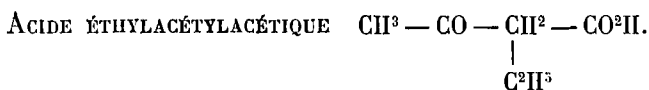




Syn. : Méthylbutanonoïque.

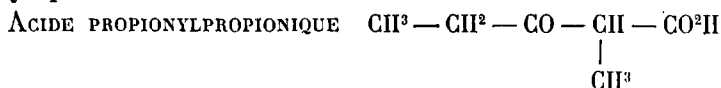
L'acide libre est liquide et soluble dans l'eau; il se colore en violet par le perchlorure de fer.

L'éther méthylique bout à 177°, et l'éther éthylique à 187°.



Syn. : Pentanoneméthylloïque.

L'éther méthylique correspondant bout à 189°, et l'éther éthylique à 196°.

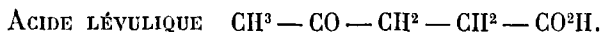


Syn. : Méthylpentanonoïque.

L'éther éthylique correspondant bout à 199°.

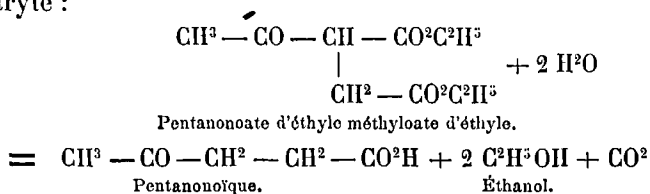
ACIDES γ -CÉTONIQUES

Les acides γ -cétoniques, comme nous l'avons vu, s'obtiennent par l'oxydation des acides alcools correspondants, et forment par l'action de la chaleur des lactones à fonction éthylénique.



Syn. : Acide acétylpropionique, acide γ -cétovallérique, pentanonoïque.

On l'obtient en chauffant l'éther acétylsuccinique (acide à fonction β -cétonique) avec de l'acide chlorhydrique ou de l'eau de baryte :



L'acide chlorhydrique ou la baryte saponifient les deux fon-

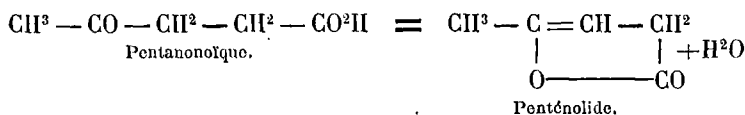
tions éther sel; la fonction acide qui est en position β par rapport à la fonction cétonique devient instable dans ces conditions; il y a départ d'acide carbonique et formation d'acide lévulique.

On obtient l'acide lévulique en partant du saccharose, du lévulose, du glucose, des hydrates de carbone (filtres à papier, carragahecn) de la gomme arabique lévogyre, de la chondrine, etc.

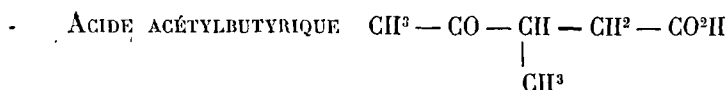
On chauffe 500 grammes de saccharose avec un litre d'eau et 250 grammes d'une solution chlorhydrique saturée jusqu'à ce que la liqueur brune commence à déposer des flocons. On filtre, on épuise à l'éther, et on distille ce solvant au bain-marie. Le résidu est purifié par distillation dans le vide. On obtient ainsi environ 8 p. 100 d'acide lévulique.

L'amidon, donne en opérant de même 13 p. 100 de rendement.

L'acide lévulique se présente sous forme de lamelles fusibles à 33° . Il bout à 245° sous la pression ordinaire en se décomposant partiellement; il se forme de l'eau et l'on obtient deux lactones non saturées, isomériques :



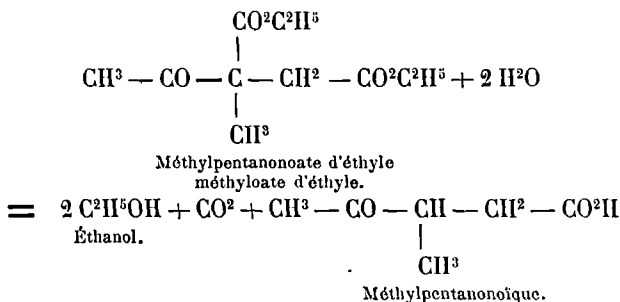
Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; l'acide iodhydrique et le phosphore le transforment à 200° en pentanoïque (normal). Il donne avec l'hydroxylamine et la phénylhydrazine les combinaisons ordinaires des cétones.



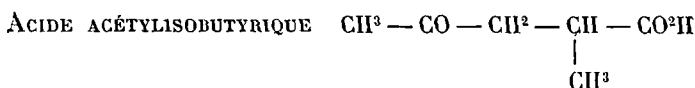
Syn. : Méthylpentanoïque.

On l'obtient en chauffant l'éther acétylméthylsuccinique avec l'acide chlorhydrique; il y a formation d'alcool et dégage-

ment d'acide carbonique par perte de la fonction acide située en β :

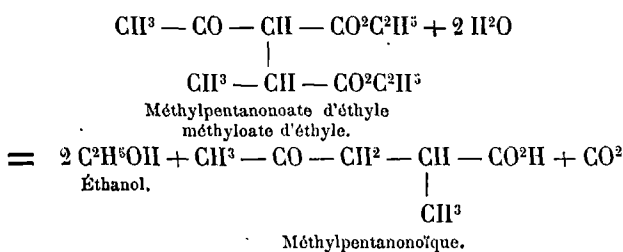


Il fond à 12° et bout à 241°-242°. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther et s'oxyde spontanément à l'air.



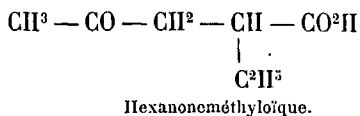
Syn. : Méthylpentanoïque.

On l'obtient par la même méthode que ci-dessus, au moyen de l'éther $\alpha\beta$ métylacétysuccinique :

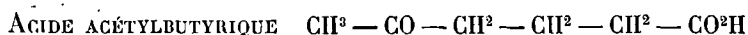


Il bout à 247°-248°, est soluble dans l'alcool et l'éther et absorbe l'oxygène de l'air en brunissant.

On a préparé par la même méthode l'acide α -éthyl- γ acétopropionique :

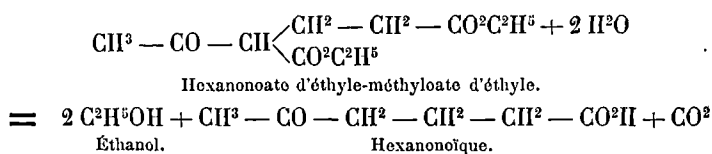


ACIDES δ-CÉTONIQUES



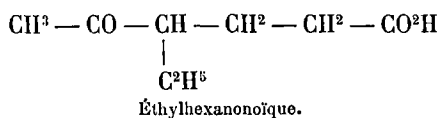
Syn. : Hexanoïque.

On l'obtient en décomposant par l'acide chlorhydrique l'éther acétylglutarique; celui-ci se saponifie et perd de l'acide carbonique aux dépens de la fonction acide placée en position β par rapport à la fonction cétonique :



Il fond à 13° et bout en se décomposant partiellement à 275°; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; l'hydrogénation le transforme en acide alcool correspondant.

On connaît d'autres acides cétoniques appartenant à ce groupe, par exemple l'acide γ-éthylacétylbutyrique :

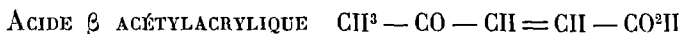


mais ils n'offrent rien de particulier à signaler. Il en est de même des acides cétoniques dont les deux fonctions sont encore plus éloignées l'une de l'autre.

**CORPS RENFERMANT UNE FONCTION ACIDE,
UNE FONCTION CÉTONE
ET UNE FONCTION CARBURE ÉTHYLÉNIQUE**

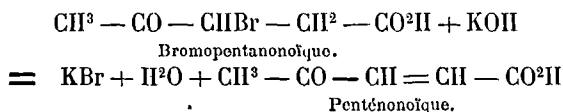
On les obtient, soit en traitant les acides cétoniques bromés par la potasse, soit en condensant l'éther acétylacétique (buta-

nonoate d'éthyle) avec les aldéhydes, ou ses dérivés sodés avec les iodures alcooliques à fonction éthylénique.



Syn. : Penténonoïque.

On l'obtient en chauffant l'acide bromolévulique avec une solution alcaline :

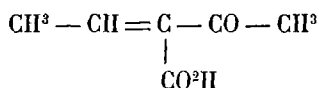


Il se dépose de sa solution alcoolique en lamelles brillantes, fusibles à 125°. Il est soluble dans 15 parties d'eau froide et se combine directement au brome.

L'acide *trichloracétylacrylique* $\text{CCl}^3 - \text{CO} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}^2\text{H}$, se forme par l'action du chlorate de potassium et de l'acide sulfurique sur le benzène C^6H^6 ou la quinone $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2$.

Il se présente sous forme de lamelles brillantes fusibles à 132°.

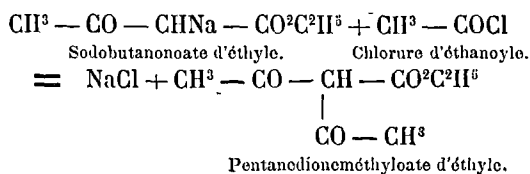
L'acide éthylidénacétique (penténoneméthylolique) :



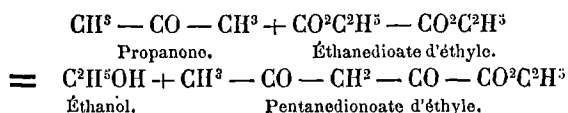
se forme par l'action de l'éthanal sur l'éther acétylacétique en présence d'acide chlorhydrique. Il est liquide et bout à 212°; les alcalis le décomposent.

CORPS RENFERMANT UNE FONCTION ACIDE ET DEUX FONCTIONS CÉTONIQUES

On les prépare en faisant réagir les chlorures d'acides sur les dérivés sodés des corps du type de l'éther acétylacétique :

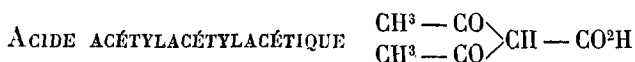
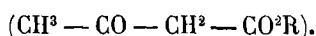


On peut obtenir les acides de ce groupe ou plutôt leurs éthers en condensant les cétones méthylées avec l'éther oxalique (éthanedioate d'éthyle) :



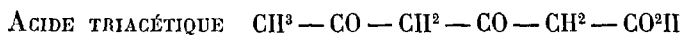
Syn. : Pentanedionoïque.

On ne le connaît pas à l'état de liberté; son éther méthylique fond à 64°, son éther éthylique fond à 18° et bout à 245°; on les obtient par la condensation de la propanone avec les éthers méthylique et éthylique du butanonoïque :



Syn. : Pentanedioneméthyléique, acide diacétylacétique.

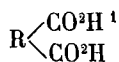
On connaît son éther éthylique obtenu par l'un des procédés généraux que nous avons décrits. Il bout en se décomposant vers 205°. Il est soluble dans l'eau, ses sels sont assez stables.



Syn. : Hexanedionoïque.

Ce corps fond à 188°-189° et se décompose à 250° en acide carbonique et acétylacétone (pentanedione).

CORPS RENFERMANT DEUX FONCTIONS ACIDE



Il faut considérer, dans les corps qui rentrent dans ce groupe, non seulement les deux fonctions acides, mais encore les situa-

1. R peut être nul ou représenter un reste de carbure bivalent.

tions respectives dans la molécule des deux groupements fonctionnels qui les représentent.

Il ne peut exister qu'un seul acide en position 1. 2, c'est l'acide oxalique :

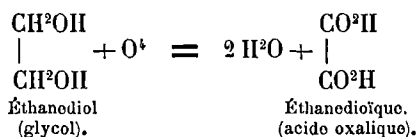


(éthanedioïque); en revanche, le nombre des acides bivalents en position 1,3 est considérable. :

Les acides en 1.4 et 1.5 sont également nombreux. Au delà, la considération de la position respective des groupements acides ne présente plus d'intérêt, car il est extrêmement rare, comme nous l'avons dit, que deux groupements fonctionnels aient une relation, quand ils sont séparés par plus de trois atomes de carbone.

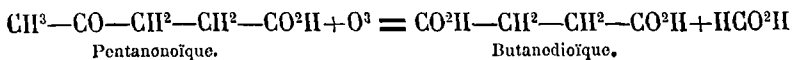
Préparations. — Nous allons donner les méthodes générales de préparation de cette classe de corps et nous étudierons ensuite les acides, suivant la place respective des groupements fonctionnels.

1° *Au moyen des glycols biprimaires.* — On obtient les acides bibasiques en oxydant les glycols biprimaires. Suivant la place occupée dans la molécule par les fonctions alcooliques, on obtient des acides bivalents 1.2, — 1.3, — 1.4, — 1.5.

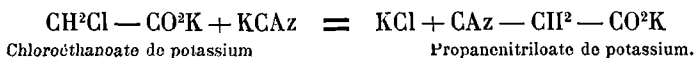


Les dialdéhydes, les aldéhydes à fonction alcool primaire, enfin les acides à fonction aldéhyde ou alcool primaire conduiraient au même résultat.

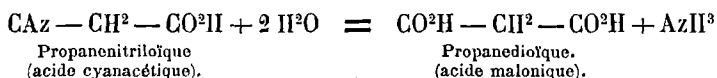
On peut encore les obtenir par oxydation des acides à fonction alcool secondaire ou à fonction cétonique; mais l'acide obtenu renferme moins d'atomes de carbone que le corps d'où l'on est parti; ainsi, l'acide lévulique donne de l'acide succinique :



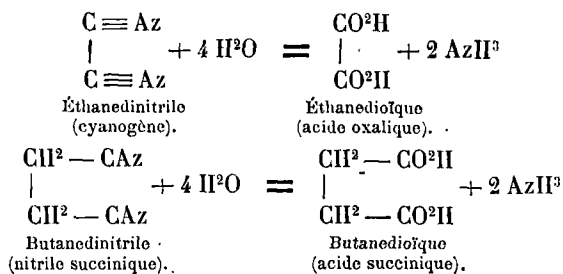
2° *Au moyen des nitriles à fonction acide.* — Lorsqu'on fait réagir sur un acide monohalogéné, le cyanure de potassium, on remplace l'atome d'halogène par une fonction nitrile :



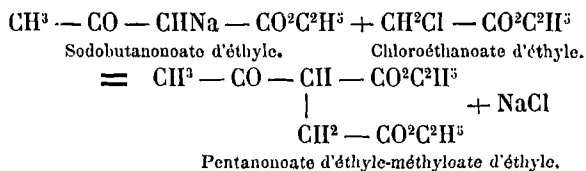
Ces nitriles, hydratés au moyen des acides minéraux donnent naissance aux acides bibasiques :



3° *Au moyen des dinitriles.* — Les dinitriles, chauffés avec une solution alcoolique de soude ou de potasse, ou hydratés par l'acide chlorhydrique, donnent naissance aux acides bivalents correspondants :

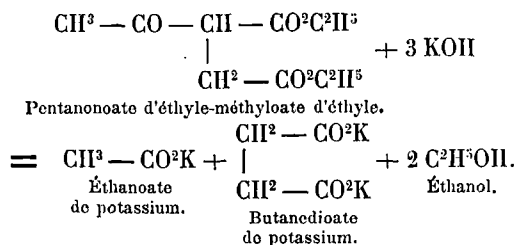


4° *Au moyen des éthers de certains acides bivalents à fonction cétonique.* — Si l'on traite l'éther acétylacétique sodé par un éther sel halogéné, on obtient, comme nous l'avons vu, l'éther d'un acide bibasique à fonction cétonique :



Ces éthers, chauffés avec l'acide chlorhydrique étendu ou avec une liqueur alcaline étendue, se scindent en alcool, acide carbonique et acide à fonction cétonique.

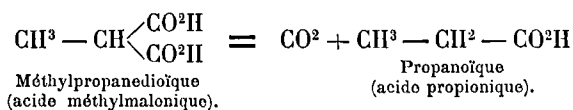
Si, au contraire, on traite ces corps par une lessive alcaline très concentrée, on détache le groupement $\text{CH}^3 - \text{CO}$ et l'on obtient des acides bibasiques :



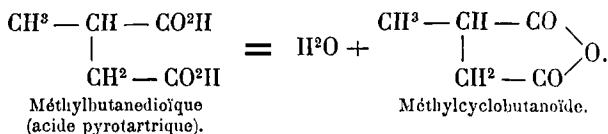
La réaction permet d'obtenir ainsi des acides bibasiques en 1.3, — 1.4, — 1.5, — 1. n; il suffit pour cela de choisir convenablement l'éther halogéné.

PROPRIÉTÉS. — Les acides bibasiques sont solides, fortement acides; ils sont pour la plupart solubles dans l'eau.

Les acides en position 1.3, que l'on peut désigner sous le nom de position malonique, sont caractérisés par ce fait qu'ils se décomposent tous avec facilité et d'une façon régulière sous l'influence de la chaleur, en donnant, par perte d'acide carbonique, un acide monobasique :



Les acides en position 1.4 (type succinique) sont caractérisés par leur aptitude à donner naissance sous l'influence de la chaleur à des anhydrides, par perte d'une molécule d'eau aux dépens des deux fonctions acides :

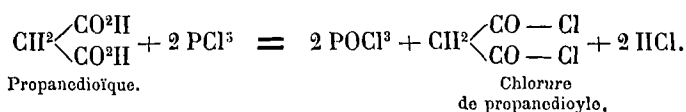


Les acides en position 1.5 possèdent également cette propriété; mais ni l'acide oxalique, ni aucun des acides du type malonique ne donne d'anhydride.

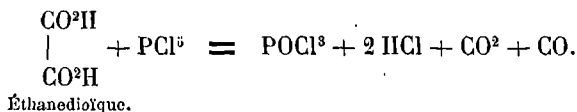
Ces acides fonctionnent comme acides bibasiques ; ils peuvent se combiner à une ou deux molécules de bases pour donner respectivement des sels acides et des sels neutres.

De même, ils peuvent former avec les alcools deux séries d'éthers : éthers acides et éthers neutres.

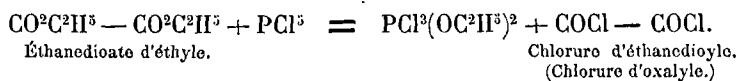
Le perchlorure de phosphore réagit sur eux, quelle que soit la situation des groupements acide, pour donner des corps deux fois chlorure d'acide. Le propanedioïque donne le chlorure de propanedioyle (Béhal et Auger.) :



L'éthanedioïque se décompose en oxyde de carbone et en acide carbonique :



Il y a, en somme, déshydratation et destruction de la molécule. Cependant, le chlorure d'oxalyle (éthanedioyle) existe et se forme lorsqu'on traite l'éther oxalique par le perchlorure de phosphore (Fauconnier) :



Il est liquide, bout à 76° et fume à l'air.

ANHYDRIDE CARBONIQUE CO²

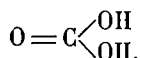
Syn. : Acide carbonique.

L'anhydride carbonique est-il, à l'état d'hydrate, un acide bibasique ou un acide à fonction alcoolique ? En réalité, l'acide carbonique ne possède ni l'une ni l'autre de ces deux fonctions. C'est un terme à part, unique dans la série, et il est facile de le concevoir. Pour créer une fonction acide, il faut un atome de carbone ; pour créer une fonction alcool, il en faut un autre et l'acide carbonique qui ne possède qu'un atome de carbone, ne peut pas plus être deux fois acide qu'une fois acide et alcool.

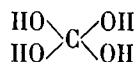
Ses réactions chimiques conduisent à l'envisager plutôt comme correspondant aux corps deux fois acide.

En effet, il forme deux séries de sels avec la plus grande facilité. Il donne un chlorure d'acide COCl_2 , décomposable par l'eau en acide carbonique et en acide chlorhydrique. Ces deux réactions s'expliqueraient difficilement avec un acide alcool; on sait, en effet, que les dérivés halogénés correspondants sont stables en présence de l'eau.

L'anhydride carbonique donne avec l'eau un hydrate qui est stable à 0° sous une pression déterminée; il répond à la formule :



Ce n'est pas le seul hydrate possible, on conçoit facilement l'existence d'un dihydrate :



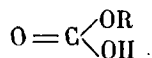
que l'on ne connaît pas à l'état de liberté. On le désigne sous le nom d'acide orthocarbonique et l'on en connaît les éthers :



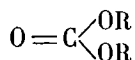
L'acide carbonique ordinaire :



peut donner théoriquement naissance à deux classes d'éthers, à des éthers à fonction acide :



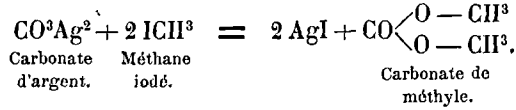
et à des éthers neutres :



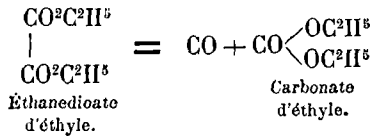
Les premiers ne sont pas connus à l'état de liberté, mais on en connaît les sels.

Quant aux éthers neutres on les prépare :

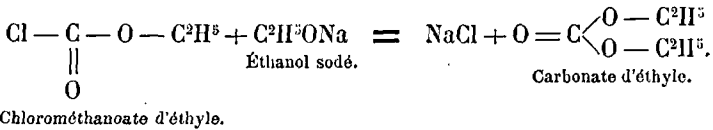
1° En faisant réagir sur le carbonate d'argent les iodures alcooliques (De Clermont) :



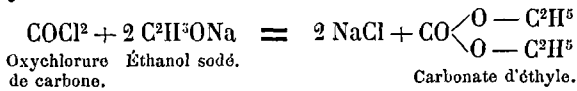
2° Par l'action du sodium, du potassium ou de l'alcoolate de sodium, sur les éthers oxaliques :



3° En faisant réagir sur les éthers formiques chlorés, l'éthylate de sodium :

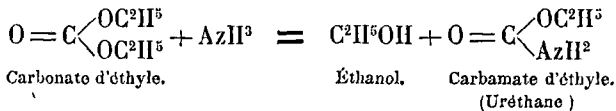


4° On les obtient encore en faisant réagir les alcoolates sur l'oxychlorure de carbone :

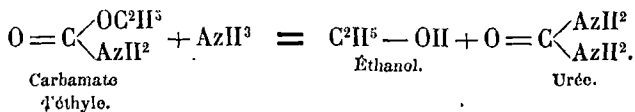


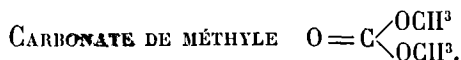
Ces éthers carboniques sont facilement saponifiés par ébullition avec les acides dilués ou avec les alcalis.

Chauffés avec l'ammoniaque aqueuse, ils donnent d'abord un éther carbamique :



puis, par action d'une seconde molécule d'ammoniaque, ils forment de l'urée :





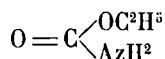
On l'obtient en chauffant le chloro-méthanoate de méthyle avec l'oxyde de plomb.

Il fond à + 0,5 et bout à 90°,6

L'éther monométhylique n'existe qu'à l'état de sel.



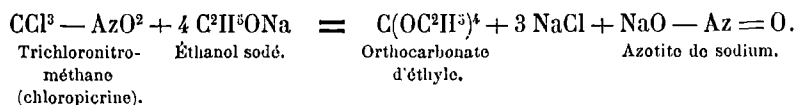
Il bout à 126°. L'ammoniaque le transforme à 100° en uréthane (carbamate d'éthyle) :



et à 180° en urée.

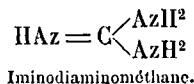
Les autres éthers de l'acide carbonique ne présentent rien de particulier; mais il convient de signaler l'orthocarbonate d'éthyle $\text{C}(\text{OC}^2\text{H}^5)^4$ et les homologues dans lesquels quatre groupements éther oxyde sont fixés sur un atome de carbone.

On les obtient en faisant réagir le trichloronitrométhane (chloropicrine) sur les alcoolates alcalins :



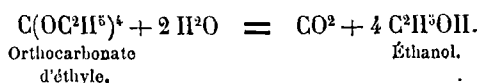
C'est un liquide à odeur éthérée, bouillant à 158°-159°.

L'ammoniaque le transforme en guanidine :



L'éther propylique bout à 224° et l'éther isobutylique à 250°.

Saponifiés par les acides ou par les alcalis, ces éthers donnent de l'anhydride carbonique ou un carbonate alcalin et régénèrent les alcools :



**CORPS POSSÉDANT DEUX GROUPEMENTS
FONCTIONNELS ACIDE EN POSITION 1-2**

Syn. : Acides bibasiques α .

Il n'y a qu'un seul terme pouvant rentrer dans cette série, c'est l'acide oxalique (éthanedioïque).

ACIDE OXALIQUE $\text{CO}^2\text{H} - \text{CO}^2\text{H}$

Syn. : Éthanedioïque.

Comme l'acide carbonique, l'acide oxalique est un terme à part; c'est, en effet, le seul corps qui puisse avoir deux groupements fonctionnels acide côte à côte.

Il existe à la fois dans le règne minéral, dans le règne végétal et dans le règne animal.

Ainsi l'*humboldtine* est un oxalate ferreux que l'on a trouvé dans un lignite de Bohême et la *whewellite* est un oxalate de chaux naturel.

On le trouve à l'état libre dans certains champignons, par exemple dans le *boletus sulfureus*. Le plus souvent, il existe à l'état de sel; ainsi, on le trouve combiné à la potasse dans le *rumex acetosu* et l'*oxalis acetosella*; combiné à la chaux, il forme de petits amas dans les racines de *rhubarbe*, dans la *betterave*, dans l'*iris florentina*; combiné à la soude, on le trouve dans les *salsola* et les salicornes; il existe à l'état de sel ammoniacal dans le guano. On le trouve également dans le règne animal; combiné à la chaux, il forme parfois des calculs rénaux ou vésicaux, et il existe naturellement dans l'urine de l'homme et des carnivores, soit à l'état de sel de calcium, soit sous forme d'acide oxalurique. On l'a encore signalé dans les excréments des chenilles.

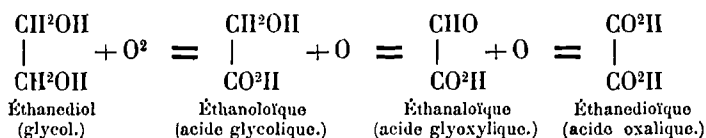
La formation aussi générale de l'acide oxalique est due à ce fait que c'est un des termes normaux de l'oxydation des corps organiques.

On obtient l'acide oxalique dans la plupart des oxydations violentes; les acides citrique, tartrique, formique, la cel-

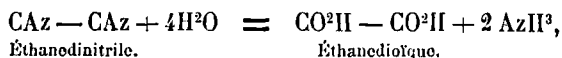
lulose, fondus avec de la soude ou de la potasse caustique donnent naissance à l'acide oxalique. L'amidon, le saccharose, les glucoses, chauffés avec de l'acide azotique, conduisent au même résultat.

Indépendamment de ces destructions totales, il est un nombre assez considérable de formations normales de l'acide oxalique.

Ainsi, le glycol, l'acide glycolique, l'acide glyoxylique, oxydés, donnent normalement de l'acide oxalique :

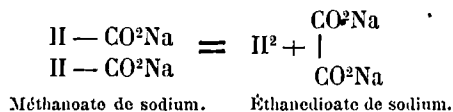


De même, le cyanogène, abandonné à lui-même en présence de l'eau, donne de l'oxalate d'ammonium :



et traité en solution alcoolique par l'acide chlorhydrique il donne de l'éther oxalique :

Enfin le formiate de sodium chauffé à 400°, donne de l'oxalate de sodium et de l'hydrogène :



Préparations. — On préparait autrefois l'acide oxalique au moyen du suc de diverses espèces de *rumex* et d'*oxalis*. Le suc exprimé était, après ébullition, filtré et traité par un sel de plomb ou de calcium, l'oxalate se précipitait à l'état insoluble, on le lavait après l'avoir recueilli et on le décomposait par l'acide sulfurique. L'acide obtenu était purifié par cristallisation.

Puis on l'obtint en oxydant le glucose ou l'amidon par l'acide azotique. La réaction, très vive au début, se calme, et en concentrant la liqueur, l'acide oxalique se dépose.

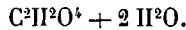
Aujourd'hui, l'industrie le prépare au moyen de la sciure

de bois et d'un mélange de soude et de potasse. On emploie le peuplier ou le bois des conifères.

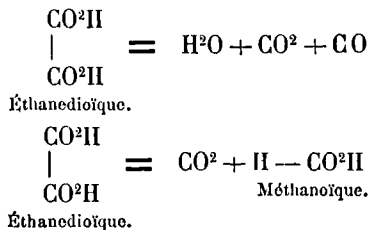
On fait une bouillie épaisse avec la sciure de bois et un mélange d'une solution alcaline renfermant deux molécules de soude pour une de potasse. On dessèche ce produit et on le chauffe sur une plaque de fonte ou dans un cylindre muni d'une spirale tournante. Il se dégage de l'eau, de l'hydrogène et des hydrocarbures. Quand la masse a été chauffée suffisamment, le tout est soluble dans l'eau. On reprend la masse solide par l'eau tiède en proportion ménagée, l'oxalate de sodium reste insoluble et l'alcali enlevé est de nouveau utilisable.

Le sel de sodium est transformé en sel de calcium, qui est décomposé par l'acide sulfurique. On purifie finalement l'acide par cristallisation dans l'eau.

Propriétés. — L'acide oxalique (éthanedioïque) cristallise avec deux molécules d'eau :



Il peut les perdre, soit par la dessiccation en présence d'acide sulfurique à froid, soit en le chauffant avec précaution, ou encore en le faisant cristalliser dans l'acide sulfurique concentré. Il se sublime à 150°-160° sans se décomposer, mais un peu plus haut, il donne de l'eau, de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et même de l'acide formique (méthanoïque) :



On peut le faire cristalliser dans l'acide azotique concentré sans l'allérer.

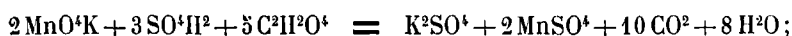
Il est soluble dans environ dix fois son poids d'eau à la température ordinaire et dans deux parties et demie d'alcool. L'éther le dissout également.

L'acide sulfurique le décompose à chaud en donnant de l'eau, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone :



c'est un des procédés de préparation de ce corps.

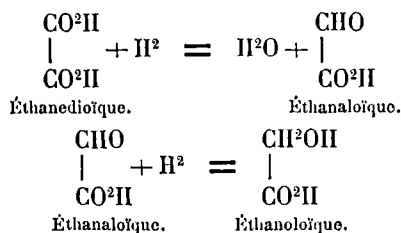
Le permanganate de potassium, en liqueur neutre ou alcaline, n'a pas une action très vive, mais en liqueur sulfurique, la décomposition est immédiate et cette réaction peut servir à titrer le permanganate et, réciproquement, l'acide oxalique :



on prend pour cela l'acide desséché.

L'acide oxalique agit comme réducteur et cette propriété est due à ce qu'il se décompose facilement en oxyde de carbone, acide carbonique et eau. Ainsi, il réduit les sels d'or à l'état métallique.

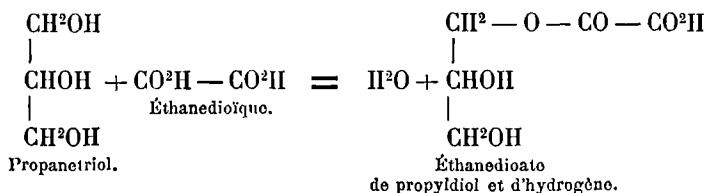
La lumière solaire l'oxyde en présence d'une solution d'azotate d'urane ou de perchlorure de fer et cette réaction a été utilisée pour mesurer l'intensité de la lumière par son action chimique (Lemoine). Réduit par l'hydrogène naissant (Zn et SO^4H^2), il passe à l'état d'acides glyoxylique et glycolique :



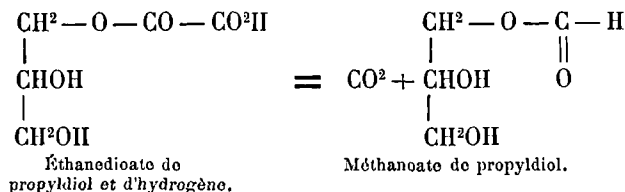
L'acide oxalique réagit sur la glycérine de deux façons différentes, suivant que celle-ci est anhydre ou étendue d'eau. Si la solution est étendue, il se forme de l'acide formique (méthanoïque); si la solution est anhydre il se fait de l'alcool allylique (propénol)¹. Dans le premier cas, c'est l'acide oxalique qui

1. Nous avons donné à propos de l'alcool allylique une théorie qui consiste à envisager la formation directe d'acide formique, les expériences manquent pour trancher entre les deux.

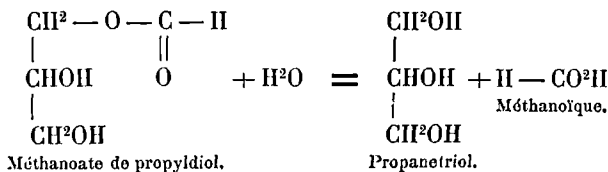
est détruit; dans le second cas, c'est la glycérine. L'acide oxalique, réagissant sur la glycérine, donne d'abord un éther oxalique :



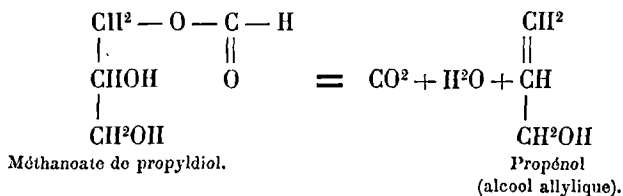
Cet éther oxalique perd de l'acide carbonique et donne un éther formique de la glycérine (monoformine) :



Puis, cet éther monoformique rencontrant de l'eau, se saponifie et donne de la glycérine et de l'acide formique :

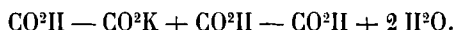


Telle est la réaction sur la glycérine aqueuse. S'il n'y a pas d'eau pour servir à la régénération de l'acide formique, et si la température s'élève, il y a destruction de l'éther formique, déshydratation et formation d'alcool allylique (propénol) :



OXALATES. — Les oxalates sont tous décomposables par la chaleur. L'oxalate d'argent est explosif. A part les oxalates alcalins, on peut dire qu'ils sont généralement insolubles.

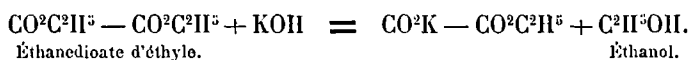
L'acide oxalique peut donner des sels acides ou des sels neutres, suivant qu'une ou deux fonctions acides sont combinées avec la base. Il peut même donner des combinaisons moléculaires qui ne renferment, pour quatre fonctions acide, qu'une seule molécule de base; ainsi, le sel d'oseille du commerce renferme, à côté de l'oxalate acide $\text{CO}^2\text{H}-\text{CO}^2\text{K}$, un sel que l'on a désigné sous le nom de quadroxalate et qui répond à la formule :



L'oxalate ferreux $\text{C}^2\text{O}^2\text{Fe} + 2\text{H}^2\text{O}$ n'est soluble que dans 4500 parties d'eau.

Éthers oxaliques. — On obtient les éthers saturés en chauffant l'acide oxalique privé d'eau avec les alcools, ou encore, en traitant l'acide oxalique dissous dans l'alcool par un courant d'acide chlorhydrique.

Les éthers à fonction acide s'obtiennent en traitant une molécule d'éther neutre par une molécule de potasse dissoute dans l'alcool; il se forme ainsi un corps à la fois éther et sel :



Celui-ci, traité par un acide minéral à froid, met en liberté l'acide éther.



Syn. : Éthanedioate de méthyle.

Obtenu comme nous l'avons dit, il se présente sous forme de tables monocliniques fusibles à 54° et bouillant à $163^\circ,3$. Cette combinaison est utilisée pour obtenir l'alcool méthylique (méthanol) à l'état de pureté.



Syn. : Éthanedioate de méthyle et d'hydrogène. Éthanoïqueate de méthyle.

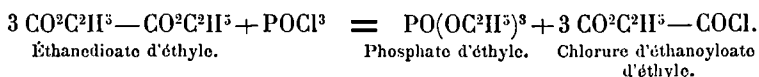
Il fond vers 36° et bout à $108^\circ-109^\circ$ sous 12 mm.

OXALATE D'ÉTHYLE $\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$

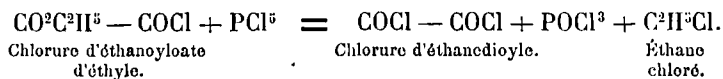
Syn. : Éthanedioate d'éthyle.

Obtenu en chauffant l'acide oxalique déshydraté avec l'alcool absolu, il bout à 186°, sa densité est de 1,0856 à 15°.

L'oxychlorure de phosphore, en réagissant sur cet éther transforme l'une des fonctions éther en chlorure d'acide :

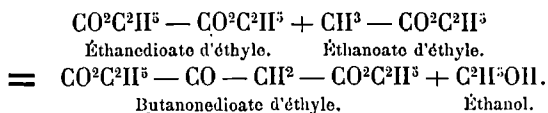


Le perchlorure de phosphore conduit dans une première phase au même résultat et, dans une seconde, donne le chlorure d'oxalyle (Fauconnier) :



Dissous dans trois fois son poids d'alcool absolu et traité par l'amalgame de sodium, il donne de l'acide glycolique et de l'acide tartrique.

Un mélange à molécules égales d'éther oxalique et d'éther acétique, traité par le sodium ou l'éthylate de sodium, fournit l'éther oxalacétique :

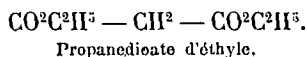


Il y a élimination d'une molécule d'alcool entre une fonction éther de l'acide oxalique et le groupement méthyle de l'éther acétique.

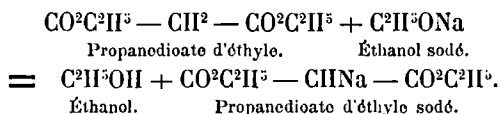
Les autres éthers oxaliques ne présentent rien de particulier.

CORPS POSSÉDANT DEUX GROUPEMENTS
FONCTIONNELS ACIDE EN POSITION 1-3ACIDES BIBASIQUES β

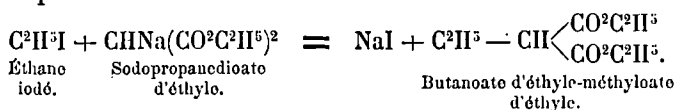
Presque tous ces acides dérivent de l'acide malonique et peuvent être obtenus en partant de l'éther malonique :



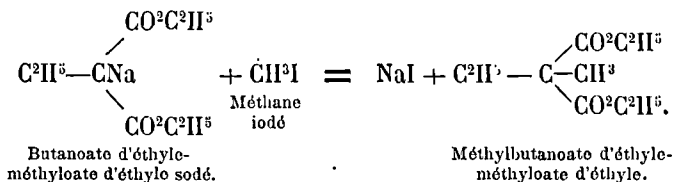
Celui-ci, en effet, traité par l'éthylate de sodium, donne un dérivé sodé :



Ce dérivé sodé réagit, en solution alcoolique, sur les iodures ou bromures alcooliques et donne des homologues de l'éther malonique :



Cet éther est susceptible, à son tour, de donner un dérivé sodé, qui pourra réagir sur une nouvelle molécule d'iodure alcoolique identique ou non à la première, pour donner un dérivé disubstitué :



On conçoit facilement que le nombre des acides ainsi obtenus puisse être considérable.

Saponifiés par la potasse en solution alcoolique, ces éthers donnent les sels correspondants qu'on peut facilement transformer en acides.

Voici comment on opère pour réaliser ces réactions.

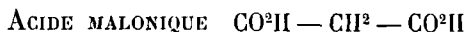
On dissout en refroidissant 23 grammes (un atome) de sodium dans 500 grammes d'alcool absolu ; ensuite on verse cette solution dans 160 grammes (une molécule) d'éther malonique en agitant ; la réaction est instantanée et une grande partie du dérivé sodé se dépose.

D'autre part, on verse d'un seul coup dans le mélange un peu plus d'une molécule d'iodure alcoolique et l'on chauffe quatre heures dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Si l'on veut isoler l'éther, il suffit de chasser la majeure partie de

l'alcool par distillation au bain-marie, puis d'ajouter le résidu d'eau distillée. L'éther se sépare sous forme d'huile, on le décante, on le lave et, après dessiccation, on le rectifie par distillation fractionnée.

Si l'on veut, au contraire, obtenir l'acide, on ajoute peu à peu, de la lessive de soude dans la solution alcoolique; la saponification se fait à froid, elle est souvent brusque. On laisse refroidir et on distille l'alcool au bain-marie. Le résidu est acidulé par l'acide chlorhydrique et épuisé à froid au moyen de l'éther. Celui-ci, par évaporation, abandonne l'acide cristallisé; il convient de le purifier par cristallisation. On sépare le plus souvent l'acide malonique qui aurait pu se former par suite d'une réaction incomplète, au moyen de l'eau, cet acide étant plus soluble dans ce dissolvant que ses homologues.

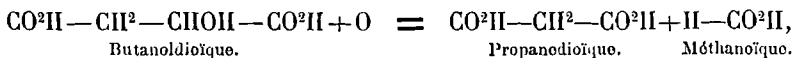
La propriété capitale de ces acides est de former, en perdant de l'acide carbonique, des acides monobasiques; c'est là une excellente méthode de synthèse de ces acides, l'éther malonique étant de préparation facile.



Syn. : Propanedioïque.

Cet acide existe dans la betterave et forme parfois des incrustations dans les appareils de concentration du sucre.

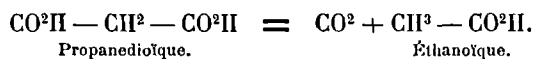
Il se forme dans l'oxydation de l'acide malique :



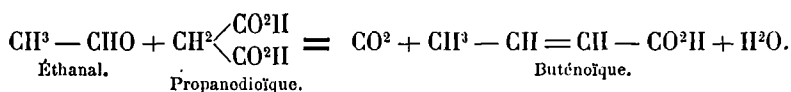
ou encore dans l'oxydation de l'acide lactique, de l'allylène, du propylène (Berthelot); mais on le prépare au moyen de l'acide monochloracétique (chloréthanoïque) et du cyanure de potassium (Bourgoin). Voici comment on opère : on dissout 100 grammes d'acide chloracétique dans 200 grammes d'eau et on neutralise par 75 grammes de carbonate de potassium. La solution est chauffée au bain-marie sous une hotte et additionnée de 75 grammes de cyanure de potassium; au bout de peu de temps, il se fait brusquement une vive réaction et la masse

mousse abondamment; aussitôt la réaction terminée, on retire du feu. Il convient de ne pas faire cette opération sur plus de 200 grammes d'acide chloracétique, mais on peut réunir le produit de plusieurs réactions successives. On sature à froid le liquide aqueux d'acide chlorhydrique, on évapore au bain-marie, puis l'on épuise par l'éther. Il est préférable de faire la concentration dans le vide et d'épuiser par l'éther chaud, dans un appareil convenable, le résidu sec venant de cette opération.

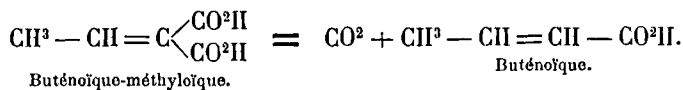
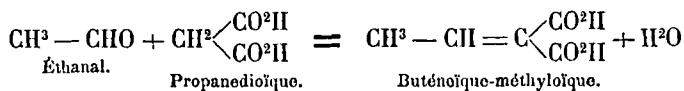
L'acide ainsi obtenu forme parfois de petites lamelles, mais constitue le plus souvent, si l'on opère sur une quantité un peu notable, de gros cristaux fusibles à 132°. Un peu plus haut, il se décompose en acide acétique (éthanoïque) et acide carbonique :



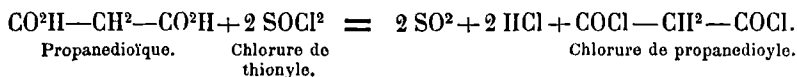
Les aldéhydes, chauffés avec cet acide, donnent naissance à des acides monobasiques à fonction éthylénique :



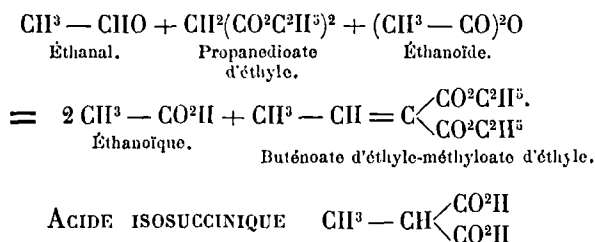
Il est vraisemblable qu'il y a d'abord formation d'acide éthylidènemalonique puis décomposition ultérieure de celui-ci :



Traité par le perchlore de phosphore, il donne le chlorure de malonyle, mais on ne peut le séparer complètement de l'oxychlorure de phosphore formé. En revanche, le chlorure de thionyle qui ne fournit avec cet acide que des produits gazeux, permet de le préparer à l'état de pureté (Béhal et Auger) :



Cette condensation ne s'effectue, avec les aldéhydes de la série grasse, qu'en présence d'anhydride acétique, qui agit comme déshydratant :

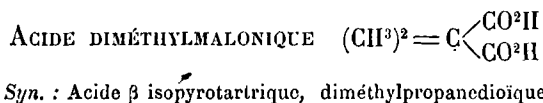


Syn. : Acide éthylidènesuccinique, acide méthylmalonique, méthylpropanedioïque.

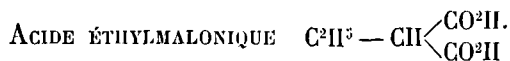
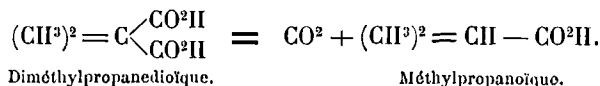
On le prépare, soit en faisant réagir sur le bromopropoïque le cyanure de potassium et en hydratant le nitrile formé, soit encore, en méthylant l'éther malonique et saponifiant l'éther obtenu.

Il fond à 130° en se décomposant; il donne dans cette décomposition du propoïque et de l'acide carbonique.

Il se dissout dans une partie et demie d'eau à 15°. Les sels alcalins sont très solubles dans l'eau, le sel de calcium y est très peu soluble.



On l'obtient, soit au moyen de l'acide bromo-isobutyrique $(\text{CH}^3)^2 = \text{CBr} - \text{CO}^2\text{H}$ et du cyanure de potassium, soit au moyen de l'éther malonique. Il fond à 117° et à 120°, se sublime en aiguilles; vers 183°, il se décompose en CO^2 et acide isobutyrique :



Syn. : Acide α isopyrotartrique, butanoïque-méthylloïque.

Obtenu en partant, soit de l'acide α -bromobutyrique, soit de

l'éther malonique, il fond à 144° et se décompose à 160° en acide carbonique et butanoïque.

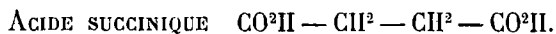
Les autres acides de ce type n'offrent rien de particulier.

CORPS RENFERMANT DEUX GROUPEMENTS FONCTIONNELS ACIDE EN POSITION 1-4

ACIDES BIBASIQUES γ

Nous avons vu, au début de ce chapitre, comment on obtient ces acides.

Le premier terme de la série est l'acide succinique.



Syn. : Acide éthylènesuccinique, butanedioïque.

L'acide succinique, comme l'acide oxalique, se trouve dans les règnes minéral, végétal et animal. On le trouve en effet dans une résine fossile, le succin (ambre jaune)¹ et dans le lignite.

On l'a signalé dans les laitues (*lactuca sativa* et *virosa*), dans les fleurs de chélidoine (*chelidonium majus*), dans l'absinthe (*artemisia absinthium*), dans le pavot (*papaver somniferum*), dans les raisins non mûrs, dans l'écorce de mûrier, etc.

Dans le règne animal, on l'a mentionné dans le test des échinocoques, dans le thymus du veau, dans la glande thyroïde et la rate du bœuf, dans l'urine de bœuf, de chèvre, de lapin et de cheval. Enfin, on a pu l'isoler d'un exsudat pleurétique.

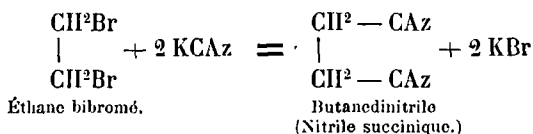
Il faut ajouter qu'on le trouve normalement dans le vin où il est un des produits de l'activité vitale des levures et que certains pneumocoques font fermenter divers sucres en donnant ce même acide.

Il se forme dans l'oxydation des graisses au moyen de l'acide azotique, et dans la fermentation du malate de calcium ou du tartrate d'ammonium.

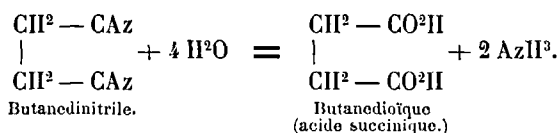
Synthèses. — On l'obtient synthétiquement au moyen du

1. En réalité, le succin et le lignite sont des produits d'origine végétale.

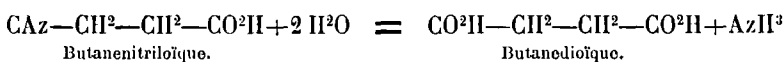
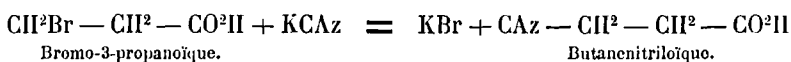
bromure d'éthylène $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CH}^2\text{Br}$ (éthane bibromé). Ce bromure, chauffé en solution alcoolique avec le cyanure de potassium, donne le dinitrile correspondant :



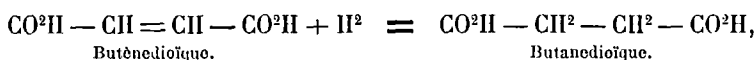
Ce dinitrile, chauffé avec la potasse alcoolique ou avec une solution chlorhydrique ou sulfurique, se transforme en acide succinique :



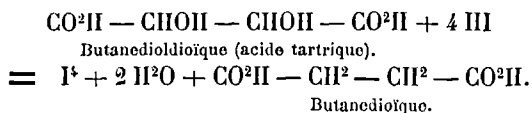
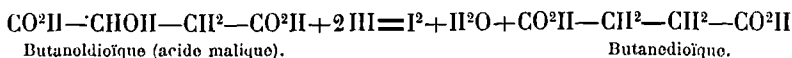
On peut traiter le bromo-3 ou iodo-3 propanoïque par le cyanure de potassium et hydrater le nitrile obtenu :



On l'obtient encore en hydrogérant les acides fumarique et maléique :



enfin, en réduisant l'acide malique ou l'acide tartrique par l'acide iodhydrique et le phosphore à 200° :



Préparations. — On le prépare parfois au moyen du succin. On distille cette résine dans une cornue et l'on purifie au moyen

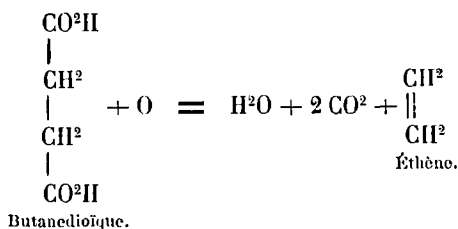
de l'acide azotique l'acide passé à la distillation et privé de carbures par entraînement à la vapeur d'eau. Mais le procédé d'obtention le plus pratique est la fermentation de l'acide tartrique.

On dissout 2 kilogrammes d'acide tartrique dans l'eau, on neutralise par l'ammoniaque, on étend la solution à 40 litres, on ajoute 20 grammes de phosphate de potassium, 10 grammes de sulfate de magnésie, un peu de chlorure de calcium et l'on additionne ce mélange d'environ 20 centimètres cubes de liquide provenant d'une opération préalable; ce liquide apporte le ferment nécessaire. On abandonne à une température de 25° à 30° jusqu'à ce que tout l'acide tartrique ait disparu, ce qui exige six à huit semaines. On évapore alors le liquide, on le clarifie au blanc d'œuf, on ajoute un lait de chaux jusqu'à réaction alcaline et on évapore, le sel de calcium cristallise.

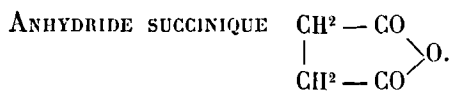
On met l'acide en liberté par un acide minéral, de préférence l'acide sulfurique étendu.

L'acide succinique fond à 185° et bout à 235° en se transformant partiellement en anhydride. L'eau en dissout 2 p. 88 à 0° et environ 5 parties à 15°. Il est moins soluble dans l'alcool. L'éther l'enlève à la solution aqueuse.

L'électrolyse le transforme en éthylène et acide carbonique :



Les succinates alcalins sont solubles dans l'eau, le succinate de calcium est peu soluble dans ce véhicule et le succinate de fer y est insoluble.

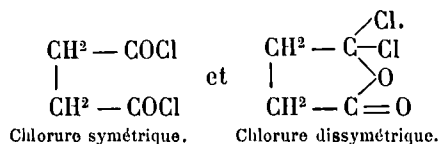


Syn. : Cyclobutanoïde.

On l'obtient en distillant plusieurs fois l'acide succinique et en enlevant chaque fois l'eau formée, ou en traitant une molé-

cule d'acide succinique par une molécule de perchlorure de phosphore, ou enfin en chauffant l'acide avec le chlorure d'acétyle. Il fond à 120° et distille à 250°. Soumis à une ébullition prolongée avec de l'eau, il régénère l'acide succinique.

Mis en contact avec le perchlorure de phosphore, il donne le chlorure de succinyle; celui-ci est un mélange de deux chlorures qui répondent aux deux formules suivantes (Auger) :



Le brome réagit sur l'anhydride succinique plus facilement que sur l'acide et donne successivement naissance à un dérivé bromé puis aux deux dérivés dibromés possibles¹.

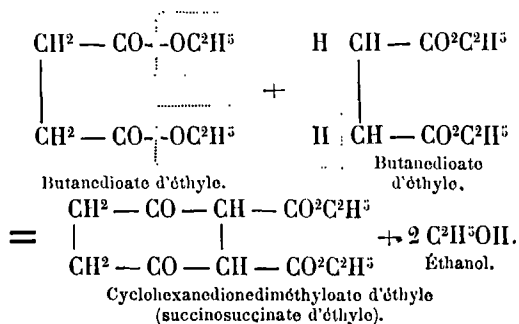
Éthers succiniques. — On les prépare soit en traitant l'acide dissous dans l'alcool par un courant de gaz chlorhydrique jusqu'à refus, soit en traitant un succinate par l'acide sulfurique en présence de l'alcool à éthérifier.



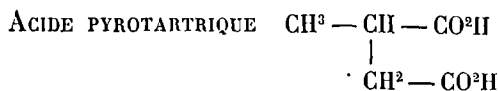
Syn. : Butanedioate d'éthyle.

On le prépare par l'une des deux méthodes indiquées. Il bout à 217° et a pour densité 1,0718 à 0°.

Lorsqu'on le traite par le sodium ou le potassium, il donne, à la façon des éthers sels à fonction simple, un éther dicétonique :



1. On ne tient pas compte ici des isomères stéréochimiques, le butanedioïque dibromé-2-3 existant sous deux formes stéréochimiques.

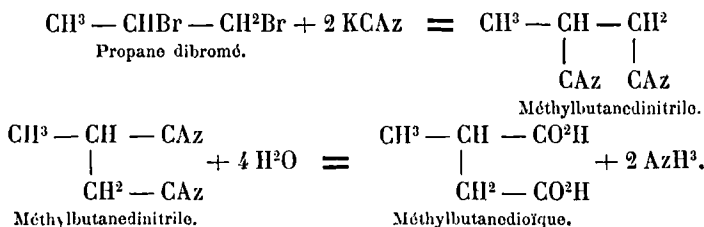


Syn. : Acide méthylsuccinique, méthylbutanedioïque.

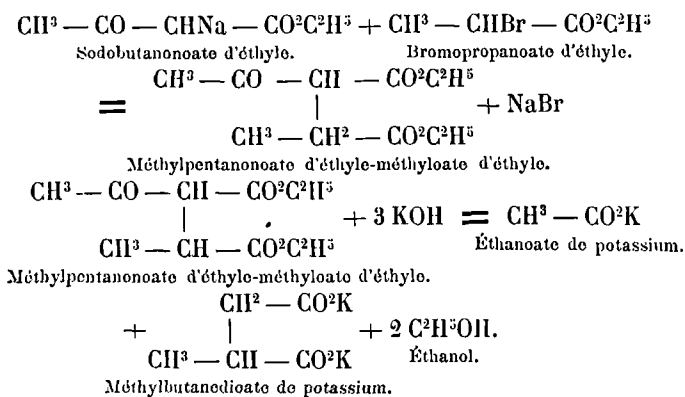
L'acide pyrotartrique est obtenu dans la distillation sèche de l'acide tartrique, de l'acide pyruvique ou de l'acide glycérique.

On l'obtient synthétiquement, en faisant réagir sur le bromure de propylène (propane dibromé 1,2) le cyanure de potassium.

On obtient ainsi un dinitrile qui, hydraté, se transforme en acide pyrotartrique :



On peut encore l'obtenir par la méthode générale que nous avons décrite, au moyen de l'acétoacétate d'éthyle et de l'acide α -bromopropionique :

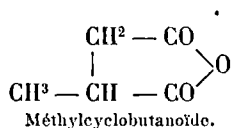


L'acide pyrotartrique se prépare au moyen de l'acide tartrique (Béchamp). On chauffe l'acide tartrique sec mélangé à de la pierre ponce dans une cornue et l'on distille lentement; le

produit passé à la distillation est dissous dans 3 à 4 parties d'eau, la solution est filtrée et concentrée au bain-marie.

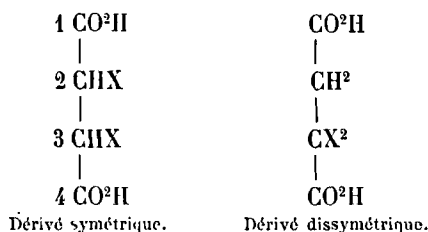
Il fond à 112°. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Chauffé vers 200°-210° pendant longtemps, il se transforme en anhydride :



ACIDES DIMÉTHYLSUCCINIQUES. — Les acides diméthylsucciniques, comme du reste tous les dérivés bisubstitués de l'acide succinique, peuvent exister sous deux formes désignées par les noms de dérivés symétriques, et dérivés dissymétriques.

Les deux schémas ci-dessous figurent ces deux classes de corps :



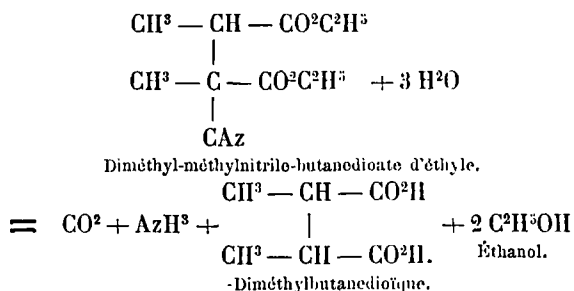
X pouvant représenter aussi bien, un atome de chlore qu'un atome de brome, un oxhydryle qu'un reste de carbure.

Mais ce n'est pas tout; examinons le schéma symétrique nous voyons qu'il y a en position 2 et 3 deux atomes de carbone asymétriques; ces corps seront donc susceptibles de posséder le pouvoir rotatoire. De plus, l'existence de deux atomes de carbone asymétriques entraîne comme conséquence l'existence d'isomères stéréochimiques dont le nombre, d'après ce que nous avons vu à propos des sucres, peut être égal à $\frac{2^n}{2}$. (Voyez *Sucres*.)

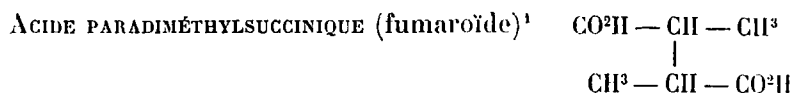
Comme ici nous avons deux atomes de carbone asymétriques, le nombre d'isomères stéréochimiques sera

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

obtient, par perte d'acide carbonique, deux acides diméthylsucciniques isomères que l'on peut séparer par leur différence de solubilité dans l'eau :

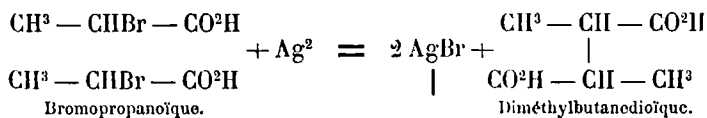


Cette hydratation se fait en chauffant l'éther avec son volume d'acide chlorhydrique concentré.

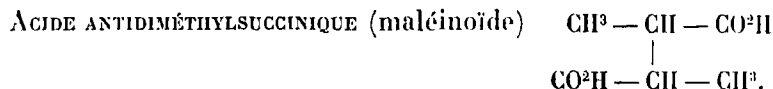


Syn. : Acide isoadipique, acide hydropropyrocinchonique, diméthylbutanedioïque.

On l'obtient en chauffant à 150°-160° l'acide bromopropionique avec la poudre d'argent :

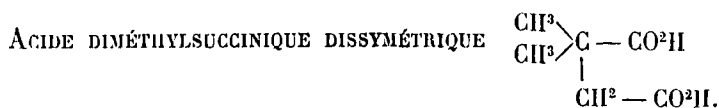


On l'obtient encore en hydrogénant par l'amalgame de sodium l'anhydride diméthylfumarique. Il se présente sous forme de prismes fusibles à 195°. Il est soluble dans 97 fois son poids d'eau à 22°.



Il fond à 124°; il est soluble dans 3 p. 3 d'eau à 14°.

1. On a désigné ces isomères sous le nom de fumaroïde et de malcinoïde. C'est là une désignation impropre, puisqu'ici l'on se trouve en présence de corps saturés.



Syn. : Diméthylbutanedioïque.

On l'obtient en oxydant les terpènes ou le baume de copahu par le mélange chromique. L'oxydation de l'acide campholique au moyen de l'acide azotique lui donne naissance. Il fond à 137°-138° et se transforme en anhydride vers 170°.

Les autres acides de ce groupe n'ont rien qui mérite de nous arrêter.

CORPS POSSÉDANT DEUX GROUPEMENTS FONCTIONNELS ACIDE EN POSITION 1-5.

ACIDES BIBASIQUES δ

Les acides de ce groupe donnent encore des anhydrides, mais ceux-ci sont moins stables que les anhydrides en position 1. 4.

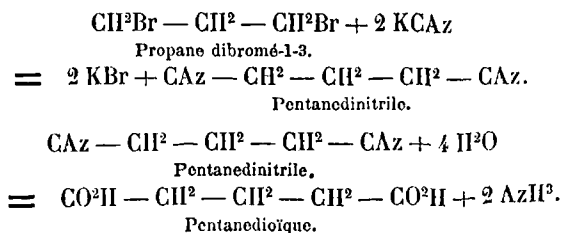
On ne connaît qu'un petit nombre d'acides appartenant à ce type.



Syn. : Acide pyrotartrique normal, pentanedioïque.

On l'a trouvé dans le suint de mouton.

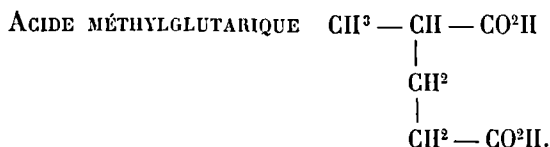
On le prépare en hydratant le dinitrile correspondant obtenu lui-même en faisant réagir le cyanure de potassium sur le bromure de triméthylène :



Il se présente sous forme de gros prismes monocliniques, fusibles à 97°,5. Il bout presque sans décomposition à 302°-304°. Une partie d'acide se dissout dans 1 p. 20 d'eau à 14°. Il est très soluble dans l'alcool et l'éther.

Son anhydride fond à 56°-57°.

Son éther éthylique bout à 236-237°; sa densité est de 1,025 à 21°.

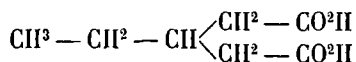


Syn. : Méthylpentanedioïque.

On l'obtient au moyen de l'éther acétylacétique sodé et de l'acide β bromopropionique.

Il fond à 77°-78°, est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'acide éthylglutarique :

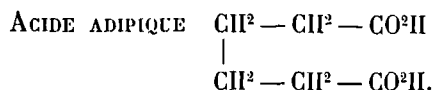


fond à 66°-67°, est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Les autres acides appartenant à ce groupe n'offrent rien de particulier.

CORPS POSSÉDANT DEUX GROUPEMENTS FONCTIONNELS ACIDE EN POSITION 1-6.

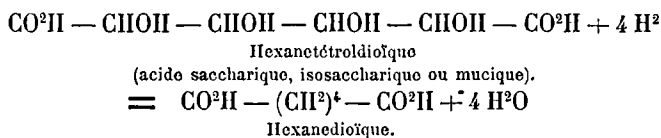
ACIDES BIBASIQUES η



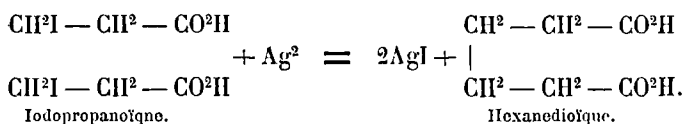
Syn. : Hexanedioïque.

Cet acide se forme dans l'oxydation des corps gras ou de l'acide sébacique. On l'obtient encore en chauffant à 140° avec

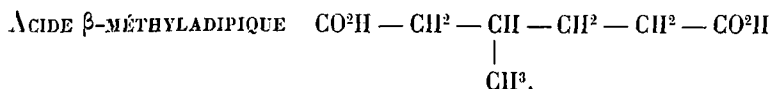
de l'iode et du phosphore en présence de l'eau l'acide mucique, l'acide saccharique ou l'acide isosaccharique :



On l'obtient synthétiquement en traitant à 130°-140° l'acide β-iodopropionique par la poudre d'argent :

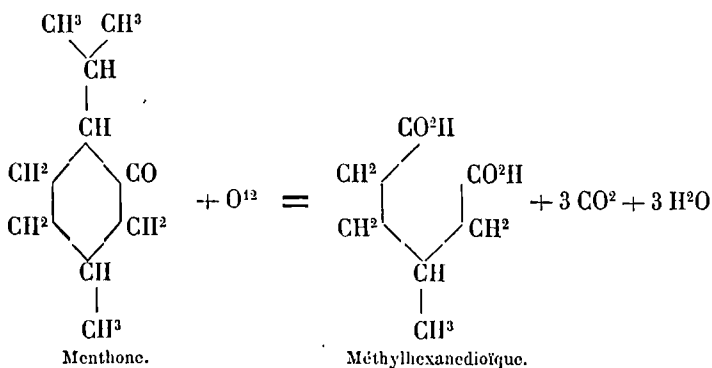


Il se présente sous forme de lamelles ou de tables tricliniques. Il fond à 149°-149°,5, distille sans décomposition et sans donner d'anhydride. Il est soluble dans l'eau (environ 1,5 dans 100 parties d'eau) et plus soluble dans l'alcool et dans l'éther.



Syn. : Méthylhexanedioïque.

On l'obtient en oxydant le menthol, la pulégone ou la menthone, par le permanganate de potassium :

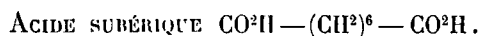


L'acide méthyladipique fond à 91°-92°, il distille dans le vide

Cet éther, saponifié donne un acide qui perd deux molécules d'acide carbonique quand on le met en liberté en donnant l'acide pimélique.

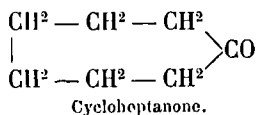
Il forme de grandes lamelles ou des prismes qui fondent à 103°. Il est soluble dans 20 fois son poids d'eau à 20°. Il est plus soluble dans l'alcool et l'éther.

Nous mentionnerons maintenant, sans classification. quelques acides bivalents.

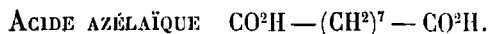


Syn. : Octanedioïque.

L'acide subérique est obtenu par oxydation du liège ou des graisses (acide oléique, acide stéarique, beurre de coco, huile de lin, etc.), au moyen de l'acide azotique. Il fond à 140° et distille vers 300° sans décomposition et *sans donner d'anhydride*. Il se dissout dans 800 parties d'eau froide. Il est peu soluble dans l'éther froid et presque insoluble dans le chloroforme. Distillé avec de la chaux, il donne de l'hexane et de la *subérone* :

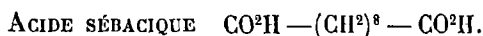


liquide à odeur de menthe bouillant à 180°.



Syn. : Acide léparylique, nonanedioïque.

On désigne sous le nom d'acide azélaïque deux corps ; l'un fondant à 117°-118° est obtenu par l'action de l'acide iodhydrique et du phosphore sur l'acide butyrofuronique $\text{C}^9\text{H}^{12}\text{O}^5$, l'autre est obtenu par l'action de l'acide azotique sur les huiles de coco et de ricin ; il fond à 106° et est soluble dans 700 parties d'eau.



Syn. : Acide ipoméique, décanedioïque.

On prépare cet acide par la distillation du savon de ricin en présence d'un excès d'alcali. On l'a signalé dans les produits d'oxydation de l'acide convolvulinique, de l'acide jalapique et de la jalapine par l'acide azotique.

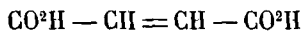
Il fond à 133°-133°,5 et se dissout dans environ 1000 fois son poids d'eau à la température ordinaire.

Enfin, nous mentionnerons l'*acide roccellique* $\text{C}^{17}\text{H}^{32}\text{O}^4$ qui se trouve à l'état libre dans le *rocella tinctoria* et fond à 132°.

CORPS RENFERMANT DEUX FONCTIONS ACIDE ET UNE FONCTION CARBURE ÉTHYLÉNIQUE

Parmi les acides qui appartiennent à ce groupe, ceux qui possèdent la fonction éthylénique dans la chaîne unissant les deux groupements fonctionnels acide, peuvent présenter des isomères de même formule plane mais néanmoins différents au point de vue des propriétés physiques et même de certaines propriétés chimiques, comme celle, par exemple, de donner un anhydride avec plus ou moins de facilité. Nous avons affaire ici à une isomérisie stéréochimique mais qui n'entraîne pas le pouvoir rotatoire.

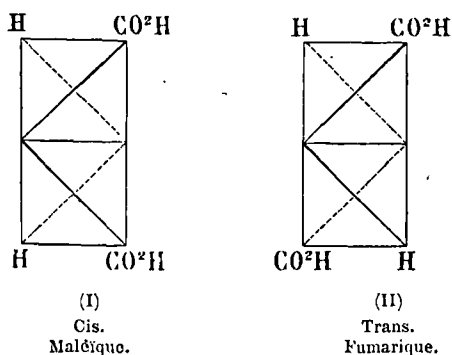
Prenons comme exemple l'acide butènedioïque :



Nous voyons qu'il ne possède pas de carbone asymétrique; par conséquent, il ne doit pas donner de corps doués de pouvoir rotatoire; c'est, en effet, ce qui a lieu.

Ce corps présente deux modifications bien distinctes au point de vue des propriétés physiques : on les connaît sous les noms d'*acide fumarique* et d'*acide maléique*. Pour nous rendre compte de cette isomérisie, servons-nous du tétraèdre et disposons de toutes les façons possibles les atomes d'hydrogène et les

groupements fonctionnels acide sur les atomes de carbone créant la fonction éthylénique, nous avons ainsi deux figures différentes non superposables, c'est-à-dire que nous prévoyons l'existence de deux isomères :



Dans la figure (I), les deux groupements fonctionnels acide sont en avant du plan du tableau; dans la figure (II) l'un des groupements fonctionnels acide, celui du haut de la figure est en avant et celui qui est plus bas est en arrière.

On voit nettement que ces deux figures ne sont pas superposables; en effet si, transportant l'un des schémas sur l'autre, on fait coïncider deux groupements CO^2H , on voit que le second groupement CO^2H de la première molécule se superpose à un atome d'hydrogène de l'autre molécule.

Nous connaissons, comme nous l'avons dit, les acides fumarique et maléique; auquel des deux allons-nous attribuer le schéma (I)?

Nous allons nous baser pour cela sur une donnée expérimentale. Nous voyons que dans le schéma I, les deux groupements CO^2H sont voisins. Ils sont de plus en position 1.4 et nous savons par l'étude des acides bibasiques saturés 1.4 que ceux-ci donnent des anhydrides; le schéma (I) prévoit donc la formation d'anhydride et celui de nos deux acides qui pourra donner avec facilité un anhydride stable sera représenté par ce même schéma. On trouve ainsi expérimentalement que c'est l'acide maléique.

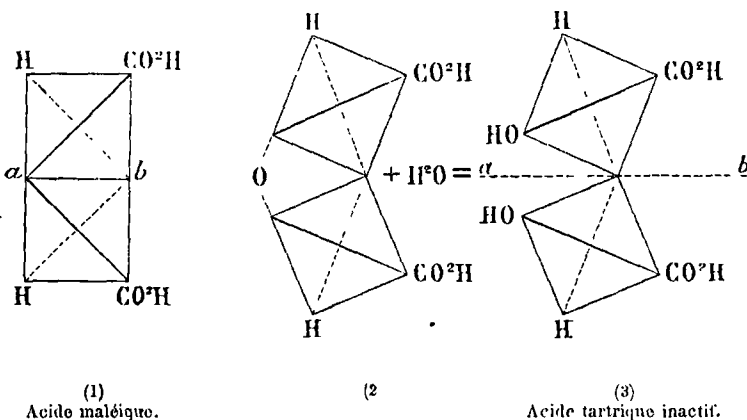
L'acide ayant ses deux groupements fonctionnels en face l'un de l'autre, c'est-à-dire du même côté, en position *cis* comme

l'on dit, sera donc l'acide maléique, celui qui les a en position *cis-trans* ou plus simplement *trans* sera l'acide fumarique.

On pourrait accuser ce raisonnement de n'être pas suffisamment appuyé par les faits; or, il est heureusement une donnée qui vient confirmer ces formules d'une façon heureuse.

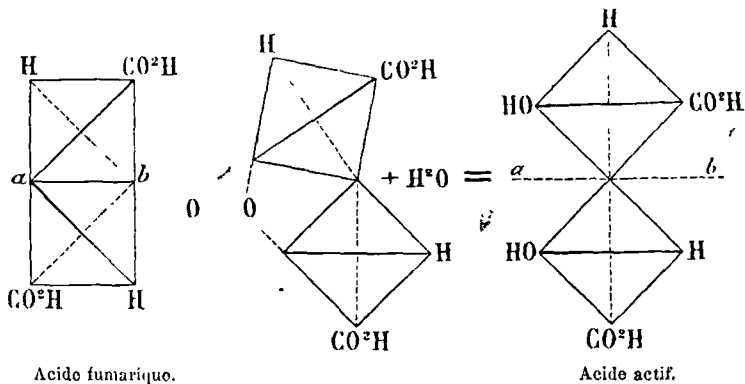
Nous savons que les corps à fonction éthylénique, traités par le permanganate de potassium à 1 0/0 s'oxydent et s'hydratent simultanément pour donner naissance à deux fonctions alcool.

Dans cette réaction les acides maléique et fumarique engendrent les acides tartriques. Examinons les schémas de ces acides; la formule que nous avons adoptée pour l'acide maléique doit donner dans cette réaction l'acide tartrique inactif par nature :

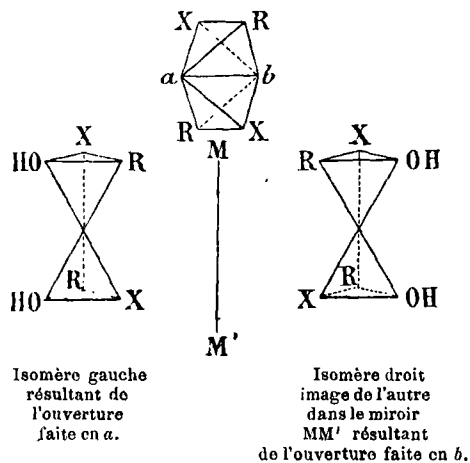


En effet, dans une première phase la liaison éthylénique s'ouvre et fixe un atome d'oxygène. Cette fixation peut se faire soit en *a*, soit en *b*. Le produit formé est du reste identique dans les deux cas. Supposons qu'elle se fasse en *a* nous avons alors le schéma (2); puis l'oxyde formé fixe une molécule d'eau et donne naissance à un acide tartrique. Or l'inspection de la formule nous montre que cet acide possède un plan de symétrie perpendiculaire au plan du tableau et dont la trace est représentée par la ligne pointillée *ab*, il doit donc être inactif par nature.

La formule attribuée à l'acide fumarique, au contraire, montre que dans cette même réaction, il doit se former un acide tartrique racémique dédoublable en acides droit et gauche :



Appliquons à cette formule le raisonnement employé pour l'acide maléique, nous voyons que le schéma obtenu ne présente pas de plan de symétrie et peut posséder le pouvoir rotatoire, mais il n'y a pas de raison pour que la fixation de l'oxygène se fasse plutôt en α qu'en β , et il est naturel d'admettre qu'elle se fait des deux côtés à la fois. Or, on obtient ainsi les isomères droit et gauche suivant que l'ouverture s'est faite en α ou en β .



et s'il se forme autant de molécules de l'un que de l'autre, le pouvoir rotatoire est nul par compensation, c'est-à-dire qu'on

obtient le racémique, le plan perpendiculaire au plan du tableau passant par la trace *a b* n'est pas plan de symétrie. Quand le CO²H est en face du CO²H du tétraèdre voisin chaque OH se trouve en face d'un H.

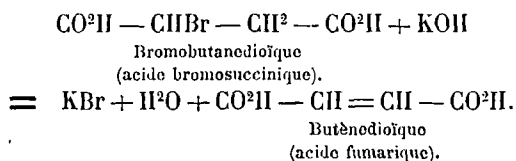
Or, l'expérience est très nette; l'acide maléique donne dans cette réaction l'acide tartrique inactif par nature, l'acide fumarique donne l'acide tartrique dédoublable en acides droit et gauche, l'acide racémique, ce qui démontre d'une façon irréfutable les formules que nous avons adoptées.

Dans les acides bivalents à fonction carbure éthylénique, il faut non seulement considérer la position respective des deux groupements acides, mais encore la place de la liaison éthylénique.

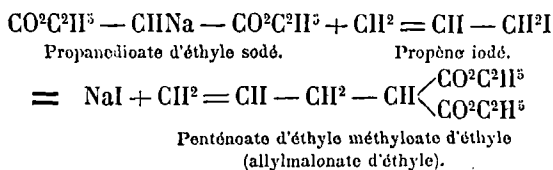
Nous les traiterons cependant ensemble à cause de leur nombre peu considérable.

Modes généraux de préparation. — 1° *Au moyen des acides halogénés.* — Lorsqu'on traite les acides bibasiques monohalogénés par la potasse en solution alcoolique, on obtient des acides à fonction éthylénique.

Ainsi, le butanedioïque bromé donne le butènedioïque :

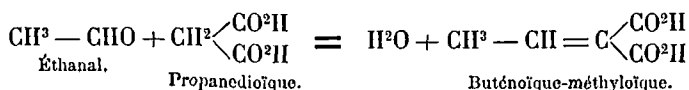


2° *Au moyen de l'éther malonique (propanedioate d'éthyle) sodé et des iodures alcooliques à fonction éthylénique.* — On obtient facilement les acides maloniques à fonction éthylénique en faisant réagir en solution alcoolique les iodures alcooliques à fonction éthylénique sur le malonate d'éthyle sodé :



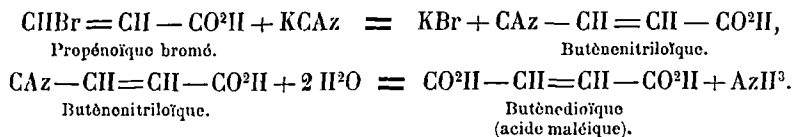
On saponifie au moyen de la soude l'éther formé, on chasse l'alcool, on met l'acide en liberté par l'acide chlorhydrique et on épuise au moyen de l'éther; celui-ci abandonne, par évaporation, l'acide cherché.

3° *Au moyen de l'acide malonique et des aldéhydes.* — Les aldéhydes réagissent sur l'acide malonique à 100° en vase clos, pour donner des dérivés maloniques à fonction éthylénique :

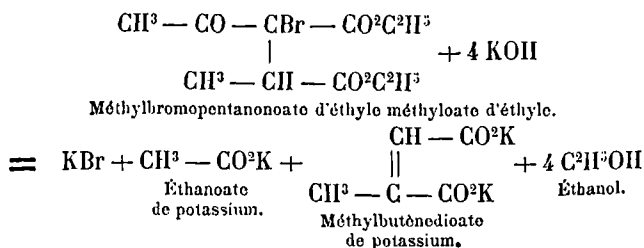


Au dessus de 100°, on n'obtient pas cet acide mais ses produits de décomposition. En opérant en présence de l'anhydride acétique, et avec l'éther malonique, on obtient de meilleurs résultats.

4° *Au moyen des dérivés halogénés des acides univalents à fonction carbure éthylénique.* — En chauffant à l'ébullition, pendant un temps plus ou moins long, le cyanure de potassium en solution alcoolique avec les dérivés halogénés des acides à fonction éthylénique, on obtient les nitriles correspondants qui, hydratés, conduisent à l'acide bibasique :

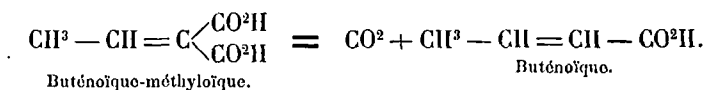


5° *Au moyen des éthers de certains acides monohalogénés bibasiques à fonction cétonique.* — Les éthers bromés des acides bibasiques à fonction cétonique, chauffés avec une solution alcaline très concentrée, se dédoublent en acide monobasique, alcool et acide bibasique à fonction éthylénique :

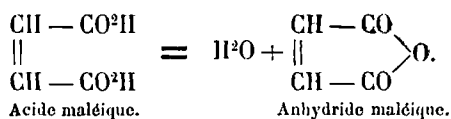


Propriétés. — Ces acides sont incolores, solides, généralement solubles dans l'eau.

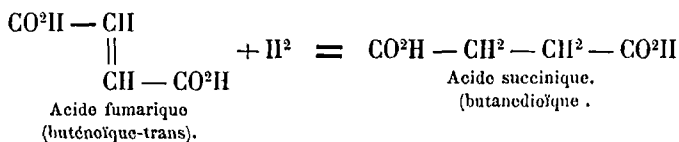
Les dérivés maloniques, chauffés un peu au-dessus de leur point de fusion, perdent de l'acide carbonique et donnent un acide monobasique à fonction éthylénique :



Les acides bibasiques en position 1,4 donnent naissance, lorsqu'ils sont en position *cis* (maléique), à des anhydrides stables :

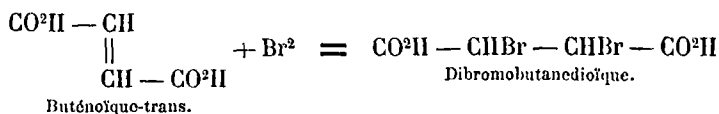


Ces acides, chauffés avec de l'acide iodhydrique en solution concentrée, ou traités par l'amalgame de sodium, donnent les acides saturés correspondants :



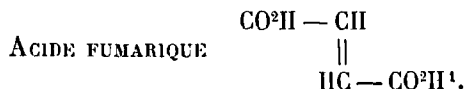
Il est évident que l'hydrogénation par l'acide iodhydrique ne pourra réussir avec les dérivés maloniques qui perdent de l'acide carbonique à la température (140°-180°) à laquelle on opère.

Ces acides fixent deux atomes de brome par simple addition pour donner des dérivés saturés :



Comme on doit s'y attendre, la fixation du brome sur ces molécules engendre dans le cas des maléiques et des fumariques des isomères. Ainsi, tandis que l'acide fumarique donne l'acide *dibromosuccinique*, l'acide maléique donne un isomère de celui-ci, désigné sous le nom d'acide *isodibromosuccinique*

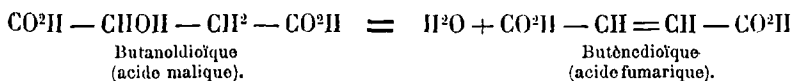
qui devrait, par l'action de l'acétate d'argent ou par toute autre méthode conduire à un acide tartrique inactif par nature, le dérivé fumarique donnant dans les mêmes conditions l'acide tartrique dédoublable.



Syn. : Butènedioïque-trans.

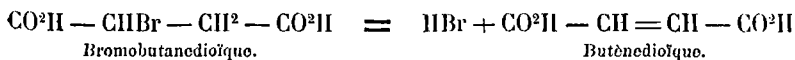
L'acide fumarique se trouve dans la fumeterre (*fumaria officinalis*), le pavot jaune (*glauicum flavum*), le *corydalis bulbosa*, plantes appartenant à la famille des fumariacées ou à une famille voisine. On le trouve dans un certain nombre de champignons tels que l'*agaricus piperatus*, le *boletus pseudo-igniarius* et aussi dans le lichen d'Islande (*cetraria islandica*).

On l'obtient en chauffant à sec l'acide malique à 450°, ou encore, en le chauffant avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide bromhydrique :

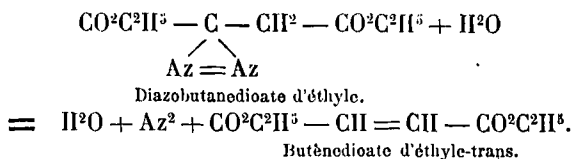


L'acide fumarique constitue le résidu de l'opération, l'acide maléique ou son anhydride passant à la distillation.

On le prépare aussi en chauffant seul l'acide monobromosuccinique; il se dégage de l'acide bromhydrique :



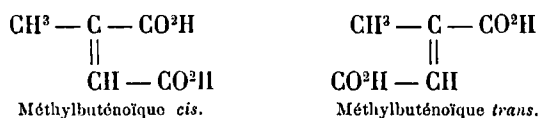
On obtient encore l'éther fumarique en chauffant l'éther diazosuccinique avec de l'eau :



1. Nous adopterons par la facilité de l'exposition des schémas tels que celui-ci qui montrent que les deux groupes CO²H sont en position *trans*.

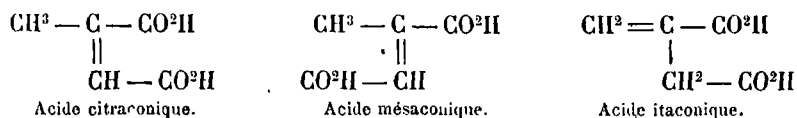
On est donc conduit à soupçonner dans ces dérivés, l'existence d'une isomérisie stéréochimique.

On voit que dans le schéma (1), chacun des deux atomes de carbone entre lesquels s'échange la liaison éthylnique est relié à deux restes différents. Il pourra donc y avoir deux isomères stéréochimiques, un isomère *cis* et un isomère *trans* :



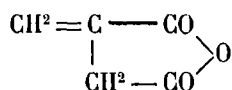
Le schéma (2), au contraire, ayant une des extrémités de la liaison éthylnique symétrique ne pourra pas donner d'isomères stéréochimiques.

Il est vraisemblable que l'on doit attribuer les formules suivantes à chacun des isomères :

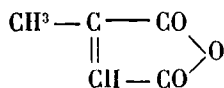


L'acide citraconique doit être en position favorisée car il donne un anhydride stable. L'acide itaconique étant dans la même position doit donner de même un anhydride stable, c'est ce qui a lieu.

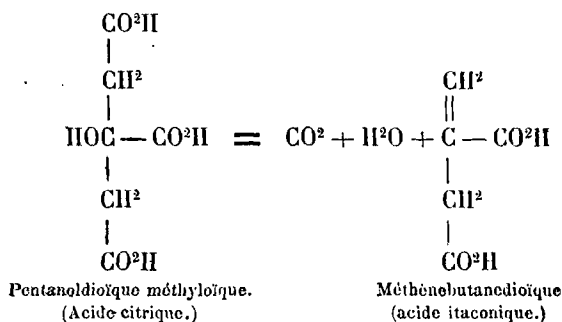
L'anhydride itaconique :



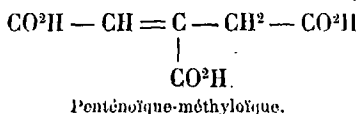
se forme dans la distillation de l'acide citrique et se transforme par distillation en anhydride citraconique :



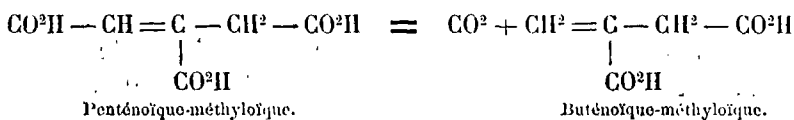
On conçoit très bien ces faits :



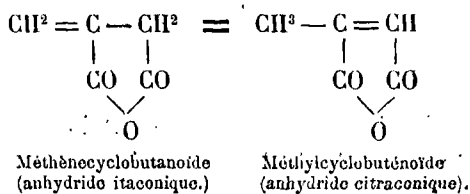
L'oxhydre alcoolique de l'acide citrique s'est éliminé à l'état d'eau avec un des méthylènes voisins en créant un acide à fonction éthylénique, l'acide aconitique :



Par ce fait, le groupement acide au voisinage de cette fonction éthylénique devient moins stable et s'élimine en donnant l'acide itaconique :

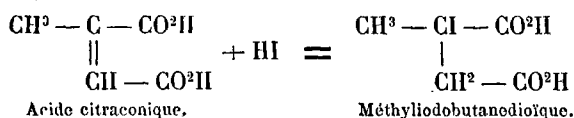


Celui-ci se déshydrate sous l'influence de la chaleur; il y a ensuite migration d'un atome d'hydrogène et formation d'anhydride citraconique :

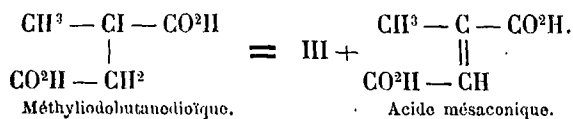


En chauffant l'acide citraconique avec de l'acide azotique ou avec de l'acide iodhydrique, on le transforme en acide mésaco-

nique. Cela s'explique facilement : l'acide azotique fixe sur la liaison éthylénique une molécule d'eau qui, s'éliminant d'une autre manière, crée une nouvelle fonction éthylénique à une place différente de la première; l'acide iodhydrique mène au même résultat final; il se fixe sur la molécule qui à ce moment ne présente plus d'isomère géométrique :



puis par l'enlèvement de l'acide iodhydrique, on obtient l'acide *trans*; on sait en effet que c'est là la position normale des acides saturés bibasiques.



ACIDE CITRACONIQUE C⁵H⁶O⁴.

On l'obtient en chauffant son anhydride avec de l'eau. Il cristallise en prismes brillants fusibles à 80°. Son anhydride est liquide et bout à 212°-213° en se décomposant.

Chauffé avec de l'eau à 120°, l'acide citraconique se transforme en acide itaconique.

ACIDE MÉSACONIQUE C⁵H⁶O⁴.

On le prépare en chauffant l'acide citraconique ou itaconique à 200° avec de l'eau.

Il fond à 202° et se transforme à 250°, par élimination d'eau, en anhydride citraconique.

ACIDE ITACONIQUE C⁵H⁶O⁴.

On l'obtient en distillant l'acide citrique ou en chauffant à 150° l'anhydride citraconique avec deux ou trois volumes d'eau pendant six à huit heures.

Il fond à 161°, son anhydride fond à 68°. Il se transforme

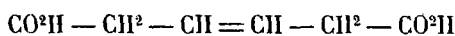
par distillation sous la pression ordinaire en anhydride citraconique.

Il existe dans les acides bivalents, à fonction éthylénique renfermant six atomes de carbone, une série de tous points comparable; nous ne nous y arrêtons pas, mais nous mentionnerons cependant l'acide hydromuconique et l'acide pyrocinchonique.

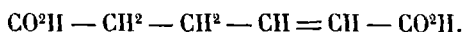
ACIDE HYDROMUCONIQUE

Syn. : Hexènedioïque.

Cet acide existe sous deux formes, l'une stable et l'autre instable :

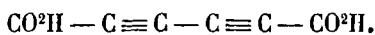


Hexènedioïque-3.
(Acide instable β - γ .)



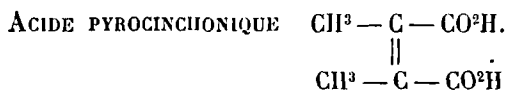
Hexènedioïque-2.
(Acide stable α - β .)

L'acide instable est obtenu par la réduction de l'acide dichloromuconique $\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl}^2\text{O}^4$ par l'étain et l'acide chlorhydrique. On peut encore hydrogéner l'acide muconique ou l'acide diacétylènedicarbonique :



Hexanedinedioïque.

Il fond à 195°. Chauffé avec de la soude, il se transforme en acide stable fusible à 169°.



Syn. : Acide diméthylmaléique, acide pyrocamphrésinique, diméthylbutènedioïque.

Cet acide, qui peut exister sous deux formes stéréochimiques, s'obtient par la distillation sèche de l'acide cinchonique; il se forme ainsi l'anhydride correspondant :



On l'obtient encore par l'oxydation de l'essence de téré-

CORPS RENFERMANT DEUX FONCTIONS ACIDE ET UNE OU PLUSIEURS FONCTIONS ALCOOL

Pour obtenir ces dérivés, on peut partir d'un corps renfermant deux fonctions acide et créer sur les fonctions carbure qui les accompagnent, une ou plusieurs fonctions alcooliques, ou bien d'un composé à fonctions alcooliques et greffer sur lui deux fonctions acide; enfin, on peut les obtenir par des procédés spéciaux.

Les moyens mis en œuvre pour créer des fonctions alcooliques sur les acides bivalents sont les mêmes que pour la création des alcools à fonction simple. On part d'un dérivé halogéné de l'acide et l'on transforme cette fonction halogénée en fonction alcool soit par l'oxyde d'argent, soit par l'acétate d'argent ou l'acétate de potassium et saponification ultérieure.

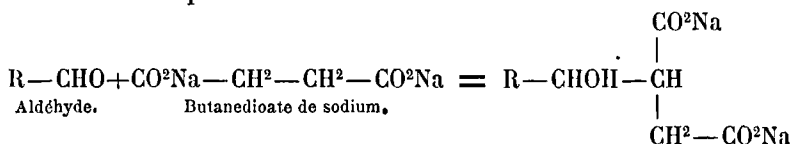
Pour transformer les corps à fonctions alcool en corps à fonctions acide, on peut procéder par oxydation. Si, le corps renferme deux fonctions alcool primaire, celles-ci sont transformables par oxydation en fonctions acide, tel est le cas des mannites. On peut encore partir d'un corps dihalogéné à fonction alcool, le traiter par le cyanure de potassium et saponifier le dinitrile obtenu.

Enfin, en partant d'un acide univalent à fonction aldéhydique ou cétonique, on obtient par action de l'acide cyanhydrique, un acide-nitrile-alcool que l'hydratation transforme en un corps deux fois acide et une fois alcool.

On voit que ce sont là des notions qui découlent des faits que nous avons déjà étudiés. Il en est de même des propriétés de ces acides, la déshydratation des acides alcools en position 3, la formation de lactones en position 4, la perte de l'acide carbonique des acides en position malonique (position 1,3), sont autant de faits généraux applicables dans le cas de ces acides.

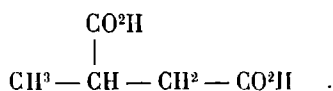
Corps renfermant deux groupements fonctionnels acide et un groupement fonctionnel alcool. — Indépendamment des méthodes que nous avons signalées, on obtient des acides

alcools en chauffant les aldéhydes avec le sel de sodium de l'acide succinique :

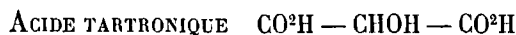


Il est nécessaire d'opérer à sec, on peut du reste effectuer la condensation au moyen de l'anhydride acétique.

L'acide pyrotartrique :

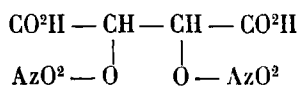


donne des résultats analogues dans cette même condensation, mais on obtient alors deux acides alcool isomères, la molécule étant dissymétrique et la fixation de la fonction aldéhyde se faisant sur l'atome de carbone uni au méthyle ou sur le carbone voisin.

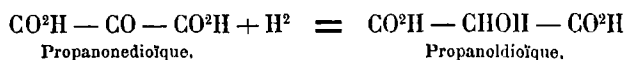


Syn. : Propanoldioïque.

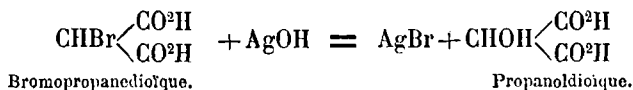
On l'obtient par la décomposition spontanée en solution aqueuse de l'acide dinitrotartrique :



ou en réduisant l'acide mésoxalique (propanonedioïque) par l'amalgame de sodium :



Il se forme encore par l'action de l'oxyde d'argent humide sur le bromopropanedioïque :

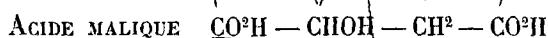


L'oxydation du glucose, de la glycérine en fournissent de petites quantités. Il faut encore signaler son obtention au moyen de l'acide trichlorolactique $\text{CCl}^3\text{-CHOH-CO}^2\text{H}$, et au moyen de l'acide glyoxylique et de l'acide cyanhydrique.

On le prépare au moyen de l'acide dinitrotartrique ou de l'acide trichlorolactique.

Il forme des cristaux prismatiques.

L'acide anhydre se sublime à $110^\circ\text{-}120^\circ$ et fond à $185^\circ\text{-}187^\circ$ en perdant de l'acide carbonique et en donnant la glycolide; il cristallise avec une demi-molécule d'eau.



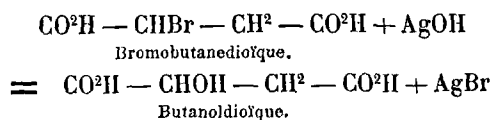
Syn. : Acide oxysuccinique, butanoldioïque.

L'acide malique renferme un atome de carbone asymétrique, celui qui supporte la fonction alcoolique; par cela même, il est capable de donner un acide droit, un acide gauche et un racémique. Ces trois formes sont connues.

Cet acide existe, en partie à l'état libre, en partie combiné aux bases, dans un grand nombre de plantes. On l'a trouvé dans les pommes, les cerises, les fruits du berbérís, le sorbier des oiseaux, les *rheums*, le raisin non mûr, les fruits du *rhus coriaria*, la joubarbe, les feuilles de tabac et enfin dans le *chelidonium majus*. Cet acide n'est presque jamais seul, il accompagne l'acide tartrique et l'acide citrique dans ces végétaux.

L'acide malique obtenu au moyen du sorbier des oiseaux est lévogyre $\alpha_p = - 3^\circ,3$. L'acide obtenu avec l'acide tartrique droit est dextrogyre $\alpha_p = + 3^\circ,2$.

Synthèses. — On l'obtient synthétiquement en chauffant l'acide monobromosuccinique avec de l'oxyde d'argent en présence de l'eau; il est alors inactif :

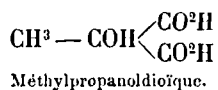


l'alcool par un courant de gaz chlorhydrique; l'éther diméthyl-
lique est liquide et bout à 122° sous 10 millimètres.

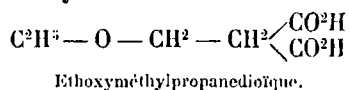
L'éther diéthyl-*lique* bout à 128° sous 10 millimètres.

L'acide racémique n'est pas déliquescant, il fond à 133°
(Pasteur) et est peu soluble dans l'eau.

On connaît deux isomères de l'acide malique que l'on
désigne sous le nom d'acide α -et β -oxysuccinique; le premier :



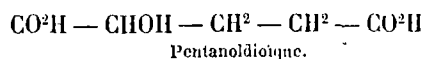
s'obtient par la combinaison de l'acide pyruvique avec l'acide
cyanhydrique et saponification ultérieure; on ne connaît du
second que l'éther oxyde :



qui est obtenu par la saponification au moyen de la potasse
alcoolique des éthers sels correspondants. Nous ne donnerons
que la formule des autres acides rentrant dans ce groupe.

ACIDES EN $\text{C}^5\text{H}^8\text{O}^5$

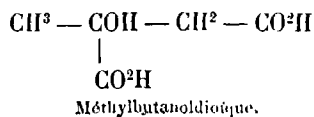
Acide α -oxyglutarique :



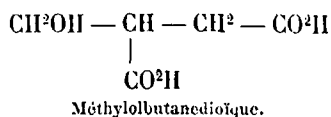
Acide β -oxyglutarique :



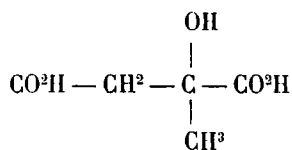
Acide α -oxypyrotartrique :



Acide itamali-*que* :

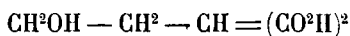


Acide citramalique :



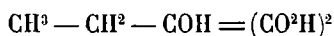
Méthylbutanoldioïque.

Acide γ -oxyéthylmalonique :



Butanoloïque-méthylolïque.

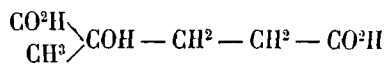
Acide éthyltartronique :



Butanoloïque-méthylolïque.

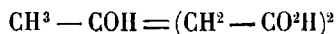
ACIDES EN $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$

Acide α -méthoxyglutarique :



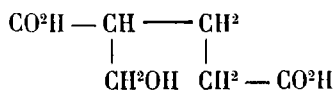
Méthylpentanoloïque.

Acide β -méthoxyglutarique :



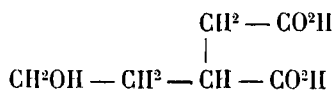
Méthylpentanoldioïque.

Acide δ -oxy- α -méthylglutarique :



Méthylolpentanoldioïque.

Acide δ -oxéthylsuccinique :



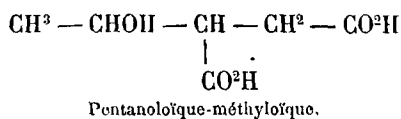
Pentanoloïque-méthylolïque.

Acide γ -oxypropylmalonique :

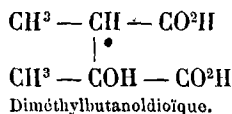


Pentanoloïque-méthylolïque.

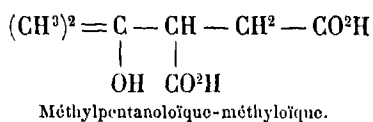
Acide méthylitamalique :



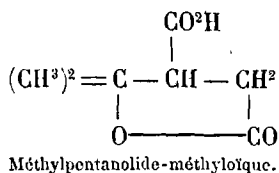
Acide α - β -diméthylloxysuccinique :



Parmi les acides en $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{O}^5$ signalons l'*acide diatérebique* :



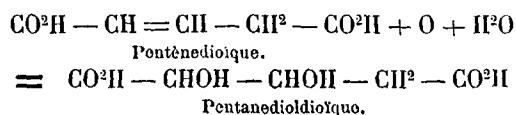
et l'*acide térebique* qui n'en est que la lactone (olide) :



on l'obtient dans l'oxydation de l'essence de térébenthine par l'acide azotique.

Les acides à fonction carbure éthylénique appartenant à ce groupe sont en petit nombre et n'offrent pas d'intérêt spécial, signalons l'*acide oxyitaconique* $\text{C}^5\text{H}^6\text{O}^5$, l'*acide oxycitraconique* $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^5$, et l'*acide oxyhydromuconique* $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^5$.

Corps renfermant deux fonctions acide et deux fonctions alcool. — Indépendamment des méthodes générales que nous avons signalées, il est un procédé qui consiste à partir des acides bivalents à fonction éthylénique et à transformer cette fonction en fonction bialcoolique (glycol) par la méthode de Wagner (permanganate à 1 p. 100) :



Parmi les acides appartenant à ce groupe, les acides tartriques sont de beaucoup les plus importants, à cause de leur production très générale et aussi parce que leur étude a été faite d'une façon très complète.

ACIDES TARTRIQUES. — On connaît quatre acides tartriques : l'acide tartrique droit qui est l'acide ordinaire, l'acide tartrique gauche, l'acide racémique qui est un mélange ou une combinaison à parties égales d'acide droit et d'acide gauche, et enfin un acide inactif par nature et indédoubleable.

Ces quatre acides répondent à la même formule plane $\text{CO}^2\text{H}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CO}^2\text{H}$, qui en fait des corps deux fois acide et deux fois alcool secondaire.

Ces quatre acides ont les mêmes réactions chimiques, mais ils diffèrent les uns des autres par certaines propriétés physiques.

L'acide droit et l'acide gauche possèdent la même solubilité dans les divers solvants, le même point de fusion, etc.; ils donnent des sels de même hydratation et de même solubilité¹ mais ils diffèrent l'un de l'autre par deux propriétés : 1° Ils ont en solution des pouvoirs rotatoires égaux et de sens contraire, 2° ils présentent à l'état cristallin une facette hémédrique à droite pour l'un à gauche pour l'autre.

L'acide racémique, combinaison peu stable du droit et du gauche est inactif sur la lumière polarisée, l'effet de l'acide droit étant compensé par l'effet de l'acide gauche, sa solubilité dans l'eau est moins considérable que celle des acides droit et gauche, ses sels sont différents. Il se forme avec dégagement de chaleur par le mélange de ces deux acides. Cependant l'étude cryoscopique et l'étude de la conductibilité électrique montrent que sa molécule doit être dissociée au moins en solution étendue.

On peut au moyen de l'un quelconque de ces acides obtenir les trois autres. On peut, en effet, scinder l'acide racémique en

1. Il semble que ce soit là une condition absolument nécessaire pour l'hypothèse stéréochimique, cependant MM. Jungfleisch et Leidie ont trouvé que les acides droit et gauche n'avaient pas la même solubilité dans l'eau.

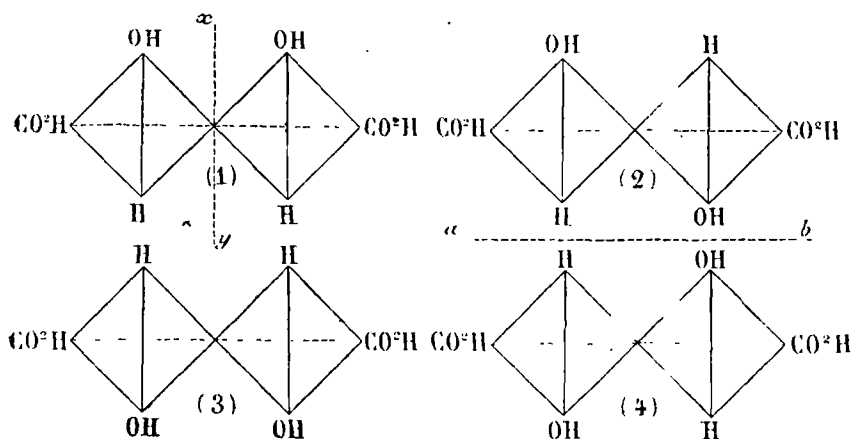
acides droit et gauche, par transformation en sel double de sodium et d'ammonium; en solution suffisamment concentrée et à une température déterminée, il se dépose simultanément des cristaux de tartrates droit et gauche de sodium et d'ammonium. En amorçant la solution avec un cristal de l'un ou l'autre sel, celui qui cristallise le premier est celui qui correspond à l'amorce; l'autre se dépose ensuite. Inversement, on obtient l'acide racémique en chauffant en tube scellé vers 175° l'acide tartrique droit ou l'acide tartrique gauche avec peu d'eau, ou en chauffant à 170° les sels de cinchonine de ces deux acides. Le cycle est donc complet, on réalise le passage du droit au racémique et du racémique au gauche, ou inversement. Ce n'est pas tout, on peut isoler du produit de l'action de la chaleur sur l'acide tartrique droit à l'état de sel de cinchonine, l'acide tartrique inactif par nature (mésotartrique de Pasteur). Celui-ci a des propriétés différentes de l'acide racémique et des acides droit et gauche. Il n'a pas la même forme cristalline, ne présente pas la même solubilité, et ne donne pas naissance à des sels de même hydratation que ceux dont nous venons de parler. On ne peut pas, soit au moyen du sel double d'ammonium et de sodium, soit par destruction au moyen d'un ferment, soit par toute autre méthode, le dédoubler en acides droit et gauche, mais M. Jungfleisch a montré que cet acide chauffé avec très peu d'eau à 175°, se transforme en acide racémique, qui est dédoublable. Ainsi donc, en partant de l'un quelconque de ces acides on peut préparer les trois autres.

Les synthèses des acides tartriques donnent toujours des acides inactifs, soit racémique, soit inactif par nature¹; ainsi, la synthèse au moyen de l'acide dibromosuccinique donne l'acide racémique, de même que l'oxydation de l'acide fumarique au moyen du permanganate de potassium à 10/0, tandis que l'oxydation de l'acide maléique, au moyen du même réactif, fournit l'acide tartrique symétrique.

Appliquons maintenant les notions stéréochimiques et con-

1. Je désignerai cet acide sous le nom de symétrique.

struisons toutes les formules stéréochimiques possibles des acides tartriques¹.



Nous obtenons ainsi quatre schémas ; nous voyons que 2 et 4 sont des formes énantiomorphes, c'est-à-dire l'image l'une de l'autre dans un miroir dont la trace est représentée par la ligne *ab*. Ils n'ont pas de plan de symétrie, ils ont donc le pouvoir rotatoire. Si l'un d'eux représente l'acide droit, la figure 2 par exemple, la figure 4 représente l'acide gauche correspondant. On conçoit facilement qu'entre ces corps composés des mêmes parties rangées sur des atomes de carbone placés dans le même ordre, il y ait identité complète de toutes les propriétés physiques et chimiques, à part le pouvoir rotatoire.

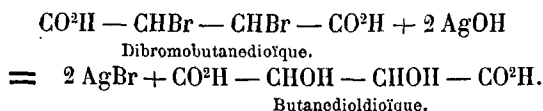
Les formules 1 et 3 sont identiques : en effet, elles sont superposables, il suffit de faire exécuter au schéma inférieur une rotation de 180° dans le plan pour que les deux schémas se superposent. Remarquons de plus que cette figure possède un plan de symétrie perpendiculaire au plan du tableau et dont la trace est indiquée par la ligne *xy* ; en conséquence, ce corps sera inactif par nature.

Voilà donc comment on peut expliquer l'existence de quatre acides tartriques : droit, gauche, racémique (mélange de droit et

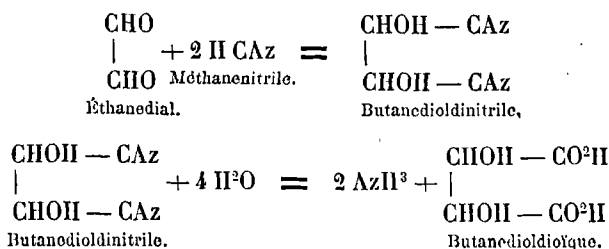
1. Voy. Acides diméthyl-succiniques.

de gauche) et acide inactif par nature (symétrique); c'est là une des belles vérifications de la stéréochimie.

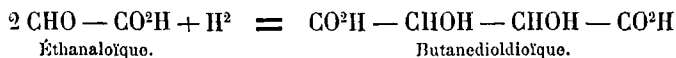
Synthèses de l'acide tartrique. — Lorsqu'on traite l'acide dibromosuccinique par l'oxyde d'argent en présence de l'eau, on obtient l'acide tartrique (racémique et inactif par nature):



En traitant le glyoxal par l'acide cyanhydrique, on obtient le dinitrile tartrique qui, par saponification, fournit l'acide tartrique :



On le prépare encore en hydrogénant l'acide glyoxylique par le zinc et l'acide acétique (Genvresse) :



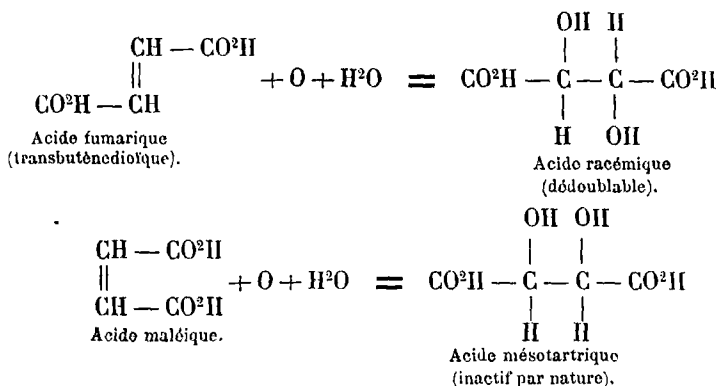
Il y a hydrogénation partielle en même temps que la molécule se double. Cette réaction est tout à fait comparable à celle qui fournit la pinacone.

L'acide tartrique se forme dans l'oxydation régulière de l'acide fumarique ou maléique au moyen du permanganate de potassium à 1 p. 100.

L'acide fumarique donne l'acide racémique, l'acide maléique donne l'acide symétrique (inactif par nature).

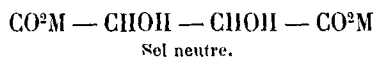
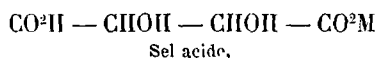
On peut formuler de la façon suivante ces deux réactions,

en adoptant la notation que nous avons employée pour les sucres :



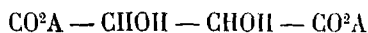
Enfin, on obtient l'acide tartrique dans l'oxydation d'un grand nombre de corps possédant plusieurs fonctions alcooliques, ainsi la dulcité, la mannite, le sucre de canne, la gomme, l'inuline donnent l'acide racémique ou un acide actif. Le lévulose, la sorbine, l'érythrite donnent le plus souvent l'acide inactif par nature.

Les propriétés chimiques générales sont les mêmes pour les quatre acides. Possédant deux fonctions acide, ils donnent naissance à des sels acides et à des sels neutres :

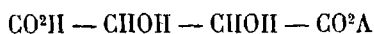


De même, ils forment deux classes d'éthers sels : les éthers neutres et les éthers acides.

On obtient les éthers sels neutres en traitant par l'acide chlorhydrique gazeux les acides dissous dans l'alcool que l'on veut éthérifier :



Pour obtenir les éthers à fonction acide,



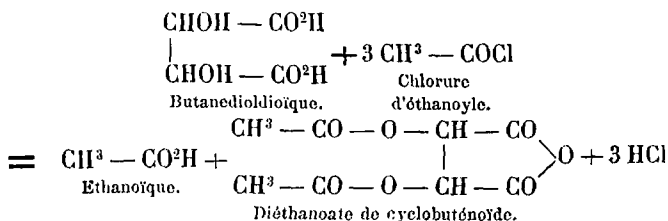
on chauffe les acides avec l'alcool que l'on veut étherifier.

Traités par le perchlorure de phosphore, ils donnent naissance au chlorure de succinyle dichloré :

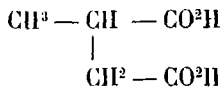


Le droit, le gauche et le racémique donnent le dérivé dichloré de l'acide succinique ordinaire, le symétrique donne un stéréoisomère.

Par leurs fonctions alcooliques, les acides tartriques sont capables de s'étherifier au contact des acides organiques, cette réaction se fait le plus facilement avec les chlorures d'acides. Si l'on opère avec les acides tartriques libres, les chlorures d'acides agissent en même temps comme déshydratants et donnent l'anhydride correspondant :

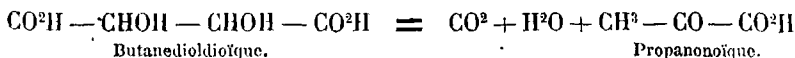


Si l'on chauffe les acides tartriques, ils forment d'abord des éthers internes (acides ditartriques), puis ceux-ci se déshydratent à leur tour et donnent finalement de l'acide pyrotartrique (méthylbutanediioïque) :



de l'acide pyruvique $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CO}^2\text{H}$ (*propanonoïque*), et de l'acide pyrotartrique $\text{C}^7\text{H}^8\text{O}^3$ (*acide wique, diméthylfurfurane-carbonique*).

Si l'on opère en présence d'un déshydratant, comme le bisulfate de potassium, on obtient une plus grande proportion d'acide pyruvique :



Les acides tartriques réduisent les sels d'argent en liqueur neutre. Ils réduisent aussi les chlorures d'or et de platine.

ACIDE TARTRIQUE DROIT

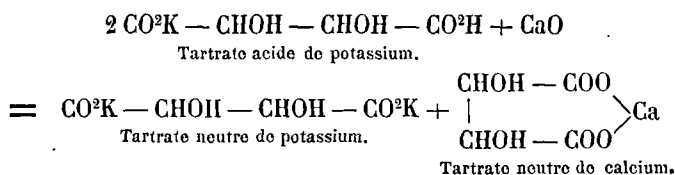
Syn. : Acide tartrique ordinaire, butanedioldioïque.

Il a été découvert par Scheele. Il existe dans un grand nombre de fruits et spécialement dans les fruits acides.

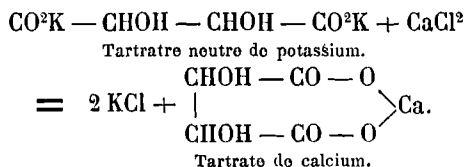
Préparations. — On le prépare au moyen du tartre brut ou des lies de vin qui sont formées surtout de bitartrate de potassium souillé de matière colorante.

Dans ce dernier cas, on met en général l'acide tartrique en liberté par une quantité déterminée d'acide chlorhydrique. L'acide tartrique, très soluble dans l'eau, est ensuite transformé en tartrate de calcium.

Avec le tartre (tartrate acide de potassium), on neutralise la solution par un lait de chaux : il se forme du tartrate neutre de potassium et du tartrate de calcium insoluble qui se dépose :



La solution est ensuite traitée par le chlorure de calcium, et le tartrate de potassium est ainsi transformé en tartrate de calcium :



L'industrie fait ces deux réactions simultanément. Le tartrate de calcium est recueilli, lavé, puis traité par la quantité théorique d'acide sulfurique dans des cuves en bois doublées de plomb. On égoutte le sulfate de chaux et on évapore, l'acide se dépose en cristaux granulés. On le fait recristalliser.

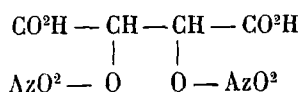
Il forme des cristaux monocliniques fusibles à 168°-170° et

se transforme à cette température en une modification amorphe, l'acide métatartrique, qui, au contact de l'eau, redonne l'acide ordinaire.

Il est soluble dans moins de son poids d'eau à 0°; à 15°, cent parties d'eau en dissolvent 132 grammes (Leidié).

Il est soluble dans l'alcool mais insoluble dans l'éther.

Un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique le transforme en éther dinitrique :



que l'on désigne improprement sous le nom d'*acide dinitro-tartrique*.

L'éther monométhylrique est solide.

L'éther diméthylrique fond à 48° et bout à 180°.

L'éther diéthylrique est liquide et bout à 280°.

Réactions de l'acide tartrique. — L'acide tartrique (droit et gauche) est caractérisé parce qu'il donne, en liqueur neutre, un sel de calcium insoluble. Ce sel de calcium réduit le nitrate d'argent en solution aqueuse en formant un miroir.

Si l'on ajoute à l'acide tartrique ou à un tartrate en dissolution aqueuse un sel de protoxyde de fer et quelques gouttes d'eau oxygénée, on obtient une coloration violette par addition d'un alcali.

ACIDE TARTRIQUE GAUCHE. — L'acide tartrique gauche possède toutes les propriétés physiques et chimiques de l'acide droit; toutefois, son pouvoir rotatoire est à gauche et il est égal à celui de l'acide droit. Il a été découvert par Pasteur dans le dédoublement de l'acide racémique. Pasteur reconnut en même temps l'hémiédric non superposable et c'est à ce propos qu'il créa la théorie que nous avons exposée. Sa densité, sa solubilité, sa forme cristalline sont tout à fait identiques à celles de l'acide droit.

En mélangeant à molécules égales l'acide gauche avec l'acide droit, on obtient l'acide racémique.

ACIDE TARTRIQUE RACÉMIQUE

Syn. : Acide paratartrique.

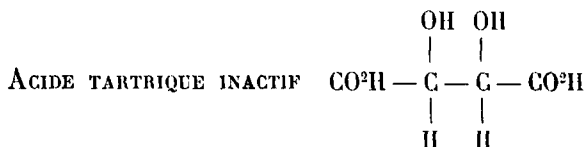
On l'a trouvé comme résidu dans la préparation industrielle de l'acide tartrique. Nous avons vu qu'on l'obtenait à partir de de l'un quelconque des acides tartriques.

Il est soluble à 15° dans environ six fois son poids d'eau.

Il donne avec les sels de calcium et même le sulfate un racémate insoluble. L'acide tartrique droit ne possède pas cette propriété.

Il est optiquement inactif.

En solution étendue, les deux molécules qui le constituent sont à l'état de dissociation complète et il ne forme qu'un mélange. Anhydre, il fond à 205°-206°. Les cristaux ne présentent pas de facettes hémicédriques.



Syn. : Acide tartrique symétrique.

On l'obtient en chauffant le tartrate droit de cinchonine à 170°. L'acide mis en liberté est séparé de l'acide racémique au moyen du chlorure de calcium, l'acide racémique fournissant avec lui un précipité insoluble.

On obtient encore cet acide en oxydant la sorbine, l'érythrite ou l'acide maléique.

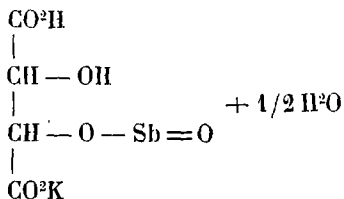
Il cristallise en tables rectangulaires et il présente les plus grandes analogies avec l'acide racémique. Comme lui, il cristallise avec une molécule d'eau. Il est soluble dans environ 0,8 partie d'eau à 15°. Anhydre, il fond à 143°.

Chauffé avec de l'eau vers 175°, il se transforme partiellement en acide racémique, inversement les acides racémiques, droit, ou gauche, lui donnent naissance dans les mêmes conditions.

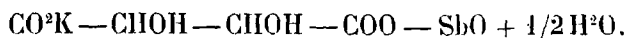
Émétiques. — Les émétiques forment une classe de corps

qui résultent de l'union d'un sel acide de l'acide tartrique avec un oxyde métallique qui, jouant le rôle d'acide, éthérifie une de ses fonctions alcooliques (Jungfleisch).

Ainsi, l'émétique ordinaire, que l'on désigne improprement sous le nom de tartrate double d'antimoine et de potassium aurait pour formule :



Les émétiques ont été considérés pendant longtemps comme des sels doubles, et l'émétique ordinaire était représenté par la formule :



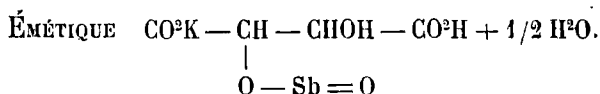
Les raisons qui militent en faveur de la constitution que nous avons adoptée sont les suivantes :

Il existe un émétique borique et arsénique et ceci se conçoit difficilement dans l'hypothèse d'un sel double. On ne comprend pas bien en effet que l'acide arsénique puisse jouer le rôle de base.

L'existence de corps analogues aux émétiques, obtenus en partant des acides alcools ou des acides phénols à fonction simple, comme on peut les obtenir par exemple en partant du lactate de sodium, du salicylate de sodium et de l'acide borique, de l'oxyde d'antimoine ou de l'acide arsénieux, montrent la possibilité d'éthérifier facilement la fonction alcoolique dans les conditions de l'obtention des émétiques.

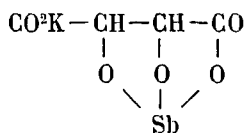
De plus, les émétiques possèdent une réaction acide et il faut leur ajouter à froid une molécule d'alcali pour obtenir la neutralité à la phtaléine du phénol. Avec l'émétique d'antimoine, il ne se forme un précipité dans cette opération qu'au bout d'un temps assez long.

Enfin, la préparation même des émétiques est fonction du temps comme une éthérification tandis qu'au contraire, dans l'hypothèse d'un sel double, elle devrait être instantanée (Adam).



Syn. : Tartrate double d'antimoine et de potasse, tartre stibié.

On prépare l'émétique ordinaire en chauffant pendant longtemps le tartrate acide de potassium avec l'oxyde d'antimoine, concentrant la liqueur et laissant cristalliser. Il forme des octaèdres rhombiques qui perdent de l'eau à l'air en se réduisant en poudre ; à chaud il donne un anhydride dont la constitution peut être représentée par la formule :

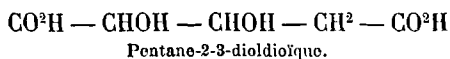


Il est soluble dans 14 parties d'eau à 10°.

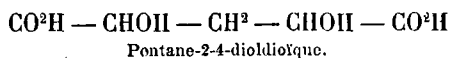
Il est employé comme vomitif.

ÉMÉTIQUE FERRIQUE. — L'émétique de fer se prépare en évaporant à sec les quantités calculées de tartrate acide de potassium et d'oxyde ferrique. Le fer de ce sel n'est pas précipitable par l'ammoniaque.

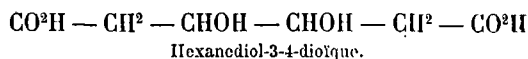
Signalons comme appartenant au groupe des acides bibasiques et bialcooliques l'acide $\beta \gamma$ *dioxyglutarique* :



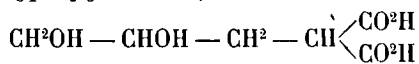
L'acide α - γ -*dioxyglutarique* :



L'acide *dioxyadipique* :

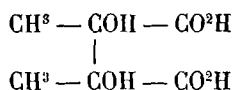


L'acide *dioxypropylmalonique* :

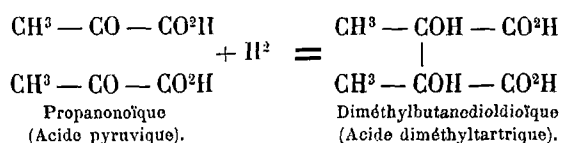


Pentanediol-4-5-oïque-2-méthylolquo.

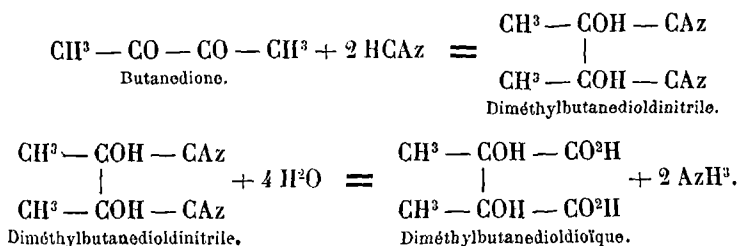
Mentionnons encore l'acide *diméthyltartrique* :



On l'obtient en même temps que l'acide lactique par l'action du zinc sur l'acide pyruvique en solution aqueuse; c'est en somme la pinacone qui correspond à cet acide :



On obtient ainsi l'acide inactif par nature. Il est liquide. Au contraire, le biacétyle (butanedione) $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}^3$ donne avec l'acide cyanhydrique un dinitrile qui, par saponification, donne le racémique :



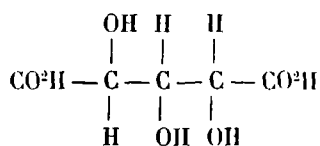
Ce dernier corps fond à 179° en se décomposant.

CORPS RENFERMANT DEUX FONCTIONS ACIDE ET TROIS FONCTIONS ALCOOL

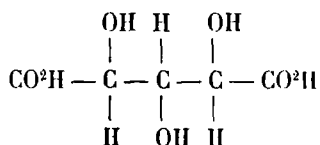
On connaît un certain nombre de corps qui rentrent dans ce groupe. Ceux qui renferment cinq atomes de carbone sont particulièrement intéressants en ce qu'ils sont utilisés pour établir la constitution des sucres.

On connaît les trois acides normaux que prévoit la théorie. Ils répondent, en employant le même système de notation que

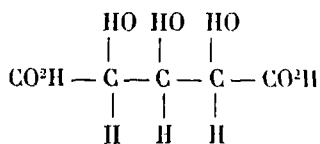
nous avons utilisé à propos des sucres, aux formules suivantes :



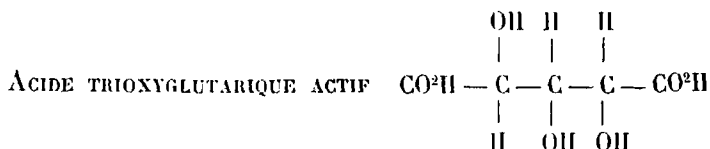
Acide trioxyglutarique actif.



Acide trioxyglutarique inactif.



Acide trioxyglutarique inactif.



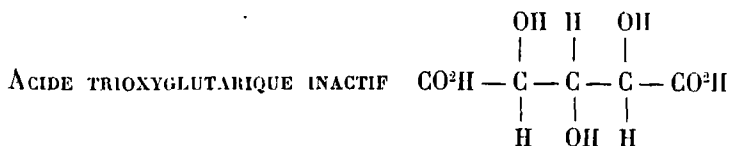
Syn. : Pentametrioldioïque.

Cet acide peut exister sous trois formes : dextrogyre, lévogyre et racémique; on ne connaît que la forme lévogyre que l'on obtient en oxydant la sorbine $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$, le rhamnose $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^5 + \text{H}^2\text{O}$, ou mieux encore l'arabinose.

Pour le préparer, on oxyde une partie d'arabinose par deux parties et demie d'acide azotique. On chasse tout l'acide azotique. On dissout le résidu dans l'eau, on le neutralise par le carbonate de calcium, on filtre et la solution est décomposée par l'acide oxalique.

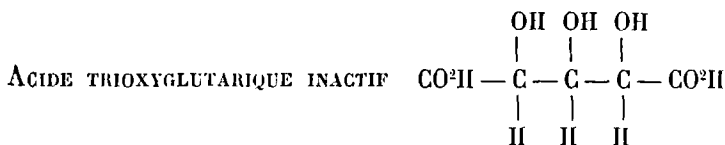
Il forme de toutes petites lamelles fusibles à 127° ; il a le pouvoir rotatoire : $\alpha_{\text{D}20} = -22^\circ,7$.

Il ne réduit pas la liqueur de Fehling.



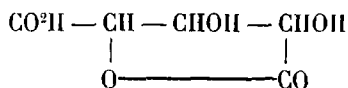
Syn. : Pentanetrioldioïque.

On l'obtient en oxydant le xylose au moyen de l'acide azotique, dans des conditions analogues à celles qui sont utilisées pour la préparation de l'acide actif. Il fond en se décomposant à 152°. Il est soluble dans l'alcool. Il ne réduit pas la liqueur de Fehling, mais bien le nitrate d'argent ammoniacal.



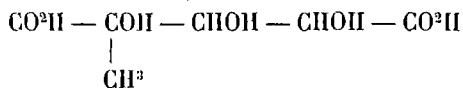
Syn. : Pentanetrioldioïque.

On l'obtient en oxydant la lactone ribonique au moyen de l'acide azotique. Il se transforme par évaporation de la solution aqueuse en lactone (olide) :



qui fond en se décomposant à 170°-171°.

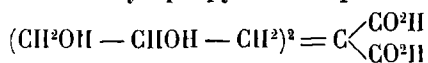
Les autres acides qui rentrent dans ce groupe ne présentent pas d'intérêt. Citons cependant l'*acide saccharonique* :



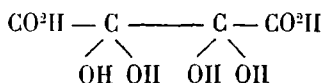
qui est obtenu par oxydation de la saccharine.

CORPS RENFERMANT DEUX FONCTIONS ACIDE ET QUATRE FONCTIONS ALCOOL

A part l'acide tétraoxydipropylmalonique :

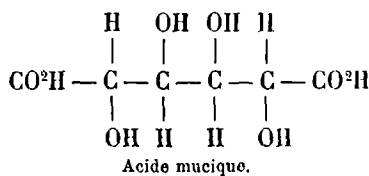
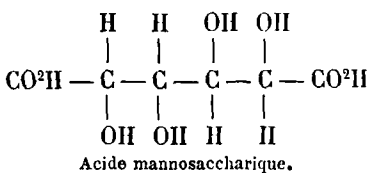
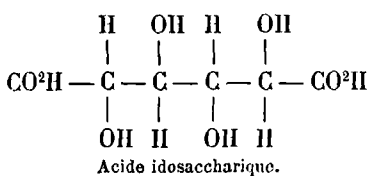
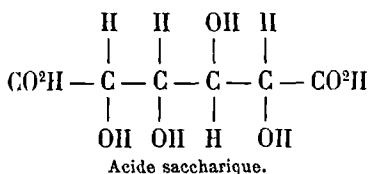
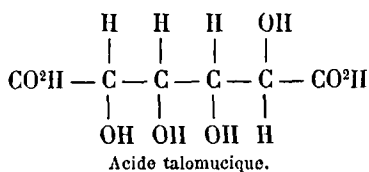
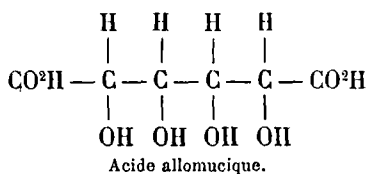


(heptanetétroldiméthylolique) et l'acide dioxytartrique :

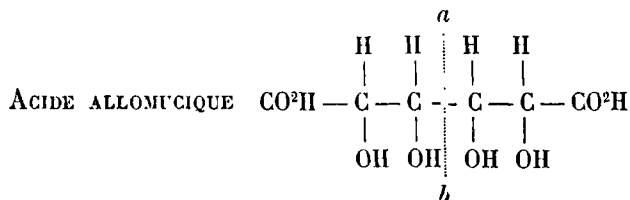


qui, véritable hydrate de cétone, doit être plutôt considéré à cause de ses réactions, comme un acide à fonction dicétonique, ce groupe ne renferme que les acides bibasiques du groupe du glucose et du galactose, c'est-à-dire des corps répondant à la formule plane $\text{CO}^2\text{H}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CO}^2\text{H}$.

Nous avons vu que la stéréochimie prévoit six isomères de ce type; ces six isomères sont connus. Ce sont :



Nous savons de plus que, parmi ces acides, ceux qui ne possèdent pas de plan de symétrie, comme l'acide talomucique, l'acide saccharique, peuvent exister sous trois formes : la forme à pouvoir rotatoire droit ou à pouvoir rotatoire gauche et la forme qui résulte de l'union des deux, c'est-à-dire la forme racémique.

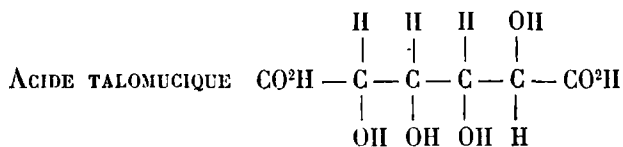


Cet acide, comme son schéma l'indique, possède un plan de symétrie : c'est le plan perpendiculaire au plan du tableau et dont la trace est indiquée en *ab*. Comme tel il est inactif par nature et indécomposable.

On le prépare en chauffant pendant trois heures à 140° l'acide mucique avec de la pyridine et de l'eau. Nous savons que cette opération a pour effet de transposer les fonctions alcooliques voisines des fonctions acide. En se reportant aux deux schémas on verra nettement le passage de l'un à l'autre.

Il fond à 166°-171° en se décomposant.

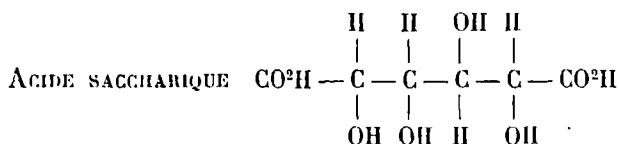
Il se dissout dans dix à onze parties d'eau bouillante, ce qui permet de le séparer de l'acide mucique. Il est très peu soluble dans l'eau froide. Lorsqu'on le chauffe à 140° avec de la pyridine et de l'eau, il se transforme partiellement en acide mucique.



On le prépare en oxydant l'acide talonique brut par l'acide azotique. Il forme de petites lamelles qui fondent en se décomposant à 158°. Il est très soluble dans l'eau froide et l'alcool.

Chauffé à 140° avec la pyridine, il se transforme partielle-

ment en acide mucique, qui peut à son tour fournir l'acide allomucique.



Acide droit. — On l'obtient en oxydant, au moyen de l'acide azotique, le sucre de canne, le sucre de lait, le glucose, le raffinose, l'amidon; c'est ce dernier que l'on emploie généralement. On introduit dans une cornue 100 grammes d'amidon que l'on délaie dans 100 grammes d'eau et l'on ajoute 500 centimètres cubes d'acide azotique (densité 1,15). On chauffe au bain-marie, tant qu'il se dégage des vapeurs nitreuses, et on évapore à la température de 60° à 70° jusqu'à consistance sirupeuse; on délaie le résidu dans son volume d'eau, on neutralise à chaud par le carbonate de potassium, puis on verse dans la solution de l'acide acétique concentré. Au bout de 24 heures, on recueille le précipité, on le neutralise par l'ammoniaque en présence de l'eau. On précipite par l'azotate d'argent, et enfin le sel argentique est décomposé par l'acide chlorhydrique.

Il cristallise dans le vide en présence de l'acide sulfurique, mais à l'air il absorbe rapidement l'humidité pour donner une masse visqueuse. Il ne réduit pas la liqueur de Fehling mais réduit le nitrate d'argent ammoniacal. L'acide iodhydrique et le phosphore, en présence de l'eau, le transforment vers 200° en acide adipique normal (hexanedioïque).

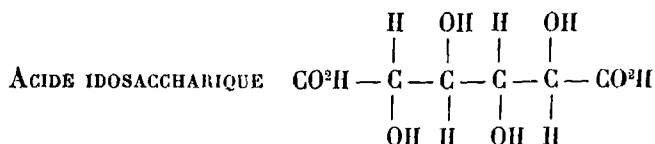
Chauffé, il donne une dilactone qui, hydrogénée par l'amalgame de sodium, donne l'acide glucuronique :



Acide gauche. — On le prépare en oxydant l'acide gluconique gauche ou la lactone gulonique gauche.

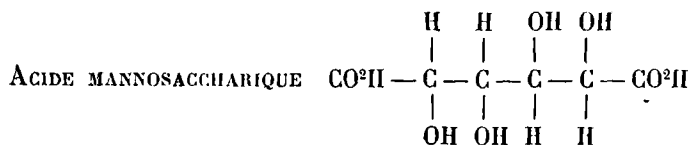
Acide inactif. — On l'obtient en oxydant l'acide gluconique

inactif au moyen de l'acide azotique ou en mélangeant molécules égales d'acide droit et gauche.

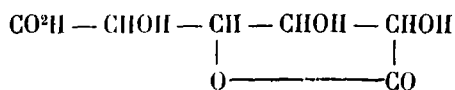


ACIDE DROIT. — On l'obtient en oxydant l'acide idonique par l'acide azotique.

Il forme des cristaux rhombiques fusibles à 185°. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; son pouvoir rotatoire $\alpha_{D_{20}} = 46^{\circ},12$.



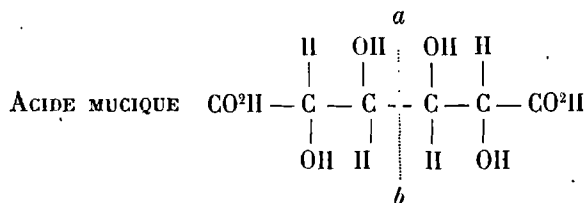
ACIDE DROIT. — On l'obtient en oxydant l'acide mannonique droit au moyen de l'acide azotique, ou encore en oxydant la mannite ordinaire. Quand on évapore ses solutions, il se transforme en lactone :



qui fond entre 180° et 190° en se décomposant.

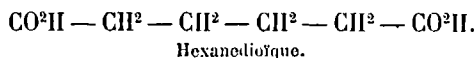
ACIDE GAUCHE. (Acide métasaccharique.) — On l'obtient en oxydant la lactone de l'acide arabinosecarbonique au moyen de l'acide azotique. L'acide n'est pas susceptible d'exister à l'état de liberté et se transforme en lactone; celle-ci forme de longues aiguilles fusibles à 68°.

ACIDE INACTIF. — L'acide inactif est obtenu en oxydant par l'acide azotique la lactone (olide) de l'acide mannonique inactif. Il fond vers 190° en se décomposant légèrement.



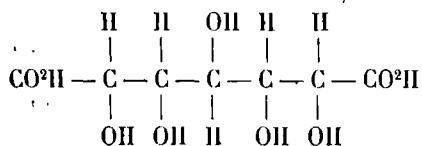
L'acide mucique est inactif par nature; il a en effet un plan de symétrie perpendiculaire au plan du tableau et dont la trace est en *ab*. On l'obtient par l'oxydation du sucre de lait, du galactose, de la dulcité, de la quercité, de divers mucilages et gommés. On le prépare par l'oxydation du sucre de lait.

C'est une poudre cristalline fusible à 213°. Chauffé avec de l'eau et de la pyridine à 140°, il se transforme partiellement en acide allomucique; le phénomène est du reste réversible. Chauffé avec l'acide iodhydrique et le phosphore en présence de l'eau, il se transforme en acide adipique :

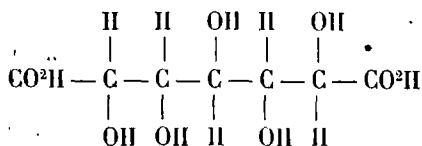


Il ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Enfin, parmi les acides bivalents renfermant plus de quatre fonctions alcooliques, il faut citer l'acide α -pentoxypimélique :

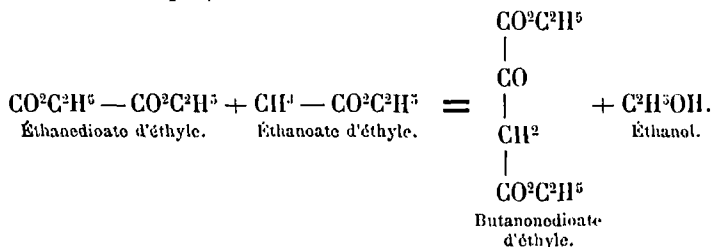


acide inactif par nature, obtenu par l'oxydation de l'acide glucoheptonique, et l'acide β -pentoxypimélique :



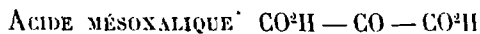
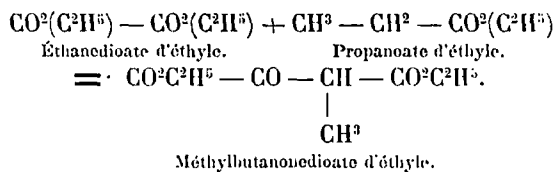
obtenu par oxydation de l'acide β -glucoheptonique.

3° *Au moyen de l'éther oxalique et des éthers des acides univalents.* — L'éthanedioate d'éthyle (oxalate) réagit sur les éthers des acides gras, en présence du sodium ou de l'éthylate de sodium, pour donner naissance à un éther à fonction cétonique. L'éthanoate d'éthyle donne le butanonedioate d'éthyle (éther oxalacétique) :



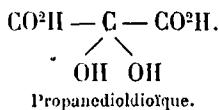
Un des groupements OC^2H^5 de l'éther oxalique s'élimine avec un atome d'hydrogène du groupement CH^2 et donne une molécule d'alcool, en même temps que les deux restes se soudent.

L'union de la molécule oxalique se fait toujours avec le carbone voisin de la fonction acide; ainsi, avec le propanoate d'éthyle, on obtient la réaction suivante :



Syn. : Propanonedioïque.

Telle n'est pas la formule exacte de l'acide mésoxalique. En effet, comme l'acide glyoxylique, il renferme, à l'état libre ou dans ses sels, une molécule d'eau qu'on ne peut lui enlever sans le détruire; dès lors, l'eau fait partie de leur constitution et l'on doit considérer l'acide comme un hydrate de cétone :



fournit de l'acide oxalique, de l'acide carbonique et de l'argent métallique.

L'hydroxylamine et la phénylhydrazine réagissent sur la fonction cétonique pour donner une oxime et une hydrazone.

Il réduit à froid la liqueur de Fehling. Hydrogéné, il donne l'acide tartronique :



Ses sels cristallisent tous avec une molécule d'eau.

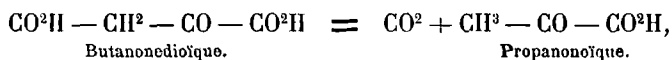


Syn. : Butanonedioïque.

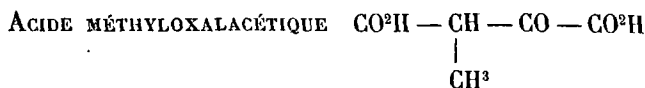
On obtient l'éther diéthylique correspondant en condensant l'éther oxalique avec l'étheracétique sous l'influence du sodium. On l'obtient encore en hydratant au moyen de l'acide sulfurique le butinedioate d'éthyle $\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$. L'acide libre n'est pas stable. L'éther diéthylique est liquide et bout à 131°-132° sous 24 millimètres. Il se décompose par la distillation sous la pression ordinaire.

L'éther, chauffé avec les alcalis, se décompose en acide oxalique, acide acétique et alcool.

L'acide sulfurique concentré le dédouble en acide pyruvique et acide carbonique :



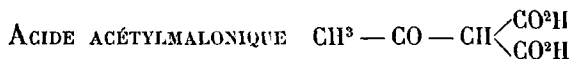
L'hydrogénation le transforme en éther malique. Il donne avec l'hydroxylamine une oxime que l'hydrogénation transforme en acide aspartique $\text{CO}^2\text{H} - \text{CH}^2 - \text{CH}(\text{AzH}^2) - \text{CO}^2\text{H}$.



Syn. : Méthylbutanonedioïque.

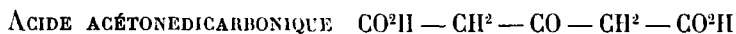
On l'obtient à l'état d'éther éthylique en condensant l'éther oxalique avec le propanoate d'éthyle. Il bout à 137°-138° sous 23 millimètres.

Les alcalis, en solution alcoolique, le dédoublent en acide oxalique, acide propionique et alcool.



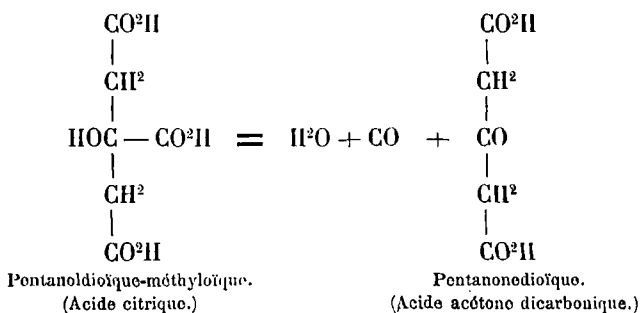
Syn. : Butanonioïque-méthylloïque.

Il n'est connu qu'à l'état d'éther. On l'obtient soit par l'action du chloroformiate d'éthyle sur l'éther acétylacétique sodé, soit par l'action du chlorure d'acétyle sur l'éther malonique sodé, en présence d'éther ordinaire. Il ne bout pas sans décomposition sous la pression ordinaire, mais distille à 120° sous 17 millimètres. Il est soluble dans les alcalis, décompose les carbonates et se détruit quand on essaie de le saponifier par la soude alcoolique, en donnant de l'acide carbonique, de l'acétone, de l'acide acétique et de l'alcool.



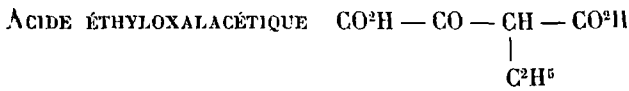
Syn. : Pentanonedioïque.

On l'obtient par l'action de l'acide sulfurique sur l'acide citrique :

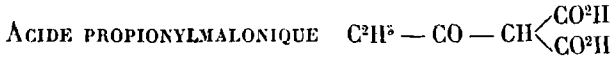


C'est une réaction normale; nous avons vu, en effet, que les acides alcools 1.2 se décomposent sous l'influence de l'acide sulfurique, pour donner de l'eau, de l'oxyde de carbone et un aldéhyde ou une cétone, suivant que la fonction alcool est secondaire ou tertiaire.

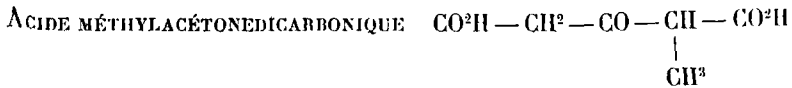
On chauffe au bain-marie l'acide citrique déshydraté, avec deux parties d'acide sulfurique, tant qu'il se dégage de l'oxyde de carbone et jusqu'à ce que l'acide carbonique commence à



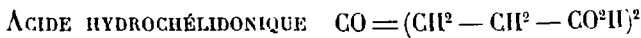
Syn. : Pentanonoïque méthylloïque.



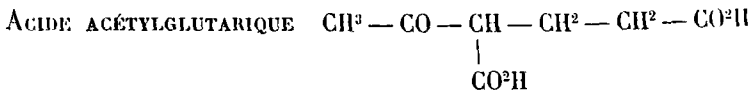
Syn. : Pentanonoïque-méthylloïque.



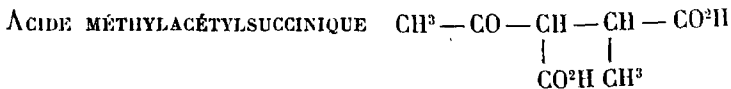
Syn. : Méthylpentanonedioïque.



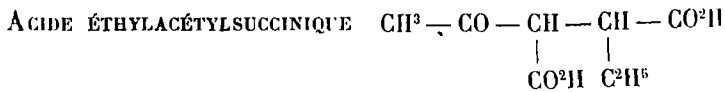
Syn. : Heptanonedioïque.



Syn. : Hexanonoïque-méthylloïque.

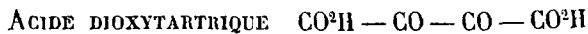


Syn. : Méthylpentanonoïque-méthylloïque.



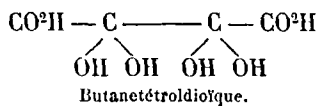
Syn. : Hexanone-diméthylloïque.

CORPS RENFERMANT DEUX FONCTIONS ACIDE ET PLUSIEURS FONCTIONS CÉTONIQUES



Syn. : Butanedionedioïque.

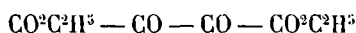
L'acide dioxytartrique, à l'état de liberté, ou dans ses sels, renferme toujours deux molécules d'eau. On doit le considérer comme un dihydrate de cétone :



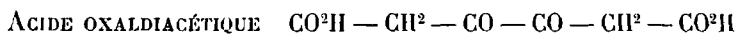
On l'obtient par l'action de l'acide azoteux sur une solution étherée d'acide protocatéchique ou de pyrocatéchine, ou encore en décomposant l'éther dinitrotartrique par le nitrite d'éthyle en solution étherée.

Il fond à 98° en se décomposant. Il est très soluble dans l'eau. Il donne une dioxime avec l'hydroxylamine.

On connaît le butanedionedioate d'éthyle :

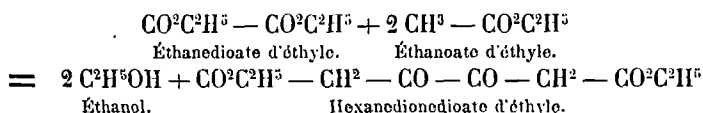


qui, lui, n'est pas un hydrate de cétone. On l'obtient en traitant le sel de sodium de l'acide dioxytartrique par l'acide chlorhydrique et l'alcool absolu. Il cristallise en aiguilles jaune orange et bout à 233°-234° presque sans se décomposer.



Syn. : Acide cétipinique, hexanedionedioïque.

On l'obtient en faisant réagir l'éther oxalique en présence du sodium, sur deux molécules d'éther acétique :

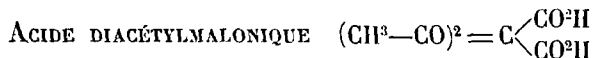


L'éther est saponifié par un contact prolongé (7 à 8 jours) avec une solution chlorhydrique concentrée.

L'acide libre est une poudre amorphe, qui se décompose à 150° sans fondre, en acide carbonique (position 1.3) et en diacétyle $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}^3$ (butanedione). Il est presque insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, mais il est soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide acétique.

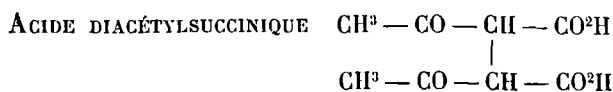
La dissolution dans les alcalis l'altère.

L'éther diéthylique fond à 76°-77°.



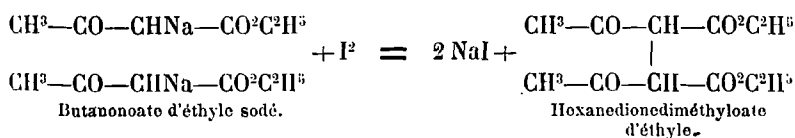
Syn. : Pentanedionediméthylloïque.

Son éther éthylique s'obtient en faisant réagir sur l'éther malonique disodé, le chlorure d'acétyle en solution étherée.



Syn. : Hexanedionediméthylolique.

On prépare son éther éthylique en faisant réagir une molécule d'iode sur deux molécules d'acétoacétate d'éthyle sodé :

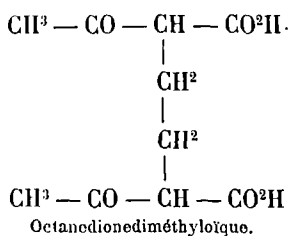


Le produit de la réaction est laissé en contact à froid pendant huit jours avec de la soude; on acidule alors et on épuise au moyen de l'éther.

L'acide libre se présente en aiguilles qui se décomposent à 160°. Il est soluble dans l'eau et l'alcool, et moins dans l'éther. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, il donne de l'acide *parbopyrotritarique* C⁸H⁸O⁵.

L'éther diéthylique fond à 88°; il est très instable.

On obtient un certain nombre de corps rentrant dans cette classe, en faisant réagir les dérivés bihalogénés des carbures saturés sur les dérivés sodés de l'éther acétylacétique; le bromure d'éthylène donne ainsi l'éther diacétyladipique :



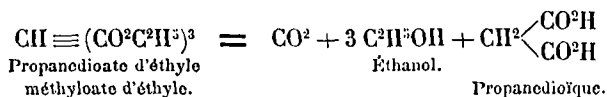
CORPS RENFERMANT TROIS FONCTIONS ACIDE

Acides trivalents.

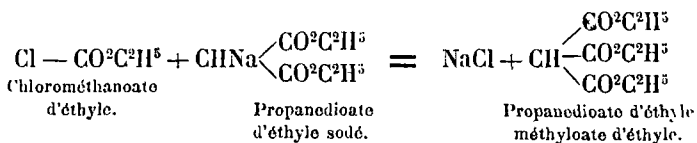


Syn. : Acide formyltricarbonique, acide méthényltricarbonique, propanedioïque-méthylloïque.

On ne connaît pas cet acide à l'état de liberté et il est vraisemblable qu'on ne pourra pas l'isoler, car quand on saponifie son éther éthylique, soit par les acides, soit par les alcalis, il se dédouble en acide carbonique, en alcool et en acide malonique :



Son éther triéthylique s'obtient en faisant réagir le chloroformiate d'éthyle sur l'éther malonique sodé :



Il fond à 29° et bout à 235°.

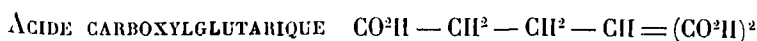


Syn. : Butanedioïque-méthylloïque.

On l'obtient en saturant d'acide chlorhydrique une solution d'éther cyanosuccinique dans l'alcool absolu que l'on abandonne à elle-même, ou en faisant réagir le chloracétate d'éthyle sur le malonate d'éthyle sodé.

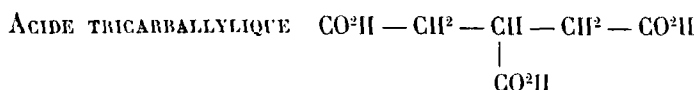
Il fond à 159° et se décompose un peu plus haut en acide succinique et acide carbonique. Il est soluble dans l'eau, l'alcool

et l'éther; son *éther triéthylique* est liquide et bout à 278° en se décomposant légèrement.



Syn. : Pentanedioïque-méthylloïque.

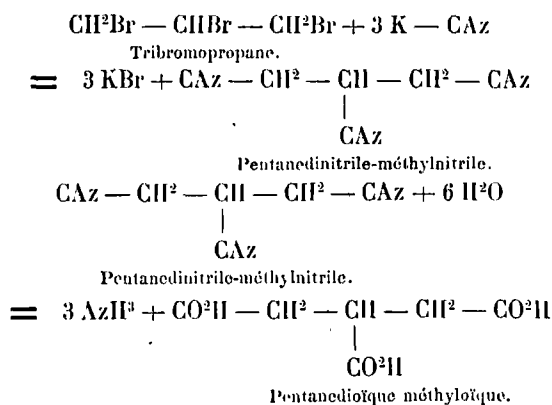
Son éther triéthylique se forme quand on fait réagir le β -bromopropionate d'éthyle sur le malonate d'éthyle sodé; il bout à 161° sous 12 à 13 millimètres.



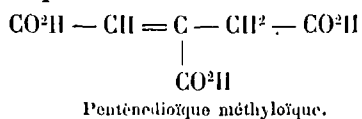
Syn. : Pentanedioïque-méthylloïque.

Il existe à l'état naturel dans les betteraves. On le trouve parfois sous forme de précipité dans les appareils évaporateurs qui servent à la fabrication du sucre.

On le prépare en traitant le tribromure d'allyle (propane tribromé 1.2.3) par le cyanure de potassium et en saponifiant le trinitrile obtenu :



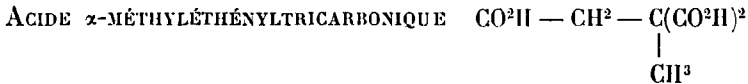
On l'obtient encore en hydrogénant par l'amalgame de sodium l'acide aconitique :



et en oxydant l'acide gallique par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique.

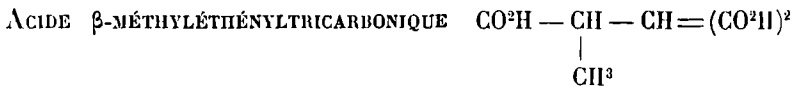
Il fond à 166° et se sublime partiellement sans se décomposer. L'eau en dissout à la température ordinaire à peu près la moitié de son poids. Il est soluble dans l'alcool et peu dans l'éther.

L'acide tricarballylique, qui possède deux fonctions acide en position 1.4, donne un anhydride fusible à 131°-132°.



Syn. : Méthylbutanedioïque-méthylloïque.

Son éther triméthylrique est obtenu au moyen de l'éther méthylmalonique sodé et du chloracétate d'éthyle. Il bout à 273°.



Syn. : Méthylbutanedioïque-méthylloïque.

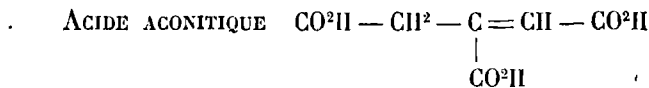
On obtient son éther triéthylrique en faisant réagir l' α -bromopropionate d'éthyle sur l'éther malonique sodé.

L'acide libre fond à 146° et se décompose ensuite en acide carbonique et acide pyrotartrique.

L'éther triéthylrique bout à 270°.

CORPS RENFERMANT TROIS FONCTIONS ACIDE ET UNE FONCTION CARBURE ÉTHYLÉNIQUE

On ne connaît que quelques acides appartenant à ce groupe. Le plus intéressant est l'acide aconitique.

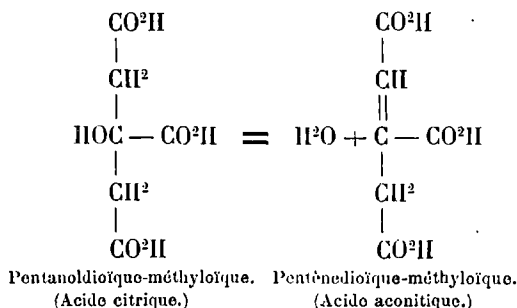


Syn. : Pontènedioïque-méthylloïque,

On le trouve combiné à la chaux dans diverses espèces d'aconit, on le rencontre encore dans le *delphinium consolida*, le millefeuille (*achillea millefolium*), la canne à sucre, le sorgho, la betterave, les feuilles de l'*adonis vernalis*, enfin on l'a signalé dans l'*equisetum fluviatilis*. On le prépare en chauffant par

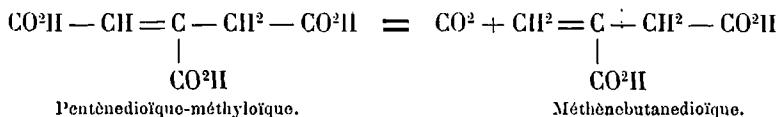
petites portions de l'acide citrique dans une cornue jusqu'à ce qu'il commence à passer à la distillation des gouttelettes oléagineuses; on arrête alors, on reprend par l'éther, et le résidu de l'évaporation est éthérifié par l'alcool et l'acide chlorhydrique. Dans ces conditions, l'acide citrique ne s'éthérifie pas, tandis que l'acide aconitique donne l'éther correspondant.

On sépare l'éther aconitique et on le saponifie; on a ainsi l'acide aconitique pur. L'action de la chaleur a occasionné une perte d'eau aux dépens de la fonction alcoolique; il suffit de remarquer que celle-ci est en position 3 par rapport à deux groupements fonctionnels acides et nous savons que dans cette position les fonctions alcooliques créent facilement une fonction éthylénique :

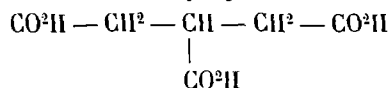


L'acide aconitique fond à 191° en se décomposant.

Il est soluble dans environ cinq fois son poids d'eau à la température ordinaire et dans deux fois son poids d'alcool. L'éther le dissout facilement, ce qui permet de le séparer de l'acide citrique. Chauffé, il perd de l'acide carbonique et laisse passer à la distillation un liquide huileux, l'acide itaconique, qui se concrète bientôt :

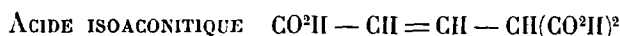
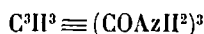


L'hydrogénation au moyen de l'amalgame de sodium le transforme en acide tricarballylique :



son sel de calcium $\text{Ca}^2(\text{C}^6\text{H}^3\text{O}^6)^2 + 6 \text{H}^2\text{O}$ est soluble dans environ cent parties d'eau.

L'éther triéthylrique bout à 275° ; traité par l'ammoniaque, cet éther donne la triamide correspondante :

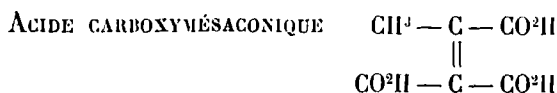


Syn. : Pentènedioïque-méthylloïque.

On obtient l'éther méthylrique correspondant en chauffant l'éther tétréthylrique de l'acide dicarboxylglutaconique avec de l'acide chlorhydrique concentré :

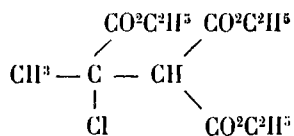


Il bout à 248° .



Syn. : Méthylbutènedioïque-méthylloïque.

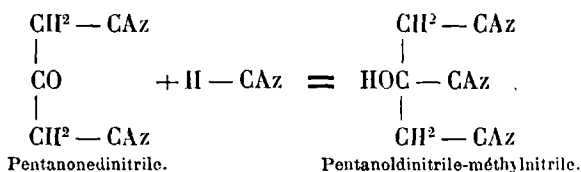
Cet autre isomère de l'acide aconitique s'obtient en même temps que les acides mésaconique et citraconique en chauffant avec de l'acide chlorhydrique l'éther monochloropropényltri-carbonique :



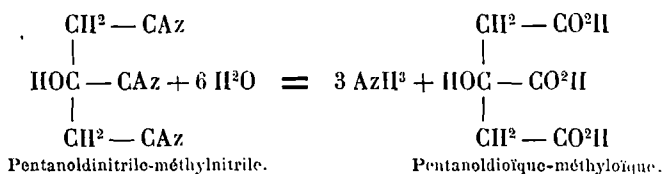
Il fond à 168° et se décompose un peu plus haut en acide mésaconique et acide carbonique.

Les autres acides appartenant à ce groupe n'offrent rien de remarquable.

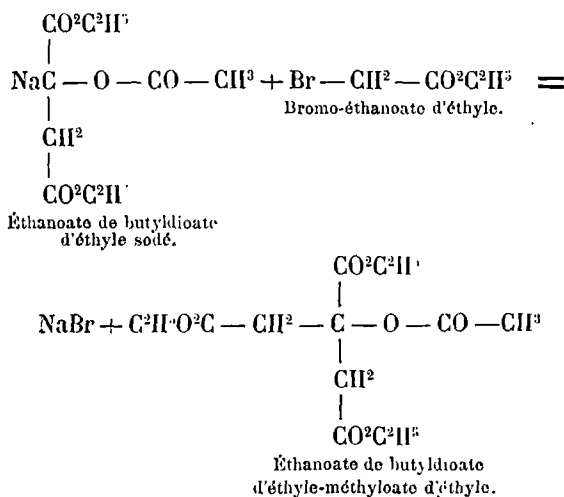
cyanhydrique (méthanenitrile) pour donner, à la façon ordinaire, un nitrile alcool :



Le corps ainsi obtenu est le nitrile citrique qui, saponifié par un alcali, conduit à l'acide citrique :



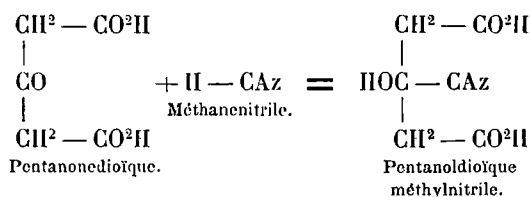
M. Kekulé a obtenu synthétiquement l'acide citrique, en traitant l'éther acétique du malate d'éthyle par le sodium et le bromacétate d'éthyle en solution alcoolique :



On a ainsi l'éther acétique du citrate triéthyle. Saponifié, il fournit l'acide citrique.

M. Dunschmann a obtenu l'acide citrique en partant de

l'acide acétonedicarbonique sur lequel il fixe de l'acide cyanhydrique et qu'il hydrate ensuite :



C'est en somme une des phases du procédé de MM. Grimaux et Adam. MM. Haller et Held ont préparé ce même acide acétonedicarbonique, obtenu jusque-là avec l'acide citrique, en faisant réagir le cyanure de potassium sur le γ chloracétyl-acétate d'éthyle $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, de sorte que la synthèse est totale.

Préparation. — On le prépare au moyen du suc de citrons. Celui-ci, bouilli au préalable pour le débarrasser d'albumine, est transformé en sel tricalcique au moyen de carbonate de calcium et de chaux. Le citrate de calcium étant soluble à froid, on porte la liqueur à l'ébullition que l'on maintient un certain temps. Dans ces conditions, le citrate de calcium devient insoluble et se dépose, on le recueille et on le décompose par l'acide sulfurique.

Il faut signaler un mode d'obtention de l'acide citrique qui jusqu'ici n'a pas reçu d'application industrielle. Il consiste dans la fermentation du sucre sous l'influence de diverses moisissures désignées sous le nom de citromycètes (*C. pfeferianus* et *C. glaber*). En opérant en liqueur neutre, on a pu obtenir la transformation de plus de 50 p. 100 du sucre en acide citrique (Wehmer).

L'acide citrique cristallise en prismes rhombiques, il a une saveur acide agréable. Il est soluble dans les trois quarts de son poids d'eau froide; l'alcool le dissout également bien, mais il faut environ 50 parties d'éther pour le faire entrer en solution.

Il cristallise de sa solution aqueuse avec une molécule d'eau; il se déshydrate à 130° et fond à 153°. L'acide déshydraté cristallise anhydre de sa solution aqueuse froide.

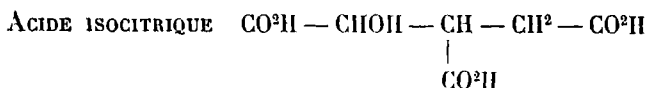
Chauffé à 175°, il se transforme en acide aconitique par perte de la fonction alcoolique, puis il dégage de l'acide carbonique, en même temps qu'il se forme de l'acide itaconique. L'acide sulfurique lui fait perdre une molécule d'oxyde de carbone et une molécule d'eau et donne de l'acide acétonediacarbonique (Voy. ce mot).

L'acide citrique est tribasique et donne trois séries de sels.

Le sel de calcium tribasique, soluble dans l'eau à froid, se précipite à l'ébullition.

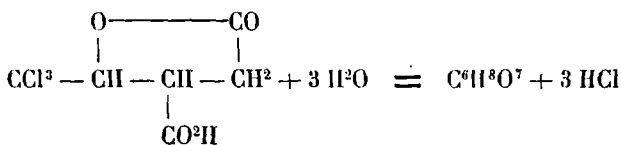
Le *citrate d'éthyle* bout à 294°.

L'*éther tétréthyle*, que l'on obtient par l'action du sodium et de l'iodure d'éthyle sur l'éther triéthyle, bout à 237°-238° sous 140 à 150 millimètres.



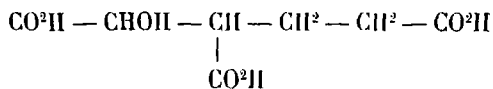
Syn.: Pentanoldioïque-méthylolïque.

Cet acide s'obtient en chauffant l'acide trichlorométhylparaconique avec de l'eau de baryte :



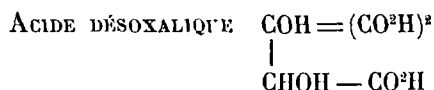
Trichloropentanolideméthylolïque.

L'acide libre se transforme à 100° en lactone; il possède en effet, en position 1.4, une fonction alcool et une fonction acide; signalons encore parmi les acides de ce groupe l'hexanoldioïque-méthylolïque :



qui donne facilement une lactone (olide).

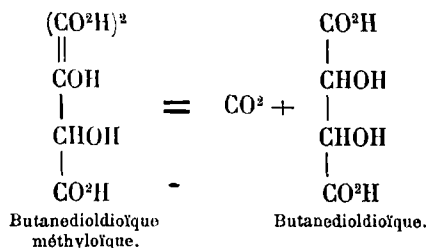
**CORPS POSSÉDANT TROIS FONCTIONS ACIDE
ET DEUX FONCTIONS ALCOOL**



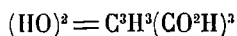
Syn. : Butanedioldioïque-méthyléoïque.

On l'obtient par l'action de l'amalgame de sodium sur l'éther oxalique (éthanedioate d'éthyle) et saponification par la soude de l'éther obtenu.

L'acide libre est déliquescant; il est très soluble dans l'eau et l'alcool et, chauffé avec de l'eau, il se décompose à partir de 45° en acide tartrique et acide carbonique;



Signalons encore l'*acide oxycitrique* :



que l'on a trouvé dans les betteraves et que l'on obtient en chauffant l'acide chlorocitrique avec une base en solution aqueuse; il est sirupeux.

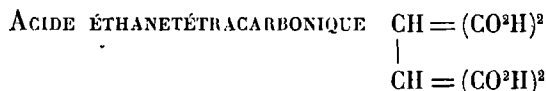
Les autres acides cétoniques appartenant à ce groupe n'offrent pas d'intérêt.

CORPS RENFERMANT QUATRE FONCTIONS ACIDE

ACIDES QUADRIVALENTS

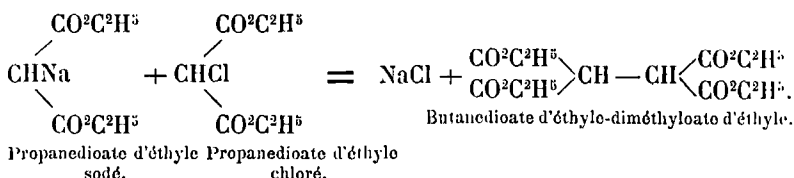
On obtient presque tous ces acides en doublant la molécule des acides bibasiques ou en réunissant deux de leurs molécules

par un reste de carbure bivalent. On arrive à ce résultat soit en faisant réagir sur un dérivé sodé de l'acide bibasique le dérivé halogéné correspondant, soit en traitant ce dérivé sodé par un dérivé bihalogéné d'un carbure saturé ou plus simplement par l'iode qui enlève simultanément les deux atomes de métal et double ainsi la molécule.



Syn. : Acide acétylènetétracarbone, butanedioïque-diméthylloïque.

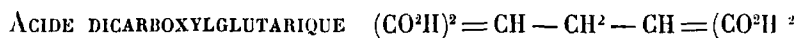
On l'obtient en saponifiant l'éther tétréthyle correspondant, préparé lui-même en faisant réagir le malonate d'éthyle sodé sur le malonate d'éthyle chloré :



On l'obtient encore par l'action de l'iode sur le dérivé sodé du malonate d'éthyle.

L'acide libre fond vers 169° en se décomposant et donne, par perte de deux molécules d'acide carbonique (position 1.3), de l'acide succinique.

L'éther tétréthyle fond à 76° et bout vers 305° en se décomposant.



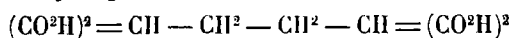
Syn. : Acide méthylènedimalonique, pentanedioïque-diméthylloïque.

On l'obtient en condensant l'aldéhyde formique (méthanal) ou l'iodure de méthylène avec l'éther malonique sodé.

L'acide libre fond vers 167° en perdant de l'acide carbonique et en donnant l'acide glutarique (pentanedioïque).

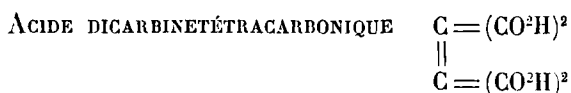
L'éther tétraméthyle bout à 192° sous 12 millimètres.

Signalons encore l'acide éthylène-dimalonique (hexanedioïque-diméthylloïque) :



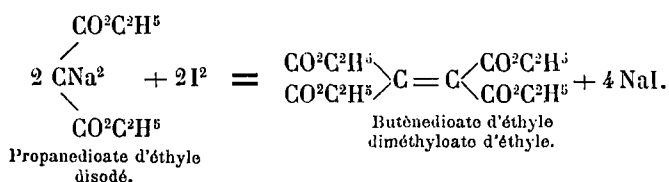
obtenu en faisant réagir le bromure d'éthylène sur l'éther malonique sodé et en saponifiant l'éther obtenu.

CORPS RENFERMANT QUATRE FONCTIONS ACIDE ET UNE FONCTION CARBURE ÉTHYLÉNIQUE



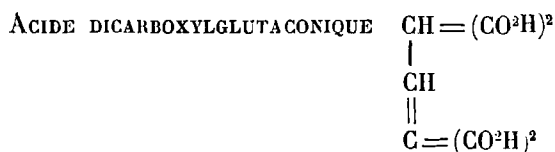
Syn. : Butènedioïque-diméthyléoïque.

On l'obtient en traitant l'éther malonique disodé par l'iode, en présence d'alcool absolu :



L'acide libre est très instable.

L'éther tétréthylélique fond à 56-58°. Hydrogéné par le zinc et l'acide chlorhydrique, il donne le butanedioate d'éthyle diméthyléoate d'éthyle.



Syn. : Pentènedioïque-diméthyléoïque.

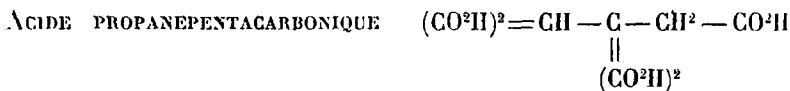
On l'obtient en faisant réagir le chloroforme sur un mélange d'éther malonique mono et disodé et en saponifiant l'éther obtenu.

L'éther éthylélique bout à 270°-280° en se décomposant.

CORPS RENFERMANT CINQ FONCTIONS ACIDE

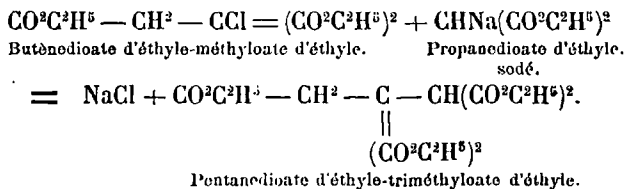
ACIDES QUINTIVALENTS

A mesure que les fonctions s'accumulent dans une molécule, le nombre des corps connus diminue. Ce résultat tient à deux causes : la première est la difficulté de préparation de ces corps et la seconde, l'instabilité des édifices construits, car la création d'une nouvelle fonction dans la molécule détermine souvent le départ d'une autre fonction. On ne connaît que deux corps possédant cinq fonctions acide, ce sont : l'*acide propane-pentacarbonique* et l'*acide butanepentacarbonique*.



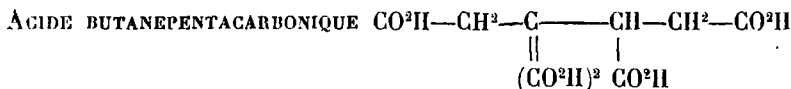
Syn. : Acide propargylpentacarbonique, pentanedioïque-triméthylloïque.

On obtient l'éther éthylique correspondant en faisant réagir l'éther chloroéthényltricarbonique sur le malonate d'éthyle sodé en présence d'alcool :



L'acide libre fond à 149°-151°.

L'éther pentéthylique bout à 275°-280° sous 188 millimètres.

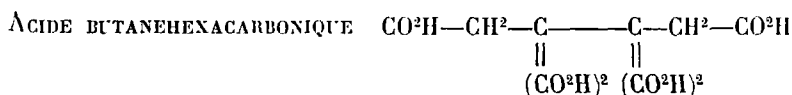


Syn. : Hexanedioïque-triméthylloïque.

Son éther éthylique est obtenu en faisant réagir l'éther chloro-succinique sur l'éthényltricarbonate d'éthyle sodé. Il bout à 216°-218° sous 16 millimètres.

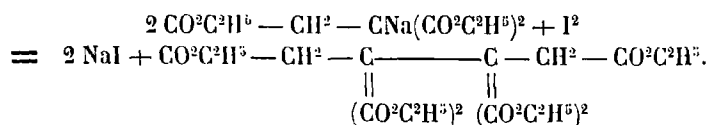
CORPS RENFERMANT SIX FONCTIONS ACIDE**ACIDES SEXVALENTS**

On connaît deux corps possédant six groupements fonctionnels acide, l'un à fonction carbure saturé, l'autre à fonction carbure éthylénique.

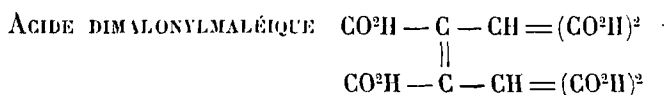


Syn. : Hexanedioïque-tétraméthylloïque.

On obtient l'éther hexéthylique correspondant en traitant l'éthényltricarbonate d'éthyle sodé par l'iode :



Il fond à 56°,5.



Syn. : Hexènedioïque-tétraméthylloïque.

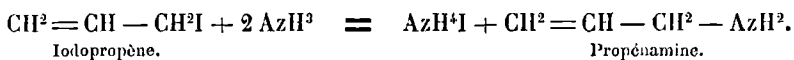
On obtient l'éther éthylique correspondant en faisant réagir l'éther dibromomaléique sur le malonate d'éthyle sodé.

L'éther, saponifié par la soude en liqueur alcoolique, donne l'acide qui fond à 148° en perdant de l'acide carbonique. L'éther hexéthylique fond à 175°.

CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION AMINE ET UNE FONCTION CARBURE ÉTHYLÉNIQUE**AMINES A FONCTION CARBURE ÉTHYLÉNIQUE**

On obtient ces composés comme les amines saturées, le plus généralement en faisant réagir sur l'ammoniaque le dé-

rivé halogéné d'un carbure à fonction éthylénique ; ainsi, le propène iodé donne l'aminopropène :

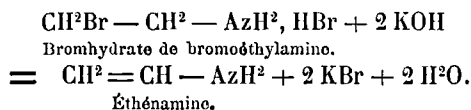


Par leur fonction carbure éthylénique, ces bases sont susceptibles de se combiner aux halogènes et aux hydracides ; par leur fonction amine, elles possèdent des propriétés basiques, donnent des chloroplatinates et des chloroaurates.



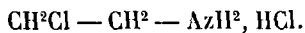
Syn. : Aminoéthène, éthénamine.

On l'obtient en traitant le bromhydrate de brométhylamine par l'oxyde d'argent ou par la soude à l'ébullition :

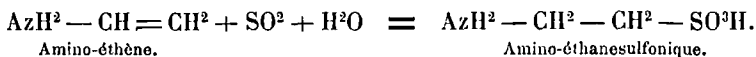


C'est une base très alcaline qui se décompose facilement ; elle se transforme spontanément à froid en un corps de formule $\text{C}^4\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}$.

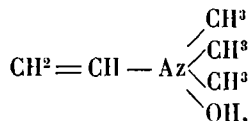
Par ébullition avec les hydracides, ses sels en fixent une molécule en donnant un dérivé halogéné saturé ; par exemple, avec l'acide chlorhydrique, elle forme le chlorhydrate de l'aminochloroéthane :



L'acide sulfureux s'y combine pour donner la *taurine* :



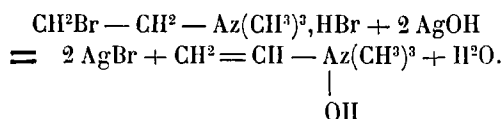
A cette base se rattache la *neurine* ou *névrine* qui n'est autre que le triméthylammonioéthène :



NÉVRINE. — On voit facilement que c'est un hydrate d'ammonium quaternaire.

On l'obtient en chauffant le protagon avec la baryte.

On la reproduit synthétiquement en traitant le bromure de triméthylaminobromoéthane par l'oxyde d'argent humide. Celui-ci enlève une molécule d'acide bromhydrique et crée en même temps une fonction hydrate d'ammonium :



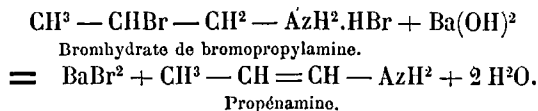
On la trouve parmi les alcaloïdes formés pendant la putréfaction de la viande, où l'on constate sa présence au bout de cinq à six jours.

Elle est soluble dans l'eau, possède une réaction fortement alcaline et se trouble en présence de l'acide chlorhydrique. En solution concentrée, elle se dédouble à l'ébullition en donnant de la triméthylamine. Son chloroplatinate $(\text{C}^3\text{H}^{12}\text{AzCl})^2\text{PtCl}_4$ cristallise en octaèdres et fond à 213°-214°. Il est peu soluble dans l'eau.

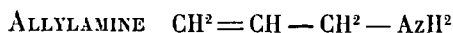


Syn. : Aminopropène, propénamine.

On l'obtient en chauffant avec de l'eau de baryte le bromhydrate de la β -bromopropylamine :

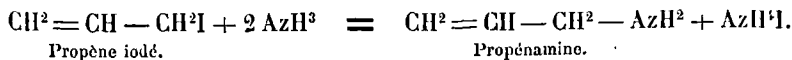


Elle passe à la distillation et on la recueille en solution acide.

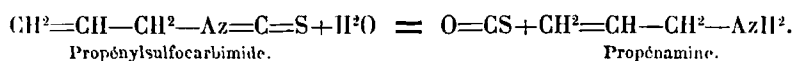


Syn. : Aminopropène, propénamine.

On l'obtient en traitant à chaud l'iodure d'allyle par l'ammoniaque :



ou en dédoublant l'essence de moutarde au moyen de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique concentré :



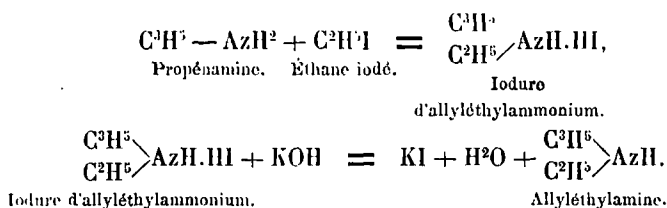
Elle est liquide et bout à 56°-56°,5; sa densité à 15° est de 0,7688.

L'allylamine a une forte odeur ammoniacale qui provoque les larmes. Elle est miscible à l'eau en toutes proportions. Elle se combine directement au brome et au chlorure d'iode.

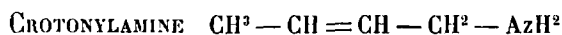
L'acide sulfurique hydrate à chaud la fonction éthylénique et donne la propylolamine :



L'allylamine, base primaire, se combine avec les iodures alcooliques pour donner des iodures mixtes qui, par l'action des alcalis, régénèrent des bases secondaires :

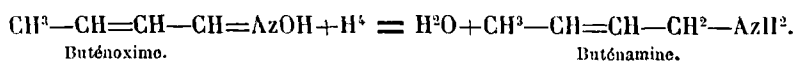


Ces bases secondaires peuvent, à leur tour, donner des bases tertiaires, puis des sels d'ammonium quaternaires.



Syn. : Aminobutène, buténamine.

On l'obtient en réduisant l'aldoxime crotonique par l'amalgame de sodium :



Elle bout à 85°.

On en connaît un isomère obtenu avec le bromure d'isobutyène, et bouillant vers 80°.

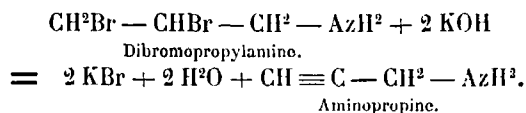
Signalons comme appartenant à cette classe une *valérylamine*, $C^5H^{11}.Az$, une *méthylbutylallylcarbinamine*, $C^8H^{13}.Az$, et une *pentallylcarbinamine*, $C^9H^{13}.Az$.

CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION AMINE ET UNE FONCTION ACÉTYLÉNIQUE



Syn. : Aminopropine.

On l'obtient en chauffant l' $\alpha \beta$ dibromopropylamine avec de la potasse alcoolique :

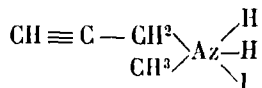


On distille et on recueille le produit distillé dans une solution alcoolique d'acide oxalique.

Cette amine est décomposée par les acides minéraux.

Grâce à sa fonction acétylénique, elle précipite le nitrate d'argent ammoniacal.

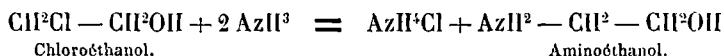
Elle donne avec les iodures alcooliques des iodures d'ammonium secondaires; ainsi, l'iode de méthyle forme le composé :



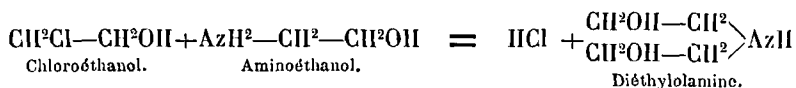
fusible à 83°.

CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION AMINE ET UNE FONCTION ALCOOL

PRÉPARATIONS. — 1° *Au moyen des alcools halogénés.* — On les obtient en traitant les alcools halogénés par l'ammoniaque. Ainsi, le chloroéthanol donne l'aminoéthanol :

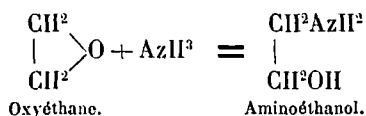


mais la réaction n'est pas simple ; en effet, une molécule d'aminoéthanol peut réagir sur une molécule de chloroéthanol pour donner une amine secondaire :

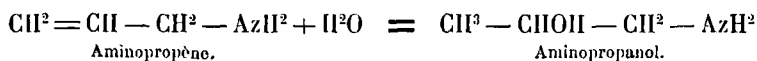


puis, le chloroéthanol peut réagir sur cette amine secondaire pour donner une amine tertiaire ; en un mot, le mécanisme est le même que celui de la réaction d'Hofmann.

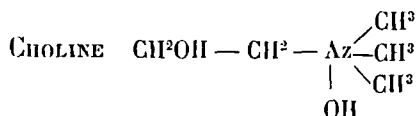
2° *Au moyen des oxydes d'éthylène.* — On prépare encore les amines à fonction alcoolique en faisant réagir sur les oxydes de glycols (oxydes d'éthylène) l'ammoniaque ou les amines primaires, secondaires ou tertiaires :



3° *Au moyen des amines à fonction éthylénique.* — On peut encore hydrater les amines à fonction carbure éthylénique ; ainsi, l'allylamine, chauffée à 140° avec l'acide sulfurique s'hydrate et donne l'aminopropanol :



PROPRIÉTÉS. — Les amines alcool sont basiques et donnent avec les acides des sels bien définis. Par leur fonction alcoo-



Syn. : Hydrate de triméthyléthoxylium, amanitine, sinkaline, bilineurine, triméthylammonioléthanol.

La choline existe dans certains champignons, comme l'*agaricus muscarius*, à côté de la muscarine, dans le *boletus luridus* et l'*amanita pantherina*. On la trouve encore dans un grand nombre de plantes, dans le lupin étiolé, dans les semences de vesce, de fenugrec, de moutarde blanche, de cotonnier, dans le suc de betteraves. Enfin, on la trouve dans la substance médullaire ou cérébrale à l'état de lécithine. On l'a retrouvée dans le foie, les poumons, le cœur, la rate et l'intestin des cadavres, vingt-quatre ou quarante-huit heures après la mort.

La choline n'est pas toxique.

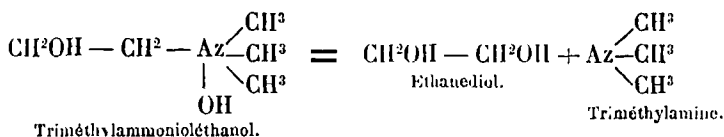
Sa synthèse a été réalisée par Würtz en faisant réagir, à la température ordinaire, la triméthylamine sur l'oxyde d'éthylène en solution aqueuse concentrée. Bacyer a établi nettement les différences qui existaient entre la névrine et la choline.

On la prépare au moyen du jaune d'œuf durci. Celui-ci est épuisé à l'éther et le résidu est traité à plusieurs reprises par l'alcool absolu à la température de 40° à 45°. Les solutions alcooliques et éthérées sont réunies et distillées et le résidu est chauffé pendant une heure avec de l'eau de baryte. On précipite la baryte par l'acide carbonique, on évapore, on épuise le résidu à l'alcool absolu, on précipite par le chlorure de platine et on décompose enfin le sel double qui se dépose par l'hydrogène sulfuré.

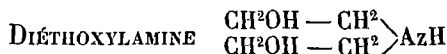
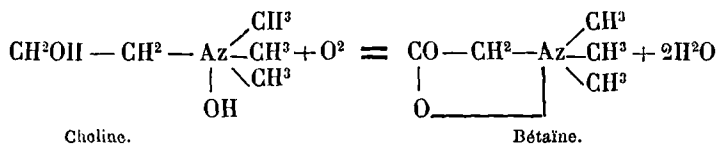
On la prépare aussi synthétiquement.

Elle se présente sous forme sirupeuse et possède une forte réaction alcaline.

Chauffée en solution aqueuse concentrée, elle se dédouble en glycol et en triméthylamine :

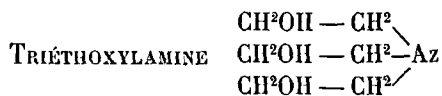


Oxydée par l'acide azotique, la choline se transforme en bétaine :



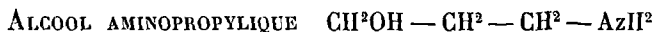
Syn. : Diéthylolamine.

On l'obtient en faisant réagir l'oxyde d'éthylène sur l'ammoniaque. Elle donne un chloroplatinate cristallisant en tables rhombiques.



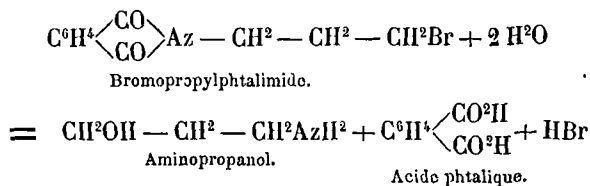
Syn. : Triéthylolamine.

Obtenue par la même méthode que le composé précédent, elle se présente sous forme d'un sirop épais, soluble dans l'eau.



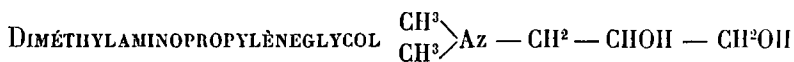
Syn. : Aminopropanol.

On l'obtient en chauffant à 200° la bromopropylphthalimide pendant trois ou quatre heures, avec de l'eau et de l'acide sulfurique :



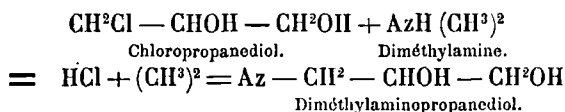
Les autres dérivés de ce groupe n'offrent rien de particulier.

**CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION AMINE
ET DEUX FONCTIONS ALCOOL**



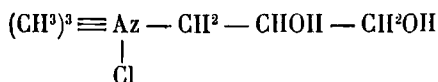
Syn. : Diméthylaminopropanediol.

On obtient le chlorhydrate correspondant en chauffant molécules égales de monochlorhydrine de la glycérine et de diméthylamine :

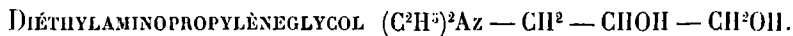


La base libre forme un sirop épais, bouillant à 216°-217°, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Le chlorure du dérivé triméthylé correspondant :



se forme en remplaçant dans la préparation précédente la diméthylamine par la triméthylamine. Il est très soluble dans l'eau, l'ébullition prolongée avec une solution barytique en sépare de la triméthylamine.

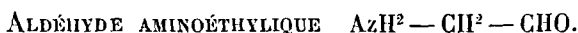


Syn. : Diéthylaminopropanediol.

On l'obtient au moyen de la diéthylamine et du chloropropanediol. La base libre est jaune et bout dans le vide à 233°-235°. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

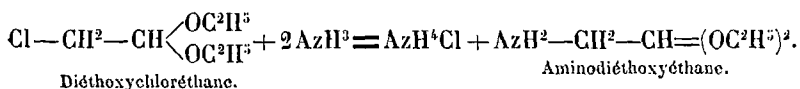
**CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION AMINE
ET UNE FONCTION ALDÉHYDE**

On ne connaît qu'un très petit nombre de dérivés rentrant dans cette classe.



Syn. : Aminoéthanal, éthanalamine.

On prépare cet aldéhyde au moyen de l'aminoacétal qui, lui-même, est obtenu en chauffant à 130°, en vase clos, pendant dix heures, une partie d'acétal chloré avec vingt parties d'une solution alcoolique d'ammoniaque :



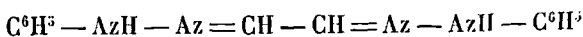
Cet aminoacétal est liquide et bout à 163°.

Pour préparer l'aldéhyde, on prend 3 parties d'aminoacétal et une partie d'eau et on verse goutte à goutte le mélange refroidi dans 18 parties d'acide chlorhydrique (D = 1,19) placé dans un mélange réfrigérant. On abandonne le tout pendant quatre à cinq heures à la température ordinaire, jusqu'à ce qu'une portion de la liqueur soit capable de réduire 16 fois son poids de liqueur de Fehling. On concentre dans le vide au-dessous de 40° et l'on obtient un sirop qui se solidifie dans le vide en présence de chaux vive. On a ainsi le chlorhydrate de l'aminaldéhyde. Il donne un chloroplatinate bien cristallisé (E. Fischer).

L'aminaldéhyde est un corps très instable qu'on ne peut isoler de son chlorhydrate. Oxydé par le brome en présence de l'eau, il fournit l'aminéthanoïque :

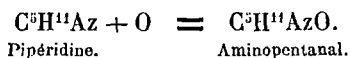


Avec la phénylhydrazine, il donne l'osazone du glyoxal :



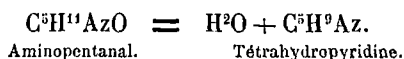
fusible à 179°.

filtrée est traitée par l'hydrogène sulfuré, additionnée de carbonate de potassium et épuisée à l'éther. L'amine cristallise. La formule de la réaction est la suivante :



L'un des carbones contigus à l'azote se détache en se transformant en fonction aldéhydique, le groupe AzH^2 restant fixé à l'autre extrémité de la chaîne.

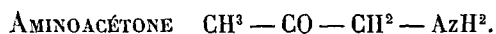
L'aminaldéhyde cristallise et fond à 39°. Elle est très volatile et très soluble dans l'eau. Chauffée, elle perd une molécule d'eau et donne la tétrahydropyridine (Voy. ce mot) :



Elle réduit l'acétate de cuivre à chaud.

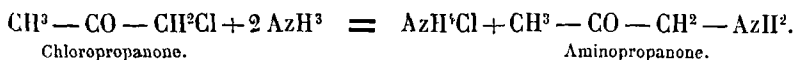
CORPS RENFERMANT UNE FONCTION AMINE ET UNE FONCTION CÉTONE

Le nombre des aminocétones connues est peu considérable. Le premier terme de cette série a été isolé par M. Cloëz.

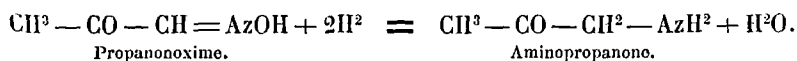


Syn. : Aminopropanone.

On l'obtient en faisant réagir le gaz ammoniac sec sur la chloropropanone :



On l'obtient le plus facilement (Gabriel et Pinkus) en réduisant l'isonitrosoacétone (propanonoxime) par l'étain et l'acide chlorhydrique :



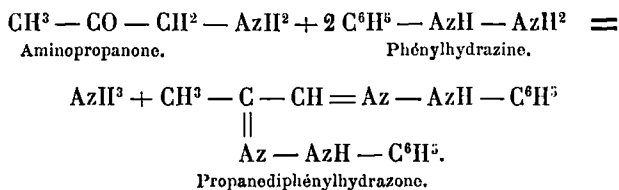
Il faut avoir soin de précipiter l'étain par l'hydrogène sul-

furé, la soude donnant naissance à une condensation (diméthylpyrazine).

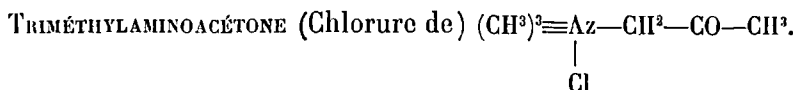
Le chloroplatinate fond à 188°-190°.

Elle possède des propriétés réductrices énergiques et réduit à froid la liqueur de Fehling. Elle est à peine entraînable par la vapeur d'eau.

Cette base donne avec la phénylhydrazine une osazone fusible à 145° :

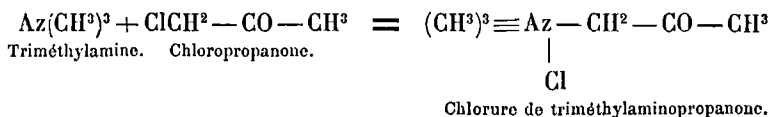


Traitée par la potasse, elle donne de la méthylamine.



Syn. : Chlorure de la triméthylaminopropanone.

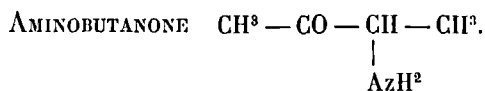
On l'obtient en faisant réagir la triméthylamine sèche sur une solution étherée de chloropropanone refroidie énergiquement :



On laisse en contact quelques heures et on essore les cristaux qui sont déliquescents.

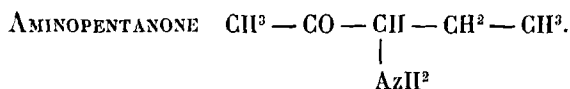
Le chlorhydrate est soluble dans l'alcool absolu. Il est toxique et produit le même effet que le curare.

Le chloroaurate fond à 139°,5.



En faisant réagir l'ammoniaque sur la chlorobutanone en solution alcoolique ou étherée, on obtient l'aminobutanone ; mais

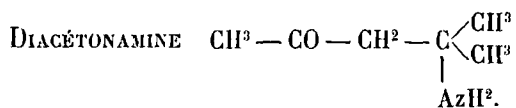
celle-ci, très instable, se condense en donnant la tétraméthylpyrazine (Vladesco).



Syn. : Amidopropylméthylcétone.

On l'obtient au moyen de la nitrosocétone correspondante (cétone-oxime).

Elle ne réduit la liqueur de Fehling qu'à chaud, mais le chlorhydrate la réduit à froid.



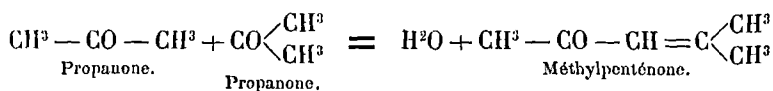
Syn. : Méthylaminopentanone.

L'ammoniaque réagit à froid sur l'acétone (propanone) pour produire une condensation avec séparation d'eau; il se forme ainsi de la *diacétonamine* et de la *triacétonamine*. Les amines primaires et secondaires, comme la monométhylamine et la diméthylamine, réagissent de même en donnant des diacétonamines ou des triacétonamines méthylées.

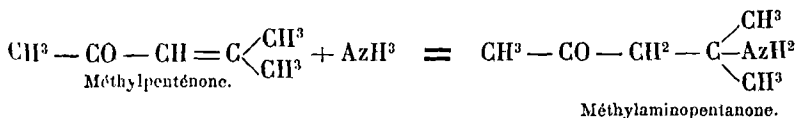
Pour préparer la diacétonamine, on sature d'ammoniaque l'acétone et on laisse en contact trois ou quatre semaines.

Dans ces conditions, il se forme surtout de la diacétonamine, que l'on sépare à l'état d'oxalate.

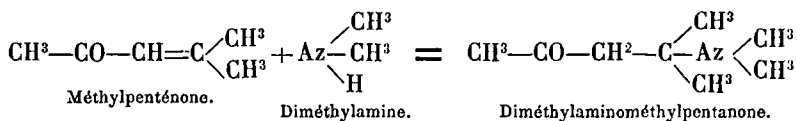
Voici comment il faut comprendre cette réaction. Dans une première phase, l'acétone se condense avec elle-même en donnant, par élimination d'eau, une cétone à fonction éthylénique :



Cette cétone non saturée fixe une molécule d'ammoniaque et donne une amine à fonction cétonique, la diacétonamine :



On conçoit facilement que les amines primaires et secondaires donnent des dérivés alcoylés à l'azote et que les amines tertiaires ne puissent pas donner de corps de ce type :

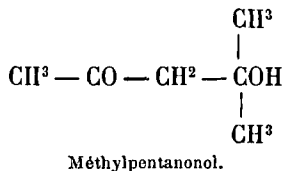


La diacétonamine est un liquide à odeur forte rappelant celle des amines.

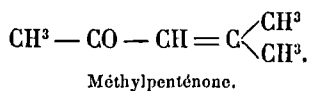
Elle est très alcaline, plus légère que l'eau et plus soluble dans ce solvant à froid qu'à chaud.

A la distillation, elle se décompose en donnant de l'ammoniaque et de l'oxyde de mésityle (méthylpenténone).

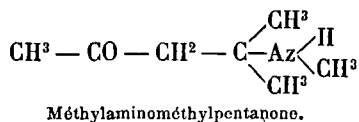
L'azotite de sodium transforme la fonction amine en fonction alcool et donne l'*alcool diacétonique* :



qui, par perte d'eau (position 3), donne l'oxyde de mésityle :

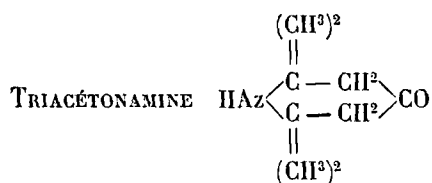


La *méthylodiacétonamine* :



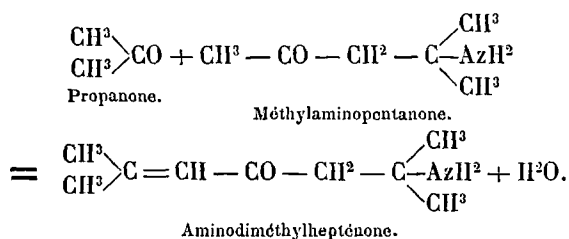
s'obtient de la même façon. La base libre est très instable et se décompose en méthylamine et oxyde de mésityle.

La *diméthylodiacétonamine* lui est comparable en tous points.

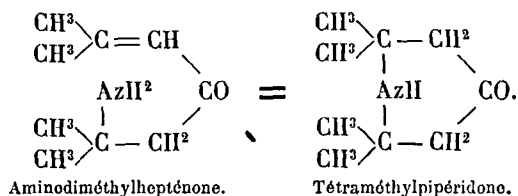


Syn. : Tétraméthylpipéridone.

On l'obtient soit par ébullition prolongée de l'acétone (propanone) avec la diacétonamine, soit par l'action de l'ammoniaque sur l'acétone à chaud. Le mécanisme, en partant de la diacétonamine, est le suivant : une molécule d'acétone se condense avec une molécule de diacétonamine en éliminant une molécule d'eau :



Le groupement AzH^2 réagit alors sur la fonction éthylénique de la même molécule pour faire une chaîne fermée :



La triacétonamine cristallise dans l'éther humide avec une molécule d'eau ; dans l'éther anhydre, elle cristallise anhydre. Hydratée, elle fond à 58°; anhydre, à 39°,6. Elle a une odeur camphrée et légèrement ammoniacale. Elle est faiblement basique. Chauffée à 130° avec de l'acide chlorhydrique concentré, elle donne de la diacétonamine et du chlorure d'ammonium.

L'hydrogénation transforme la fonction cétonique en fonc-

tion alcool, et l'on obtient ainsi la *triacétonalcamine* $C^9H^{19}AzO$ (triacétonalcoylamine).

La déshydratation de l'acétonalcoylamine $C^9H^{19}AzO$ donne la triacétonine $C^9H^{17}Az$, qui offre beaucoup de ressemblance avec la tropidine $C^9H^{13}Az$.

CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION AMINE ET UNE FONCTION ACIDE

On pourrait être étonné, *a priori*, de rencontrer dans une même molécule deux fonctions aussi opposées, fonction basique et fonction acide, et l'on pourrait croire qu'elles ne doivent exister qu'à l'état de combinaison interne, la fonction acide donnant avec la fonction amine un sel ammoniacal. Peut-être ne serait-on pas loin de la vérité, car dans les amines à fonction acide, les deux fonctions sont à la fois affaiblies, et l'on conçoit facilement que l'action d'un réactif puisse dédoubler le sel ammoniacal interne en donnant alors la prédominance à l'une des deux fonctions. Ainsi les alcalis, soude et potasse, peuvent parfaitement donner un sel de potassium avec la fonction acide, et laisser la fonction amine dominante.

Du reste, l'existence des bêtaïnes, où la molécule peut exister sous la forme d'un sel interne, plaide en faveur de cette hypothèse.

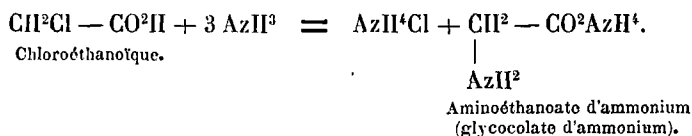
La thermochimie pourrait peut-être trancher cette question.

Quoi qu'il en soit, la fonction acide réagit facilement sur la fonction amine de la même molécule pour donner, suivant la position respective des deux fonctions, des dérivés divers. Ainsi, en position 1. 2, l'on obtient des bêtaïnes.

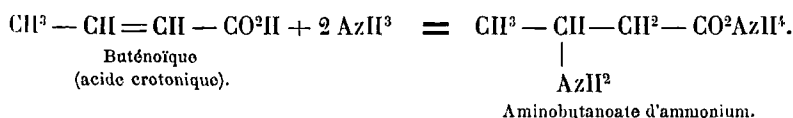
Préparations. — On prépare les amines à fonction acide soit en partant d'un corps à fonction acide, en lui créant une fonction amine, soit en partant d'un corps à fonction amine, en lui créant une fonction acide, soit par des procédés spéciaux.

EN PARTANT DE CORPS A FONCTION ACIDE. — 1° *Au moyen des acides halogénés.* — On chauffe les acides halogénés avec une solution aqueuse ou alcoolique d'ammoniaque. Dans ces condi-

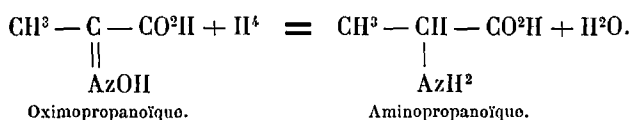
tions, la fonction acide est transformée en sel ammoniacal, tandis que la fonction dérivé halogéné est transformée en fonction amine :



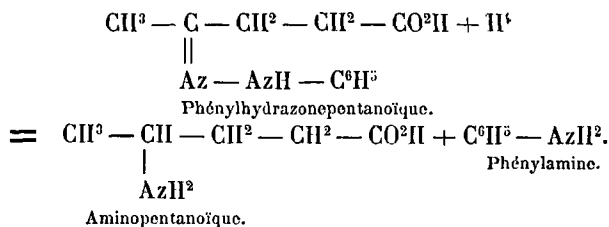
2° *Au moyen des acides à fonction éthylénique.* — Les acides à fonction éthylénique, chauffés à 100° avec de l'ammoniaque, fixent une molécule de celle-ci et donnent des acides à fonction amine :



3° *Au moyen des oximes acides.* — Les oximes à fonction acide, traitées par l'étain et l'acide chlorhydrique, transforment leur fonction oxime en fonction amine :

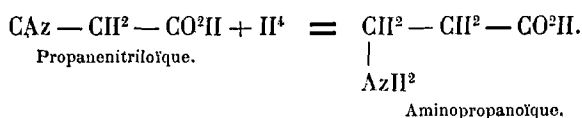


4° *Au moyen des hydrazones des acides à fonction cétonique ou aldéhydrique.* — Lorsqu'on traite une hydrazone par l'amalgame de sodium, on la dédouble en une amine primaire qui peut être dérivée d'un alcool primaire ou secondaire et en aniline; les hydrazones à fonction acide se comportent de même :



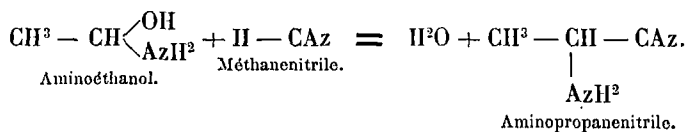
5° *Au moyen des acides à fonction nitrile.* — En hydrogénant les nitriles, on obtient les amines primaires correspondantes ;

en hydrogénant un nitrile à fonction acide, on obtient une amine à fonction acide :

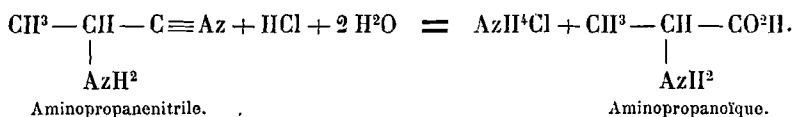


On réalise cette hydrogénation soit par le zinc et l'acide chlorhydrique, soit par l'acide iodhydrique.

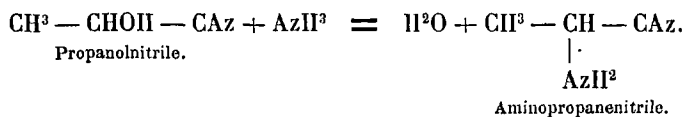
EN PARTANT DE CORPS A FONCTION AMINE. — 6° *Au moyen des aldéhydates d'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique.* — Les aldéhydates d'ammoniaque réagissent sur l'acide cyanhydrique, en présence d'acide chlorhydrique, pour donner d'abord un nitrile à fonction amine :



L'oxydyle s'élimine avec l'atome d'hydrogène du méthanenitrile; puis le nitrile, mis à froid en contact avec de l'acide chlorhydrique concentré, donne l'amide qui, chauffée avec l'acide en excès, s'hydrate et donne naissance à l'acide amine cherché :



AU MOYEN DE DIVERS PROCÉDÉS. — 7° *Au moyen des nitriles à fonction alcoolique.* — Les nitriles à fonction alcoolique en position 1-2 réagissent à froid sur l'ammoniaque en solution alcoolique pour donner, par élimination d'eau, naissance à un nitrile à fonction amine :

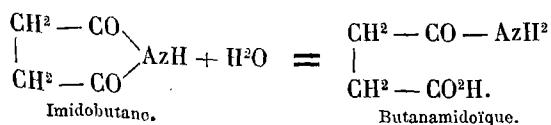


On n'a plus qu'à hydrater le nitrile par les méthodes connues.

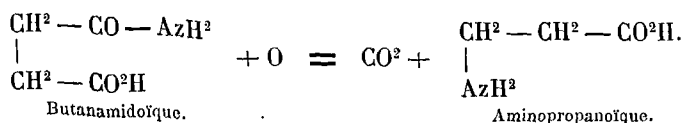
8° *Au moyen des imides des acides bibasiques.* — Les imides, traités par le brome et la soude suivant la méthode d'Hofmann, donnent naissance à des acides à fonction amine.

Voici comment on peut comprendre le mécanisme de la réaction.

Dans une première phase, l'imide s'hydrate et donne l'acide amidé :

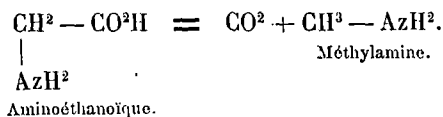


La fonction amide réagit alors normalement sur le brome et la soude pour donner une fonction amine :

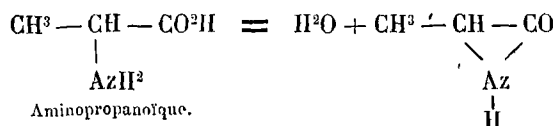


Propriétés. — Les amines à fonction acide sont solides, à point de fusion généralement élevé et le plus souvent solubles dans l'eau. Elles ont une réaction neutre et cependant se combinent avec les bases par leur fonction acide et avec les acides par leur fonction basique.

Chauffées en présence de baryte, elles se décomposent en amines et anhydride carbonique :

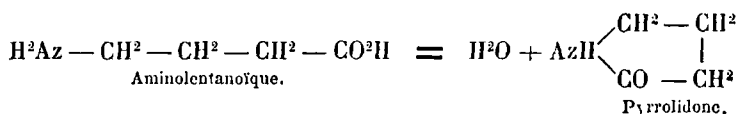


Chauffées dans un courant de gaz chlorhydrique, elles donnent naissance à un amide interne :

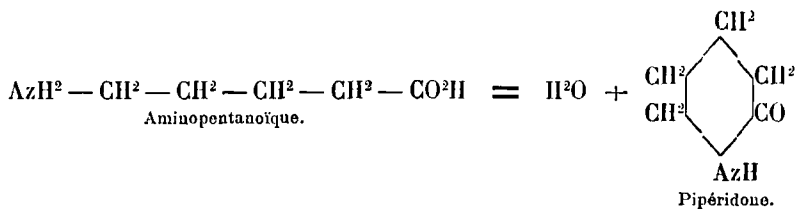


Ces amides internes sont désignés sous le nom de *lactames*¹, et, suivant la position respective des deux groupements fonctionnels, elles donnent des chaînes fermées appartenant à la série du pyrrol ou à celle de la pyridine.

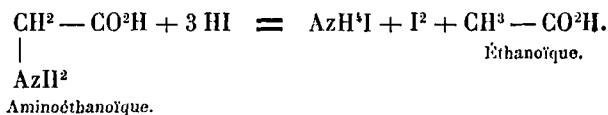
Ainsi, l'acide aminobutyrique donne la pyrrolidone :



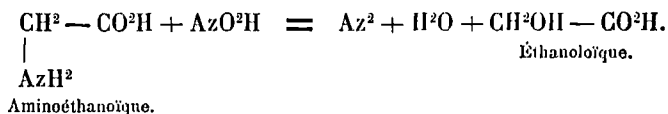
de même, l'acide aminovalérianique donne la pipéridone :



Chauffés à 220°, avec de l'acide iodhydrique en solution aqueuse saturée, ces amines acides se transforment en acides saturés correspondants :



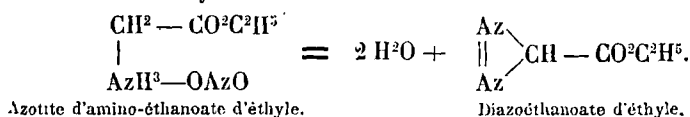
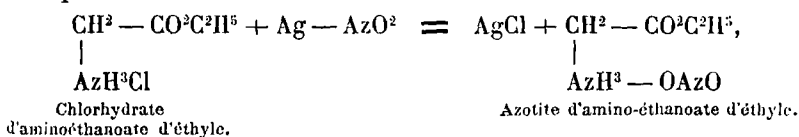
L'acide azoteux, à froid, en solution aqueuse, transforme la fonction amine en fonction alcool :



Mais si l'on opère avec le chlorhydrate de l'éther sel correspondant, en présence d'éther absolu (oxyde d'éthyle) et avec le nitrite d'argent, on obtient d'abord le nitrite de l'amine, corps

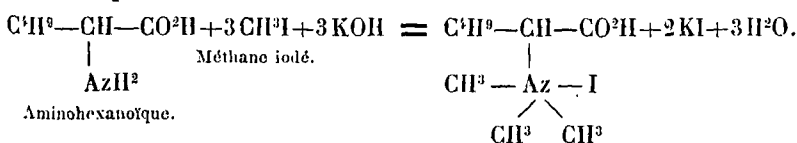
1. Amides correspondant aux lactones.

extrêmement instable, qui se transforme ensuite en dérivé azoïque :



On peut, dans ces amines acides, remplacer les atomes d'hydrogène du groupe amidogène par des restes alcooliques ou des radicaux acides.

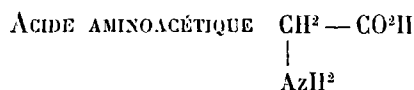
C'est ainsi, par exemple, que la leucine, traitée par l'iode de méthyle et la potasse, donne l'iode de triméthylamino-hexanoïque.



On obtient ces mêmes dérivés en faisant réagir les amines primaires, secondaires ou tertiaires sur les dérivés halogénés des acides.

RÉACTIONS DES AMINES ACIDES. — Les amines acides, en solution aqueuse, traitées par le perchlorure de fer étendu donnent une coloration rouge sang.

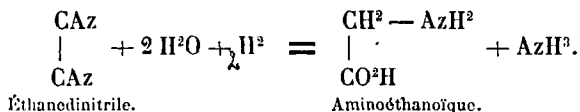
Le sulfate ou le chlorure cuivrique donnent une coloration bleue. Ils réduisent lentement à froid, rapidement à chaud, le nitrate mercurieux $\text{Hg}^2(\text{AzO}^2)^2$.



Syn. : Glycine, glycolle, sucre de gélatine, aminoéthanoïque.

Il a été obtenu d'abord par Braconnot dans le produit résultant de l'action de l'acide sulfurique sur la gélatine. Puis Dessaigne l'isola en partant de l'acide hippurique. Depuis, on l'a retrouvé dans les muscles du *pecten irradians*. Il se forme également dans le dédoublement de l'acide glycocholique.

On l'obtient synthétiquement, en dehors des méthodes générales que nous avons décrites, en faisant passer un courant lent de cyanogène dans une solution aqueuse bouillante d'acide iodhydrique :

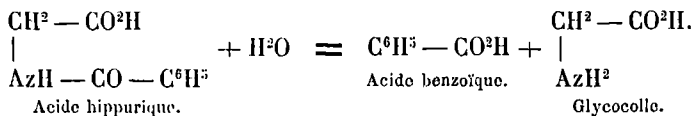


L'acide iodhydrique se comporte vis-à-vis de l'une des fonctions nitriles comme un agent d'hydratation et vis-à-vis de l'autre comme un agent d'hydrogénation.

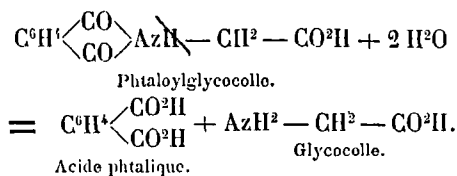
On le prépare soit au moyen de l'acide monochloracétique et de l'ammoniaque, soit au moyen de l'acide hippurique.

On chauffe une partie d'acide monochloracétique avec trois parties de carbonate d'ammoniaque solide, puis on élève la température à 130°. On le purifie par un traitement à l'alcool dans lequel il est peu soluble, et par cristallisation dans l'eau.

Pour le préparer au moyen de l'acide hippurique, on chauffe cet acide avec 4 parties d'acide chlorhydrique concentré pendant une heure; on laisse refroidir, on sépare l'acide benzoïque et l'on concentre la solution. On chauffe le résidu formé par le chlorhydrate de glyocolle avec de l'eau et de l'oxyde de plomb, on laisse refroidir, on filtre et on se débarrasse par l'hydrogène sulfuré du plomb resté en dissolution; enfin on concentre la solution; le glyocolle cristallise :



On peut encore le préparer au moyen du phtaloylglyocolle (Gabriel), obtenu lui-même au moyen de la phtalimide et de l'acide monochloracétique. Il suffit pour cela de le chauffer avec un acide étendu :

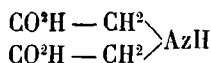


Propriétés. — Le glycocolle se présente en cristaux monocliniques solubles dans 4 p. 3 d'eau froide et seulement dans 930 parties d'alcool de densité 0,828. Il est insoluble dans l'alcool absolu. Il possède une saveur sucrée. Il brunit à 228° et fond en se décomposant.

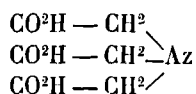
Le perchlorure de fer le colore en rouge.

Le chlorure de benzoyle le transforme en dérivé benzoilé (acide hippurique).

Le glycocolle peut réagir sur l'acide monochloracétique pour donner le diglycocolle et le triglycocolle :



et



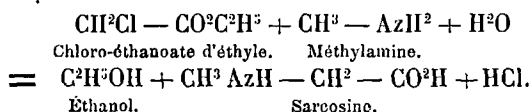
Ce sont des corps solides formant des sels avec les acides et les bases; avec ces dernières, le diglycocolle est bibasique et le triglycocolle tribasique.



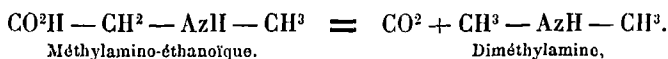
Syn. : Méthylglycocolle, méthylaminoéthanoïque.

On l'obtient en chauffant la créatine ou la caféine avec l'eau de baryte.

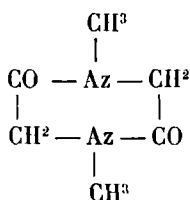
On la prépare synthétiquement en chauffant à 120°-130° l'éther chloracétique avec de la méthylamine en solution aqueuse :



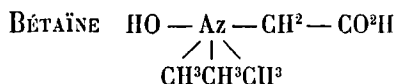
Cet acide cristallise en prismes rhombiques, solubles dans l'eau et difficilement dans l'alcool. Il fond à 210°-220° en donnant un peu plus haut de la diméthylamine et de l'acide carbonique :



Il se forme en même temps un diamide qui fond à 50° et bout vers 350° :



C'est la diméthylhexahydrodicétoparadiazine.

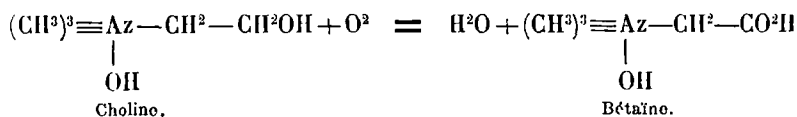


Triméthylammonioéthanoïque.

Syn. : Triméthylglycocolle, oxynévrine, lycine, éthanetriméthyltaïne.

La bétaine a été trouvée dans un grand nombre de plantes, dans la betterave (*beta vulgaris*) d'où lui vient son nom, dans la *lycium barbarum*, dans les semences du cotonnier et dans la vesce (*viscia sativa*); elle se forme par le dédoublement d'un certain nombre de substances complexes, en particulier dans la fermentation putride des substances animales (ptomaïnes). On l'a signalée dans la moule (*mytilus edulis*) et dans l'urine.

On l'obtient synthétiquement en oxydant la choline :

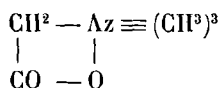


ou au moyen de la triméthylamine et de l'acide monochloracétique; ou encore, en méthylant le glycocolle.

On la retire du suc de betteraves. Celui-ci est précipité par l'acétate de plomb; la liqueur filtrée est traitée par l'acide sulfurique, filtrée de nouveau et enfin additionnée de phosphotungstate de soude. Au bout de huit à dix jours, on recueille le précipité, on le traite par un lait de chaux et on filtre; on se débarrasse de la chaux par l'acide carbonique, on évapore et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool.

La bétaine cristallise de sa solution alcoolique sous forme de lamelles.

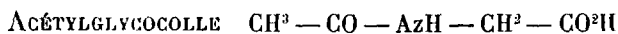
Elle perd une molécule d'eau à 100°, ou lorsqu'on la laisse en présence d'acide sulfurique et passe à l'état d'anhydride :



Elle est déliquescente.

Fondue avec les alcalis, elle donne naissance à de la triméthylamine.

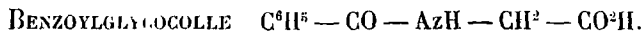
L'éthylglycocolle, le diéthylglycocolle et le triéthylglycocolle s'obtiennent par l'action de l'éthylamine et de la diéthylamine ou de la triéthylamine sur l'acide monochloracétique. Le dernier donne un anhydride comme la bétaine.



Syn. : Acide acéturique, éthanamidoéthanoïque.

On l'obtient par l'action du chlorure d'acétyle sur le glycolate d'argent ou par l'action de l'acétamide sur l'acide monochloracétique.

Il cristallise en aiguilles fusibles à 206°, facilement solubles dans l'eau et l'alcool.



Syn. : Acide hippurique.

Ce composé pourrait tout aussi bien être rangé dans la série cyclique.

On le trouve dans l'urine de certains animaux et en particulier dans celle des ruminants. L'urine de vache en renferme jusqu'à 27 grammes par litre. L'urine de l'homme en contient une petite quantité, environ 1 gramme par jour.

Une nourriture purement végétale augmente la proportion de cet acide. Enfin, l'ingestion de certaines substances comme de prunes, d'acide benzoïque ou de substances susceptibles de

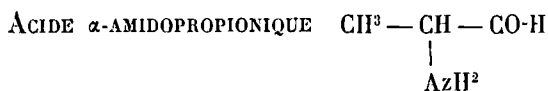
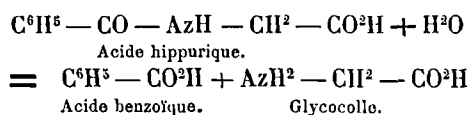
fournir cet acide dans l'économie en augmentent la quantité dans l'urine.

On l'obtient synthétiquement en chauffant à 120° le glycollate de zinc avec le chlorure de benzoyle.

On le prépare au moyen de l'urine de cheval ou de vache. On la sature par un lait de chaux, on concentre par évaporation, on filtre et on traite la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique. L'acide hippurique se dépose ; ainsi obtenu il est très coloré. Pour le décolorer, on le traite par le chlore ou les hypochlorites.

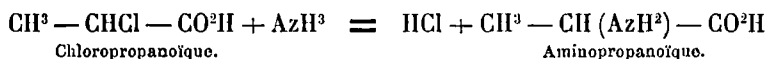
Il cristallise en prismes rhombiques et fond à 187°,5. Il est soluble dans 600 parties d'eau à 0°, il est plus soluble à chaud dans ce véhicule et se dissout aussi dans l'alcool.

Chauffé avec les acides concentrés, en solution aqueuse, il se dédouble en acide benzoïque et glyocolle :



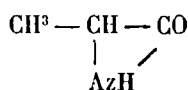
Syn. : Alanine, aminopropanoïque.

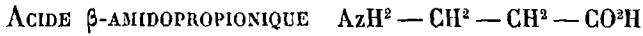
On obtient l'alanine soit en faisant réagir l'acide cyanhydrique sur l'aldéhydate d'ammoniaque et en saponifiant le nitrile obtenu, soit en traitant l' α -chloro ou bromopropanoïque par l'ammoniaque :



Elle se présente sous forme d'aiguilles ou de rhombes obliques à saveur sucrée, solubles dans 4 parties et demie d'eau à la température ordinaire. Ce corps est neutre, il fond vers 255° en se sublimant et en se décomposant en partie.

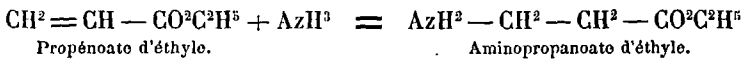
L'acide chlorhydrique gazeux le transforme vers 200° en *lactimide* :



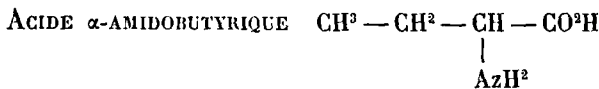
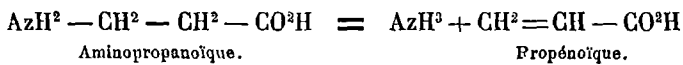


Syn. : β -alanine, amino-3-propanoïque.

On l'obtient en faisant réagir sur l'ammoniaque, l'acide β -iodopropionique, ou en chauffant à 110°-115° l'éther acrylique avec l'ammoniaque en solution alcoolique :

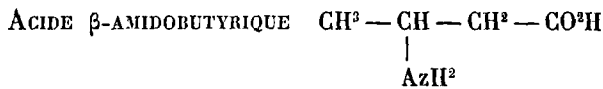


Prismes à saveur sucrée, facilement solubles dans l'eau et peu dans l'alcool absolu, se décomposant à haute température en ammoniaque et acide acrylique :



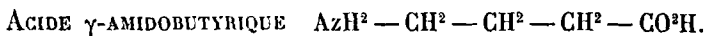
Syn. : Amino-2-butanoïque.

Obtenu au moyen de l'acide bromobutyrique correspondant ; sa saveur est sucrée.



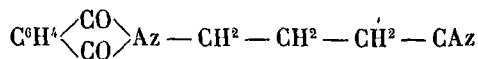
Syn. : Amino-3-butanoïque.

On le prépare au moyen de l'éther chlorobutyrique correspondant ou de l'acide crotonique.



Syn. : Acide pipéridique, amino-4-butanoïque.

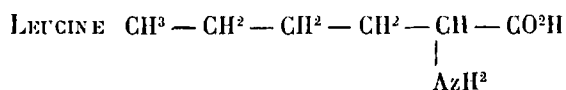
On l'obtient en oxydant le pipéryluréthane $C^6H^{10}Az - CO^2 - C^2H^5$ par l'acide azotique ou au moyen du phtalaminobutanenitrile :



qui, hydraté au moyen de l'acide sulfurique, régénère l'acide phtalique et l'acide cherché.

Il est très soluble dans l'eau et l'alcool et fond à 183°-184° en perdant de l'eau et en se transformant en pyrrolidone (Voy. *ce mot*).

Parmi les acides de ce groupe, signalons la *leucine*.



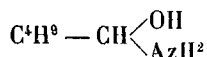
Syn. : acide amidocaproïque, aminohexanoïque.

L'acide amidocaproïque (aminohexanoïque) se trouve normalement dans la rate, le pancréas, la lymphe, le cerveau et dans certains épanchements.

On le rencontre en abondance dans le foie et dans l'urine pendant certaines maladies comme la variole et la fièvre typhoïde.

On l'a signalé, de plus, dans les champignons, dans le *chenopodium album* et dans la mélasse de betteraves.

Sa présence est due vraisemblablement dans tous ces cas à un dédoublement de l'albumine. On l'obtient synthétiquement soit au moyen de l'acide bromocaproïque et de l'ammoniaque, soit au moyen de l'aminopentanol :



et de l'acide cyanhydrique.

La leucine, possédant un atome de carbone asymétrique (celui de la fonction amine), doit avoir le pouvoir rotatoire. On connaît en effet les leucines actives, elles sont produites par le dédoublement des matières albuminoïdes; les méthodes synthétiques conduisent au contraire au dérivé racémique.

On fait bouillir pendant 24 heures deux parties de corne râpée avec cinq parties d'acide sulfurique et 13 parties d'eau, en remplaçant, de temps en temps, l'eau qui s'évapore; on neutralise par la chaux, on filtre et on évapore le tout à douze parties. On précipite la chaux par l'acide oxalique et on concentre la liqueur filtrée, la leucine reste dissoute et la tyrosine cristallise par refroidissement; en concentrant la liqueur, la leucine cristallise à son tour. Elle se présente sous

forme de lamelles solubles dans environ 50 parties d'eau à la température ordinaire et dans 1040 parties d'alcool à 96°.

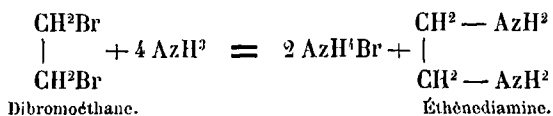
Chauffée avec de la baryte, elle se dédouble en acide carbonique et amylamine.

Fondue avec un alcali, elle donne du pentanoïque et de l'ammoniaque.

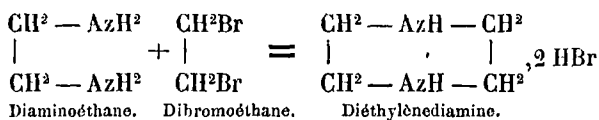
CORPS RENFERMANT DEUX FONCTIONS AMINE

On conçoit facilement qu'on puisse accumuler dans une molécule, une, deux, trois, n fonctions amine, et que les corps ainsi obtenus puissent posséder la propriété de se combiner, une, deux, trois, n fois à une molécule d'acide monobasique. En réalité, on ne connaît guère que les corps possédant deux fois la fonction amine, mais ceux-ci présentent un assez grand intérêt, car on a pu identifier un certain nombre de ces bases avec des alcaloïdes retirés des cadavres (ptomaines), comme par exemple, la putrescine et la cadavérine, qui sont respectivement la pentaméthylène et l'hexaméthylènediamine.

Préparations. — 1° *Au moyen des dérivés bihalogénés des carbures saturés.* — On obtient les diamines en faisant réagir l'ammoniaque sur les dérivés bihalogénés des carbures saturés, et en particulier sur les bromures éthyléniques; le bromure d'éthylène donne ainsi l'éthylènediamine :

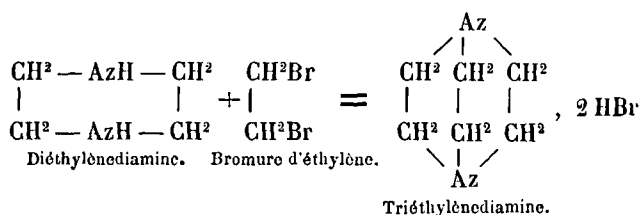


En réalité, la réaction est plus complexe, on conçoit en effet facilement que le bromure d'éthylène puisse réagir à son tour sur l'éthylènediamine pour donner une diamine bi-secondaire :



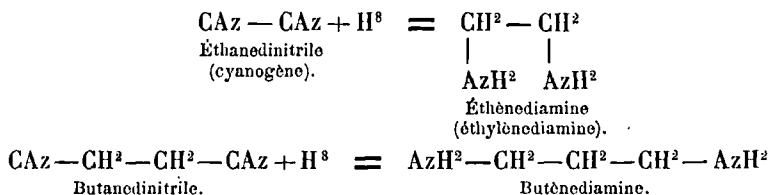
L'ammoniaque, agissant sur ce bromhydrate, met la dié-

thylènediamine en liberté, et celle-ci peut encore réagir sur une seconde molécule de bromure d'éthylène, pour donner une diamine tertiaire :

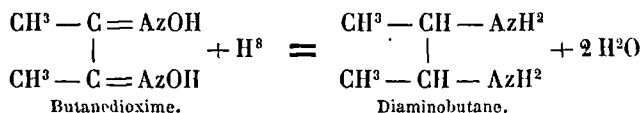


Pour obtenir la diamine primaire, on distille en présence de soude caustique, et l'amine passée à la distillation est rectifiée par distillation fractionnée.

2° *Au moyen des dinitriles.* — Lorsqu'on traite par le sodium, les dinitriles en solution dans l'alcool absolu, les fonctions nitrile sont hydrogénées et transformées en fonctions amine primaire :

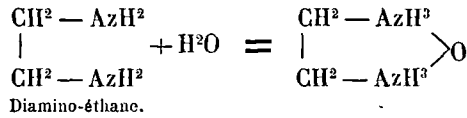


3° *Par hydrogénation des dioximes.* — Les dioximes, hydrogénées, transforment leurs deux fonctions oxime en deux fonctions amine; on opère avec le sodium et l'alcool. La dioxime du biacétyle donne la diméthyléthylènediamine :

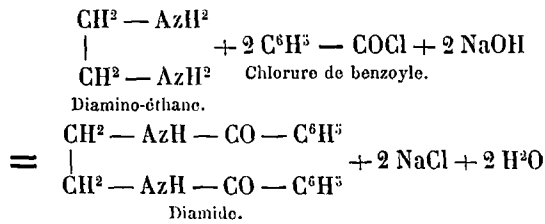


Propriétés. — On peut remplacer, dans les amines primaires et secondaires, les atomes d'hydrogène fixés à l'azote par des restes alcoolés. Il suffit pour cela de faire réagir les iodures alcooliques en présence d'un alcali. On peut ainsi obtenir des sels d'ammonium quaternaires.

Les diamines se combinent directement avec l'eau pour donner des oxydes d'ammonium spéciaux :

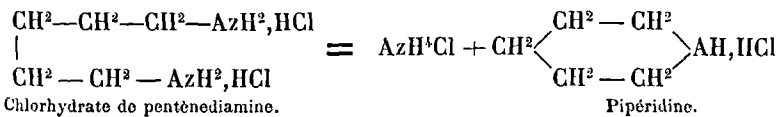


Les diamines se combinent aux chlorures d'acides pour donner des diamides; ainsi l'éthylènediamine et le chlorure de benzoyle réagissent en présence de soude pour donner la réaction suivante :



On se sert de ce procédé pour la diagnose des diamines.

Les sels de diamines, et en particulier les chlorhydrates, peuvent perdre, sous l'influence de la chaleur, une molécule de chlorure d'ammonium, et donner naissance à des *imines* en chaîne fermée :



La pentaméthylènediamine donne ainsi la pipéridine (hexahydropyridine).

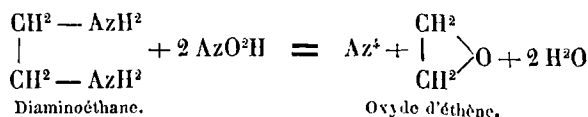
Ces mêmes imines se forment en petite quantité pendant l'hydrogénation des dinitriles.



Syn. : Éthènediamine, diaminoéthane.

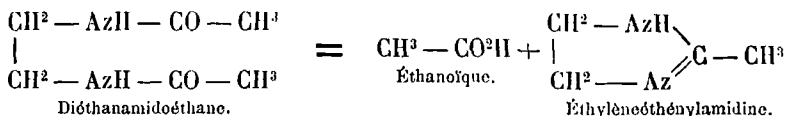
On la prépare au moyen du chlorure ou du bromure d'éthylène et de l'ammoniaque. Elle cristallise dans un mélange

réfrigérant et fond à 10°; anhydre, elle bout à 116°,5. Elle est soluble dans l'eau, insoluble dans le benzène et l'éther. Elle possède une réaction alcaline. L'acide azoteux la transforme en oxyde d'éthylène; c'est là, en somme, une réaction à peu près normale; la diazotation devant conduire au glycol a fourni son anhydride :



L'éthylène-diamine se condense avec les dicétones 1-2 de la série aromatique, pour donner des paradiazines tétrahydrogénées (Voy. *ce mot*).

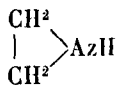
L'anhydride acétique ou le chlorure d'acétyle fournissent un dérivé diacétylé qui, chauffé au-dessus de son point de fusion, perd une molécule d'acide acétique pour donner une amidine :



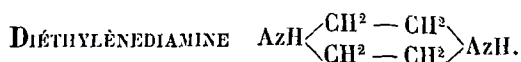
On l'obtient encore en chauffant le chlorhydrate d'éthylène-diamine avec l'acétate de sodium.

On a désigné, en thérapeutique, ce composé sous le nom de *lysidine*. Il fond à 105° et bout à 198°. Il est très soluble dans l'eau. Il est employé contre la diathèse urique, il donne en effet un urate soluble dans six parties d'eau à 18°.

Chauffé, le chlorhydrate d'éthylènediamine perd une molécule de chlorure d'ammonium et donne l'*éthylène-imine* :



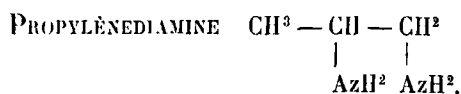
que l'on a dit à tort être identique à la *spermine* retirée du sperme.



Syn. : Hexahydroparadiazine, pipérazine.

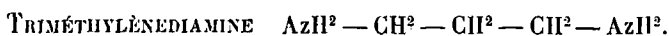
On l'obtient en chauffant l'éthylène-diamine avec le bromure d'éthylène ou encore, en hydrogénant la paradiazine (pyrazine) au moyen du sodium et de l'alcool.

Ce corps cristallise en grosses lamelles rhombiques fusibles à 104° et bouillant à 143°-146°. Il est déliquescent et très soluble dans l'eau. Il est employé comme dissolvant de l'acide urique dans la goutte.



Syn. : Diaminopropane.

Cette base est obtenue avec le bromure de propylène et l'ammoniaque alcoolique; elle bout à 119°-120°.

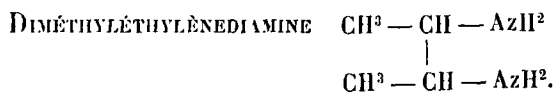


Syn. : Diaminopropane.

Préparée avec le bromure de triméthylène :

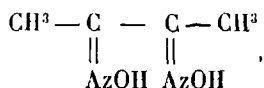


elle bout à 135°-136° et se dissout dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme et le benzène.



Syn. : Diamino-2-3-butane.

On l'obtient en réduisant par le sodium la dioxime du biacétyl :

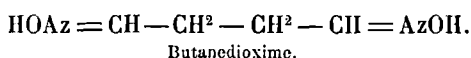


Son chloraurate $\text{C}^2\text{H}^{12}\text{Az}^2, 2 \text{HCl}, \text{AuCl}^3$ cristallise en aiguilles orangées fusibles à 238°.

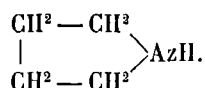
TETRAMÉTHYLÈNEDIAMINE $AzH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - AzH^2$.

Syn. : Putrescine, diamino-1-3-butane.

On la trouve dans l'urine et dans les fèces des cystinuriques. On l'a isolée des cadavres et des harengs en putréfaction. On l'obtient synthétiquement en hydrogénant par le sodium et l'alcool le butanedinitrile (dicyanure d'éthylène) ou la dioxime succinique :



Elle fond à 23°-24° et bout à 158°-160°. Elle possède l'odeur de pipéridine et elle est soluble dans l'eau. Son chlorhydrate perd quand on le chauffe une molécule de chlorure d'ammonium et donne le tétrahydropyrrol (pyrrolidine) :

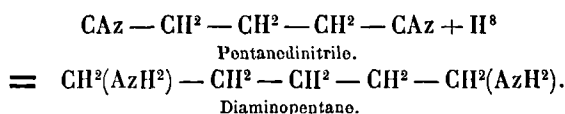


PENTAMÉTHYLÈNEDIAMINE $AzH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - AzH^2$.

Syn. : Cadavérine, diamino-1-5-pentane.

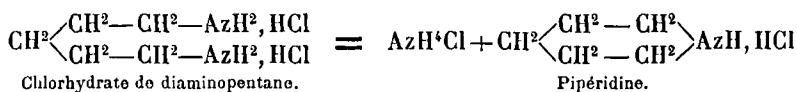
On la trouve dans l'urine et les fèces des cystinuriques. On l'a isolée des cadavres en putréfaction.

On l'obtient synthétiquement en hydrogénant avec le zinc et l'acide chlorhydrique le dinitrile correspondant :



Elle cristallise dans un mélange réfrigérant et fond à la température ordinaire. Elle bout à 178°-179°.

Son chlorhydrate, distillé à sec, donne la pipéridine :

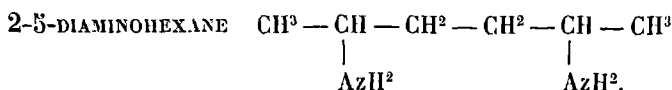


Elle n'est pas toxique.

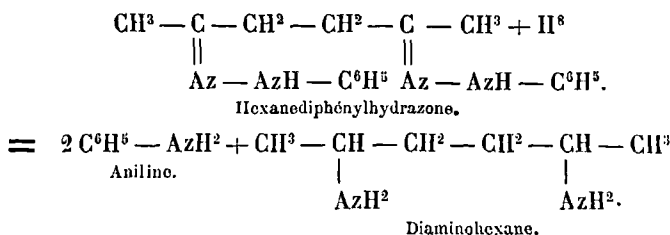


Syn. : Méthyldiaminobutane.

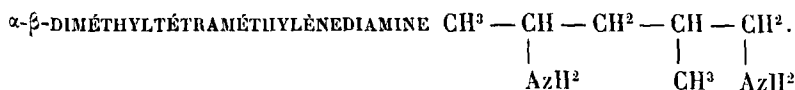
On la prépare en hydrogénant, au moyen du sodium et de l'alcool, le nitrile pyrotartrique. Ce corps est un liquide bouillant à 172°-173°. Son chlorhydrate donne sous l'action de la chaleur la méthylpyrrolidine.



. On l'obtient en hydrogénant, par l'amalgame de sodium en présence d'acide acétique, la diphénylhydrazone de l'acétonyl-acétone :

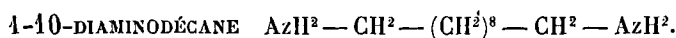


Huile bouillant à 175°, fumant à l'air, soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther.



Syn. : Méthyldiaminopentane.

On l'obtient en réduisant par le sodium et l'alcool l'oxime correspondante ; elle est liquide et bout à 175°.



Obtenue avec le nitrile correspondant, cette base fond à 61°,5.

**CORPS RENFERMANT UNE FONCTION NITRILE
ET UNE FONCTION CARBURE NON SATURÉ**

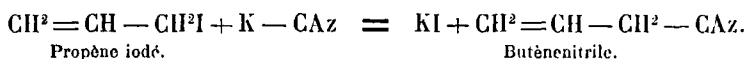
On ne connaît d'une façon suffisante que le nitrile crotonique.



Syn. : Cyanure d'allyle, butène-2-nitrile.

On l'obtient au moyen de l'iodure d'allyle et du cyanure de potassium.

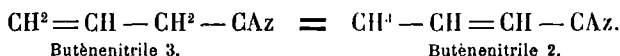
On voit que cette réaction devrait donner un composé isomérique de celui que nous voulons préparer et le produit de la réaction devrait être :



Propène iodé.

Butènenitrile.

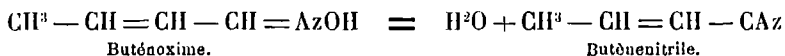
Il se produit pendant la réaction une migration moléculaire de la fonction éthylénique :



Butènenitrile 3.

Butènenitrile 2.

On l'obtient encore en déshydratant par l'anhydride acétique l'aldoxime crotonique :



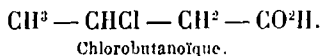
Buténoxime.

Butènenitrile.

On l'a obtenu par la fermentation du myronate de potassium, glucoside contenu dans les semences de moutarde.

C'est un liquide à odeur piquante et provoquant les larmes. Il bout à 119°.

Au contact de l'acide chlorhydrique concentré et froid, il donne l'amide crotonique, mais à chaud, il s'hydrate et fixe en même temps une molécule d'acide chlorhydrique pour donner l'acide chlorobutyrique :



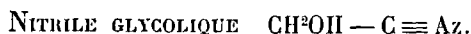
Chlorobutanoïque.

**CORPS RENFERMANT UNE FONCTION NITRILE
ET UNE FONCTION ALCOOL**

Préparations. — On les obtient en traitant les corps à fonction aldéhyde, ou à fonction cétonique par l'acide cyanhydrique à froid.

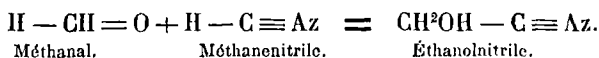
Si le corps renferme une fonction aldéhyde, on obtient un nitrile à fonction alcool secondaire; s'il renferme une fonction cétone, on obtient un nitrile à fonction alcool tertiaire.

Les aldoximes à fonction alcoolique, déshydratées au moyen des anhydrides d'acides se transforment en nitriles alcools; mais il se produit en même temps l'éthérisation de la fonction alcool par l'anhydride d'acide.



Syn. : Éthanolnitrile.

On l'obtient en chauffant à 100° une solution aqueuse d'aldéhyde formique et d'acide cyanhydrique :

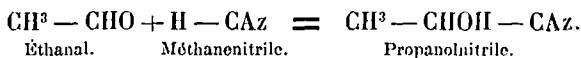


Il bout à 183° en se décomposant légèrement.



Syn. : Propanolnitrile.

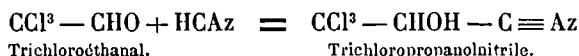
On l'obtient en abandonnant à froid pendant dix à douze jours des volumes égaux d'aldéhyde et d'acide cyanhydrique :



Il bout à 182-184° en se décomposant légèrement. Il est soluble dans l'eau et l'alcool en toutes proportions.

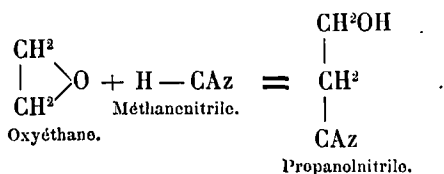
La soude le scinde en acide cyanhydrique et en aldéhyde. L'acide chlorhydrique, au contraire, donne l'acide lactique.

Les nitriles chlorés ou bromés correspondants s'obtiennent en remplaçant l'éthanal par les éthanals halogénés. Ainsi, le chloral donne le nitrile trichlorolactique :

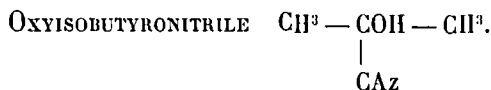


qui fond à 61° et ne distille pas sans décomposition.

Si l'on remplace l'aldéhyde éthylique (éthanal) par son isomère, l'oxyde d'éthylène, on obtient le *nitrile hydracrylique* :



Il bout à 220°-222° ; il est soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool.



Syn. : Méthylpropanolnitrile.

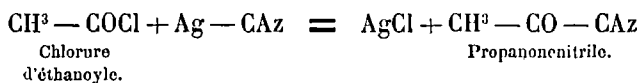
On l'obtient au moyen de l'acétone et de l'acide cyanhydrique. Il bout à 120°.

Le nitrate d'argent ammoniacal le dédouble en acétone et cyanure d'argent.

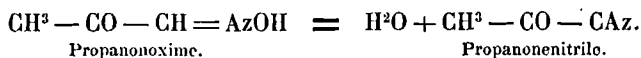
Les autres nitriles de ce groupe ne présentent aucune particularité intéressante.

CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION NITRILE ET UNE FONCTION CÉTONIQUE

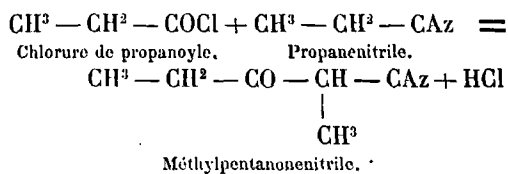
Préparations. — 1° *Au moyen des chlorures d'acides et du cyanure d'argent.* — On les obtient en faisant réagir, à 110° en vase clos, les chlorures d'acides sur le cyanure d'argent :



2° *Au moyen des aldoximes à fonction cétonique.* — On les obtient encore en faisant réagir les anhydrides d'acides sur les aldoximes à fonction cétonique; ainsi, l'isonitrosoacétone donne le nitrile pyruvique :

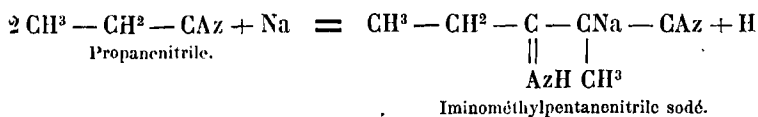


3° *Au moyen des chlorures d'acides, des nitriles et du chlorure d'aluminium.* — Les chlorures d'acides, en réagissant sur les nitriles, en présence du chlorure d'aluminium, fournissent des nitriles à fonction cétonique :

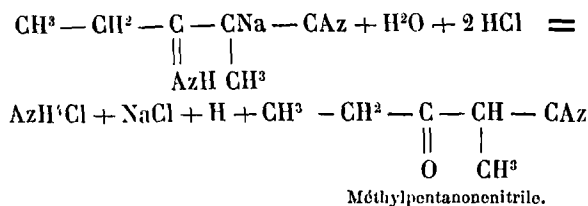


La soudure se fait toujours en position 2 par rapport au groupement nitrile.

4° *Au moyen des nitriles et du sodium.* — Le sodium réagit sur les nitriles en les condensant. Il se forme dans ces conditions le dérivé sodé d'un nitrile à fonction imine :



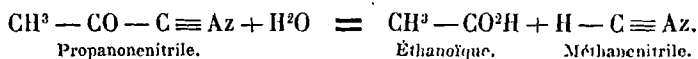
Ces dérivés, traités par les acides en présence de l'eau, donnent naissance à un nitrile à fonction cétonique :



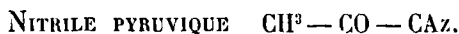
Comme le dérivé sodé primitif est capable de réagir sur les iodures alcooliques, on comprend facilement que cette méthode soit très générale.

PROPRIÉTÉS. — Les nitriles cétones en position 1.2 se décomposent, par une longue ébullition avec l'eau, en acide cyanhy-

drique et en un acide homologue inférieur du nitrile sur lequel on opère :



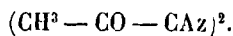
Les nitriles cétones en position 1.3 ne sont pas saponifiés par la potasse alcoolique, mais l'acide chlorhydrique en présence d'alcool donne les éthers correspondants.



Syn. : Cyanure d'acétyle, propanonitrile.

On l'obtient soit au moyen du chlorure d'acétyle et du cyanure d'argent, soit au moyen de l'isonitrosoacétone et du chlorure d'acétyle agissant cette fois comme déshydratant.

Il bout à 93° et se polymérise lorsqu'on le laisse longtemps en contact avec un alcali caustique ou le sodium en donnant un dimère :

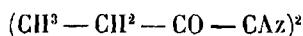


Les chlorures d'acétyle halogénés, en réagissant sur le cyanure de potassium donnent les dérivés halogénés correspondants.

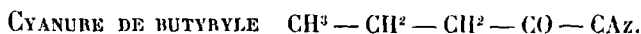


Syn. : Butanonitrile.

On le prépare avec le chlorure de propionyle et le cyanure d'argent, il bout à 108-110° et donne sous l'influence des alcalis un dimère :

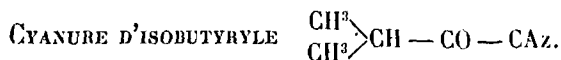


qui fond à 58°.



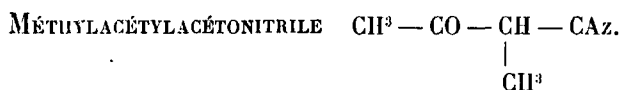
Syn. : Pentanonitrile.

Bout à 133°-137°.



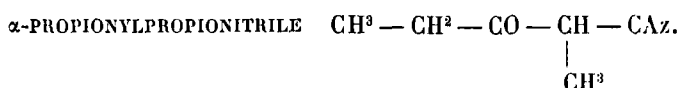
Syn. : Méthyl-2-butanone-3-nitrile.

Bout à 117°-120°.



Syn. : Méthylbutanononitrile.

Obtenu en faisant réagir la chloro-2-butanone sur le cyanure de potassium en solution alcoolique, ce corps bout à 156° (Vladesco).

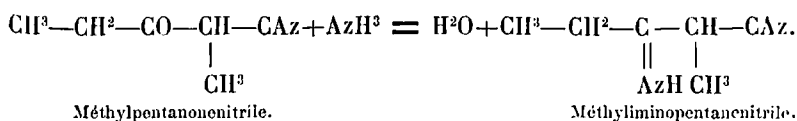


Syn. : Méthylpentanononitrile.

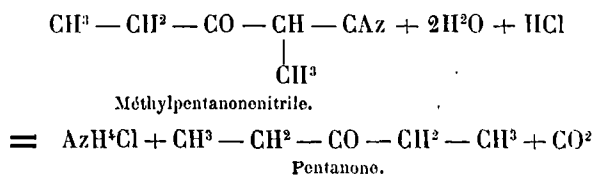
Ce corps a été étudié par MM. von Meyer, Harriot et Bouveault.

Obtenu, comme nous l'avons dit (voy. p. 833), par l'action du sodium sur le propionitrile, il bout à 193°,5.

L'ammoniaque, à froid, régénère l'imine primitive :



L'acide chlorhydrique, en solution aqueuse, à la température de 150°, fournit de l'acide carbonique et de la pentanone :



En somme, il y a eu formation de l'acide correspondant qui, instable (en position 1.3 cétonique), a perdu de l'acide carbonique.

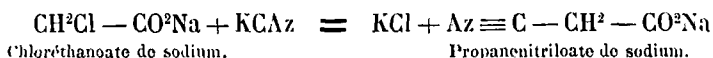
Les autres dérivés de ce groupe n'offrent rien de particulier.

CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION NITRILE ET UNE FONCTION ACIDE

Ces nitriles se préparent en traitant les acides monohalogénés par le cyanure de potassium.

On peut opérer, soit sur le sel de sodium en solution aqueuse, soit sur l'éther en solution alcoolique.

Ainsi, l'acide chloracétique donne l'acide cyanacétique :



Ces nitriles, hydratés, donnent naissance aux acides bibasiques. On peut employer comme agent d'hydratation la potasse en solution alcoolique ou l'acide chlorhydrique en solution aqueuse, ou recourir à la transformation en éther par l'action de l'acide chlorhydrique sur le nitrile dissous dans l'alcool.

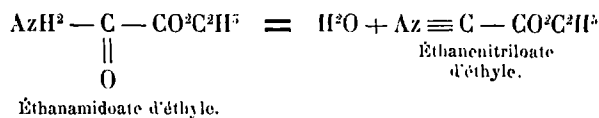
Les nitriles acides en position 1.3 ont la propriété, comme du reste les dérivés maloniques, d'échanger contre un ou deux atomes de sodium les atomes d'hydrogène fixés sur le carbone médian. Le métal est remplaçable à son tour par des résidus alcooliques ou par des restes acides.



Syn. : Acide cyanocarbonique, éthanenitriloïque.

On ne le connaît pas à l'état de liberté, on n'a préparé jusqu'ici que ses éthers.

On les obtient en déshydratant les éthers de l'acide oxamique par l'anhydride phosphorique :



C'est là une réaction normale, la déshydratation de la fonction amide a simplement créé une fonction nitrile.

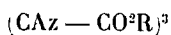
L'éther méthylïque, d'odeur éthérée, bout à 100°-101°.

L'éther éthylique bout à 116°.

L'ébullition avec les alcalis transforme ces éthers en carbonates, cyanures et alcools.

L'acide chlorhydrique donne du chlorure d'ammonium, de l'acide oxalique $\text{CO}^2\text{H}-\text{CO}^2\text{H}$ et les alcools correspondant à l'éther.

L'acide chlorhydrique gazeux les transforme à 100° en trimères :



désignés sous le nom de paracyanoformiates. Le paracyanoformiate de méthyle fond à 154°, celui d'éthyle fond à 165°.



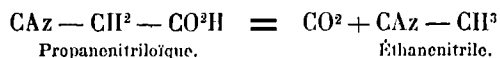
Syn. : Propanenitriloïque.

On l'obtient par les deux méthodes générales que nous avons signalées.

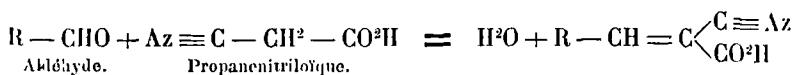
Si l'on opère avec le sel de sodium, on emploie la quantité théorique d'acide chlorhydrique pour mettre le nitrile en liberté et on épuise à l'éther. Les liqueurs éthérées abandonnent à la distillation le nitrile à l'état de pureté. C'est le procédé le plus pratique (Fiquet).

Il cristallise et fond à 55°.

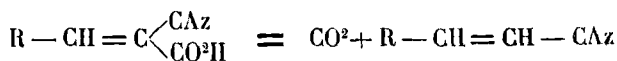
Chauffé, il perd de l'acide carbonique et donne de l'acétonitrile (éthanenitrile) :



Il forme facilement des produits de condensation avec les aldéhydes de la série aromatique :



Ceux-ci perdent, sous l'influence de la chaleur, de l'acide carbonique, et donnent naissance à des nitriles à fonction éthylique (Fiquet) :



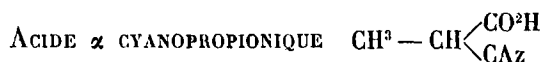
L'éther éthylique bout à 207°.



Syn. : Butanenitriloïque,

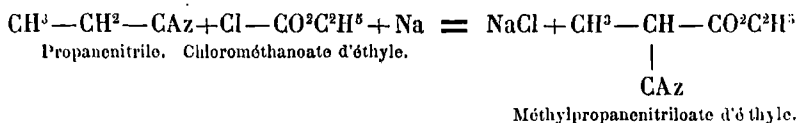
On l'obtient et on le prépare en oxydant la laine par le permanganate de potassium en liqueur alcaline.

Cet acide est amorphe, jaune, il se ramollit vers 100° et perd à 140° l'eau qu'il renferme (1 1/2 H²O). La distillation en présence d'un alkali caustique le dédouble en acide oxalique, et éthylamine.



Syn. : Cyanopropanoïque, méthylpropanenitriloïque.

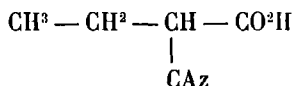
On l'obtient au moyen de l'éther bromopropionique et du cyanure de potassium, ou encore par l'action du sodium sur un mélange de propanenitrile et de chlorométhanoate d'éthyle :



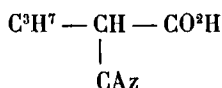
Le propanenitrile donne d'abord un dérivé sodé qui réagit ensuite sur le dérivé halogéné à la façon ordinaire.

L'éther éthylique bout à 197°-198°.

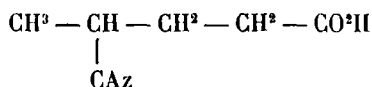
Les autres dérivés de ce groupe sont : l'acide cyanobutyrique :



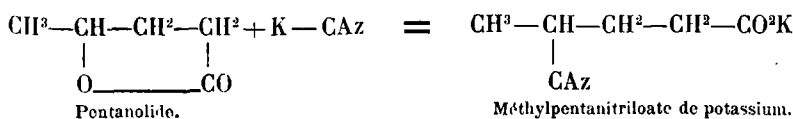
l'acide α -cyanovalérique :



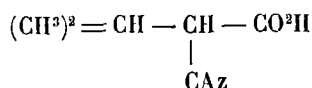
l'acide γ -cyanovalérique :



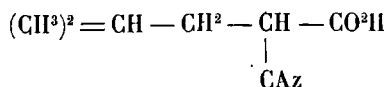
qui s'obtient en traitant à 280°-290° la lactone valérique par le cyanure de potassium :



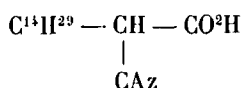
l'acide α-cyano-isovalérique :



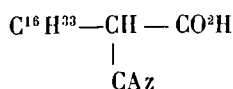
l'acide α-cyano-isobutylacétique :



l'acide α-cyanopalmitique :

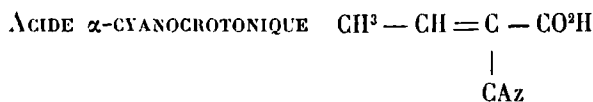


l'acide α-cyanostéarique :



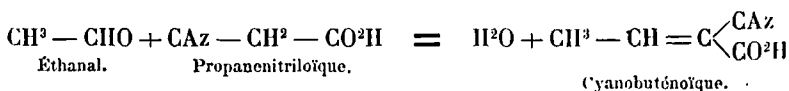
**CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION NITRILE,
UNE FONCTION ACIDE
ET UNE FONCTION ÉTHYLÉNIQUE**

Les nitriles acides à fonction éthylénique s'obtiennent en faisant réagir le cyanure de potassium sur les acides éthyléniques halogénés, ou en condensant les aldéhydes grasses avec l'acide cyanacétique (Fiquet).



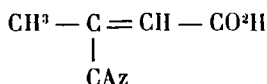
Syn. : Cyanobuténoïque.

On l'obtient en chauffant l'acide cyanacétique et l'aldéhyde en tube scellé :



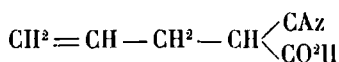
Il fond à 92° et se décompose un peu plus haut en acide carbonique et nitrile crotonique.

L'acide β -cyanocrotonique :



fond à 70°-71°.

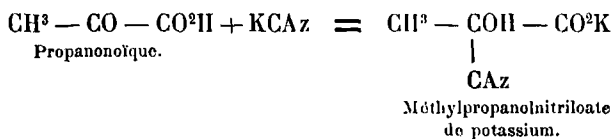
L'acide α -cyanallylacétique :



fond à 12° et bout à 223°.

CORPS RENFERMANT UNE FONCTION NITRILE, UNE FONCTION ACIDE ET UNE FONCTION ALCOOL

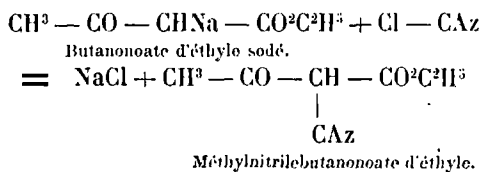
On n'en connaît qu'un, on l'obtient en faisant réagir le cyanure de potassium sur l'acide pyruvique en solution alcoolique :



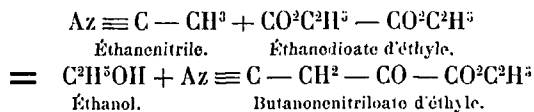
L'acide libre n'est pas connu, mais on a préparé son éther éthylique.

**CORPS RENFERMANT UNE FONCTION NITRILE,
UNE FONCTION ACIDE
ET UNE FONCTION CÉTONE**

On connaît un certain nombre de ces acides, ou plutôt de leurs éthers, obtenus pour la plupart en faisant réagir le chlorure de cyanogène sur les dérivés sodés des éthers β -cétoniques (Haller et Held). L'acétoacétate d'éthyle sodé donne ainsi le nitrile homologue supérieur :

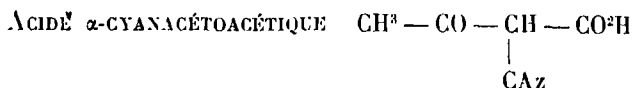


Il est probable aussi que la condensation de l'éther oxalique avec les nitriles, qui n'a été appliquée qu'au premier terme, est susceptible d'extension :



Syn. : Butanonitriloate d'éthyle.

On ne connaît que l'éther éthylique correspondant et quelques sels.



Syn. : Cyanobutanoïque.

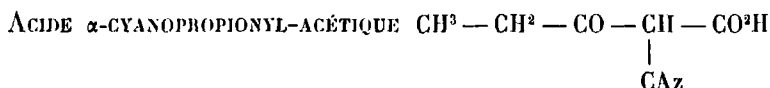
L'acide libre n'est pas stable; son éther méthylique fond à 45° et son éther éthylique, à 26°.

La saponification au moyen des alcalis les dédouble en alcool, acide carbonique, ammoniaque et acide acétique.



Syn. : Pentanonitriloïque.

On l'obtient en faisant réagir le dérivé chloré correspondant au butanoate d'éthyle sur le cyanure de potassium. L'acide libre n'est pas connu; l'*éther méthylique* bout à 215°-216° en se décomposant légèrement.



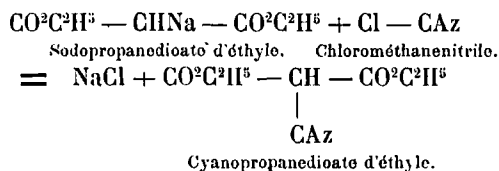
Syn. : Méthylnitrilepentanoïque, cyanopentanoïque.

L'*éther éthylique* bout à 155°-165° sous 50 millimètres.

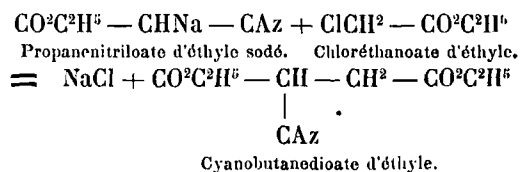
Les autres composés de ce groupe n'offrent rien de particulier.

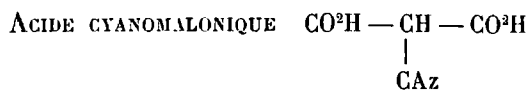
CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION NITRILE ET DEUX FONCTIONS ACIDE

Les nitriles de ce groupe sont obtenus en faisant réagir le chlorure de cyanogène sur un dérivé malonique sodé :



ou bien encore par l'action d'un dérivé sodé du mononitrile-malonique (propanenitriloïque) sur les éthers halogénés :



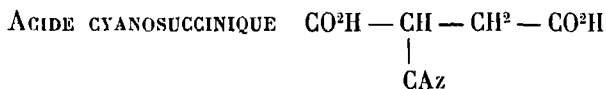


Syn. : Cyanopropanedioïque.

On ne le connaît pas à l'état de liberté.

On obtient ses éthers au moyen des éthers maloniques sodés et du chlorure de cyanogène.

L'éther diméthylrique est liquide; l'éther diéthylrique bout à 120°-130° sous 25^{mm}; les alcalis les transforment à l'ébullition, en ammoniaque, acide carbonique et propanedioïque.



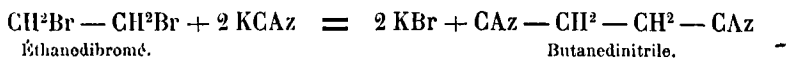
Syn. : Cyanobutanedioïque.

L'éther diméthylrique, préparé au moyen de l'éther cyanacétique sodé et de l'éther chloracétique, bout à 196°-204°.

Les autres dérivés de ce groupe n'offrent rien de spécial.

CORPS RENFERMANT DEUX FONCTIONS NITRILE

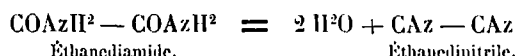
Préparations. — 1° *Au moyen des dérivés dihalogénés et du cyanure de potassium.* — Les dinitriles se préparent en faisant réagir le cyanure de potassium sur les dérivés dihalogénés des carbures saturés. On opère à chaud et en solution alcoolique :



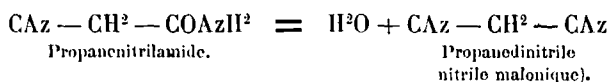
Les dérivés dihalogénés qui renferment deux atomes d'halogène au même atome de carbone ne donnent pas de dinitriles.

2° *Par la déshydratation des diamides.* — On les obtient encore en déshydratant par l'anhydride phosphorique les diamides ou les amides à fonction nitrile :

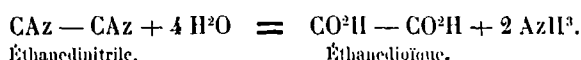
Ainsi, l'oxamide donne le cyanogène :



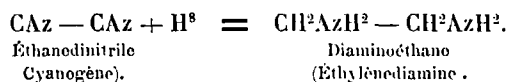
de même, le cyanacétamide donne le nitrile malonique (Henry) :



Propriétés. — Les dinitriles, hydratés par les alcalis ou par les acides, donnent les acides bibasiques correspondants :



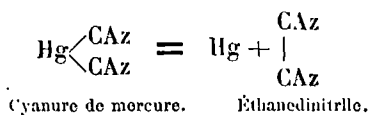
Hydrogénés par l'amalgame de sodium, ou le sodium en liqueur alcoolique, ils donnent les diamines correspondantes :



NITRILE OXALIQUE $\text{CAz} - \text{CAz}$.

Syn. : Cyanogène, éthanedinitrile.

Il a été découvert par Gay-Lussac, qui l'obtint en chauffant le cyanure de mercure desséché :



C'est encore par ce procédé qu'on le prépare aujourd'hui : on chauffe le cyanure de mercure sec et pur dans une cornue de verre et l'on reçoit le gaz sur le mercure. Il se forme dans cette réaction un polymère :



que l'on désigne sous le nom de paracyanogène et qui reste dans la cornue.

On le prépare encore en chauffant l'oxalate d'ammoniaque desséché ou l'oxamide, ou mieux, en déshydratant ces deux corps par l'anhydride phosphorique.

On l'obtient le plus commodément en chauffant au bain-

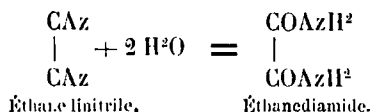
marie une solution de sulfate de cuivre dans laquelle on fait arriver peu à peu du cyanure de potassium. Il se fait du cyanure cuivreux et il se dégage une molécule de cyanogène. Le cyanure cuivreux, recueilli et chauffé avec du perchlorure de fer en solution concentrée, donne de nouveau du cyanogène.

Le cyanogène est un gaz incolore, à odeur spéciale; il est facilement liquéfiable. Liquide, il bout à $-20^{\circ},7$ et peut être solidifié. Il fond alors à $-34^{\circ},4$.

Le cyanogène brûle avec une flamme pourpre caractéristique. Il est soluble dans l'eau qui en dissout 4 fois et demie son volume, il est plus soluble dans l'alcool qui en dissout 23 volumes.

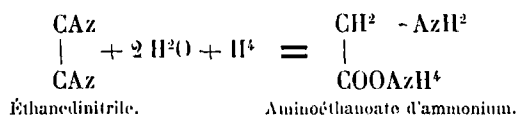
Sa solution aqueuse s'altère et noircit, il se forme de l'oxamide, de l'oxalate d'ammonium, de l'urée, et des composés azulmiques.

Le cyanogène, traité en solution aqueuse par l'acide chlorhydrique, donne d'abord de l'oxamide qui, à chaud, se transforme en oxalate d'ammonium :

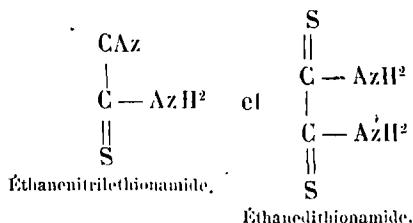


Hydrogéné, il donne, comme nous l'avons vu, de l'éthylènediamine.

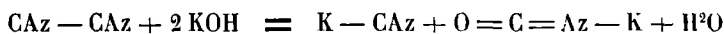
L'hydrôgénation au moyen de l'acide iodhydrique en solution aqueuse produit du glycocole :



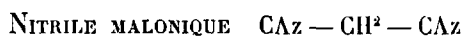
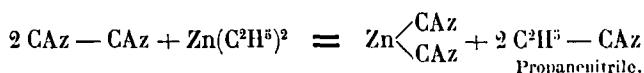
Le cyanogène se combine successivement avec une ou deux molécules d'hydrogène sulfuré pour donner les deux corps suivants :



Il se combine aux métaux, sodium ou potassium, pour donner les cyanures correspondants. Si on l'absorbe par un alcali, il fournit un mélange de cyanure et de cyanate :



Le cyanogène réagit sur le zinc éthyle pour donner du propanitrile (propanenitrile), et du cyanure de zinc :



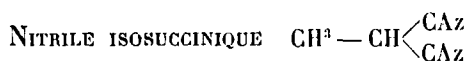
Syn. : Propanedinitrile.

Il est obtenu par déshydratation du cyanacétamide au moyen de l'anhydride phosphorique. Il fond à 29°-30°.



Syn. : Butanedinitrile.

On le prépare au moyen du bromure d'éthylène et du cyanure de potassium; il fond à 54°,8 et bout à 265°-267°.



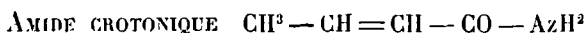
Syn. : Méthylpropanedinitrile.

Ce corps fond à 26°,2 et bout à 197°-198°.

Les autres dinitriles n'offrent rien de particulier.

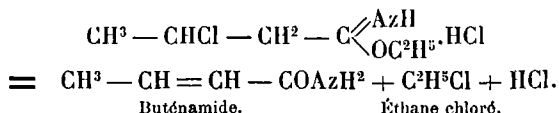
CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION AMIDE ET UNE FONCTION CARBURE ÉTHYLÉNIQUE

Ces amides offrent peu d'intérêt. Les termes supérieurs, correspondant aux acides oléique et élaïdique, se forment directement à froid par action de l'ammoniaque sur leurs éthers glycériques en solution alcoolique.



Syn. : Buténamide.

On l'obtient en abandonnant à l'air le chlorhydrate d'iminoéthoxybutane chloré :



Il se présente sous forme d'aiguilles fusibles à 152°, solubles dans l'alcool et le benzène.



On le prépare en abandonnant à froid l'huile d'amandes douces ou l'huile de noisettes avec une solution alcoolique d'ammoniaque. Le trioléate de glycérile (oléine) est saponifié dans ces conditions; il se forme de la glycérine et de l'amide oléique. Il fond à 78°-80°.



On l'obtient avec l'élaïdine et l'alcool ammoniacal, dans les mêmes conditions que le corps précédent. Il fond à 92°-94°.



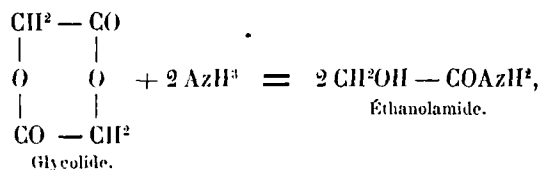
Obtenu avec l'anhydride érucique, il fond à 84°.

L'amide *brassidique* fond à 90°.

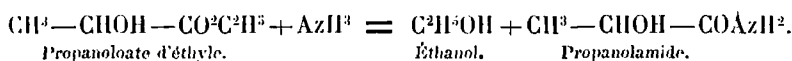
CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION AMIDE ET UNE FONCTION ALCOOLIQUE

Préparations. — On obtient les amides à fonction alcoolique en partant des acides à fonction alcoolique, par les mêmes méthodes que celles utilisées pour la préparation des amides à fonction simple.

Ainsi, les anhydrides (éthers, sels) des acides à fonction alcoolique réagissent sur l'ammoniaque pour donner des amides alcools :

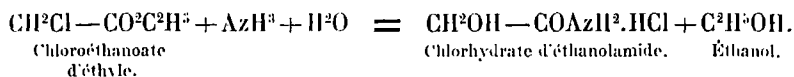


L'action de l'ammoniaque sur les éthers sels des acides alcools conduit au même résultat :

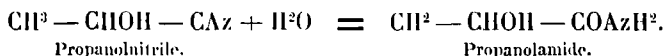


On peut remplacer l'ammoniaque par des amines primaires, et obtenir ainsi des amides substitués à l'azote.

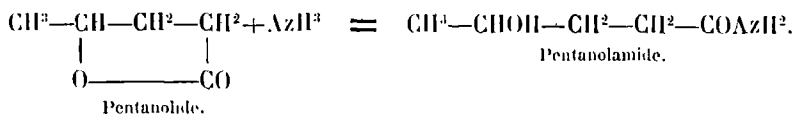
On peut traiter par l'ammoniaque les éthers α chlorés. Il y a en même temps formation du groupement amide et du groupement alcool :



On les obtient encore en traitant à froid les nitriles à fonction alcoolique par l'acide chlorhydrique en solution aqueuse concentrée :



Les lactones (olides) réagissent sur l'ammoniaque en solution aqueuse concentrée en donnant naissance aux amides à fonction alcoolique :



Inversement, ces amides, soumis à une ébullition prolongée avec l'eau, régénèrent les lactones.

GLYCOLAMIDE $\text{CH}^2\text{OH} - \text{COAzH}^2$ *Syn.* : Éthanolamide.

Ce corps est isomérique avec le glyocolle; on l'obtient en chauffant la glycolide ou l'éther glycolique avec l'ammoniaque. Le tartrate d'ammoniaque lui donne également naissance.

Il fond à 120°, est facilement soluble dans l'eau, et ne se combine pas aux bases.

Par l'ébullition avec les alcalis, ou le contact prolongé, à froid, avec l'acide chlorhydrique il régénère l'acide glycolique.

LACTAMIDE $\text{CH}^3 - \text{CHOH} - \text{COAzH}^2$ *Syn.* : Propanolamide.

On l'obtient, soit au moyen de l'éther lactique, soit au moyen de la lactide et de l'ammoniaque.

Ce corps fond à 74°. Il est soluble dans l'eau et l'alcool.

 γ -OXYVALÉRAMIDE $\text{CH}^3 - \text{CHOH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{COAzH}^2$ *Syn.* : Pentanolamide.

On l'obtient au moyen de la lactone ou de l'éther correspondant et de l'ammoniaque. Il fond à 50°. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, et insoluble dans l'éther.

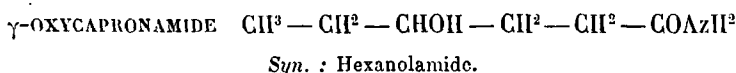
L'ébullition avec l'eau met en liberté de l'ammoniaque, en régénérant la lactone (olide).

 α -OXY-ISOVALÉRAMIDE $\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix} \text{CH} - \text{CHOH} - \text{COAzH}^2$ *Syn.* : Méthylbutanolamide.

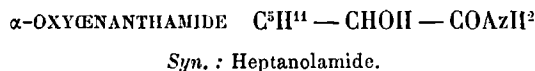
Fond à 104°.

 α -OXYCAPRONAMIDE $\text{C}^4\text{H}^9 - \text{CHOH} - \text{COAzH}^2$ *Syn.* : Hexanolamide.

Fond à 140°.



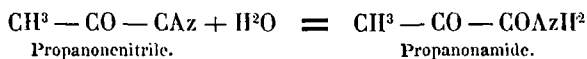
Fond à 140°.



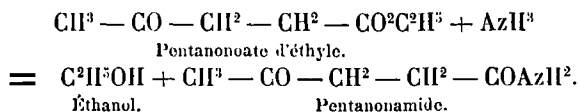
Fond à 147°.

CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION AMIDE ET UNE FONCTION CÉTONIQUE

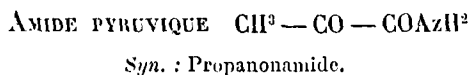
Préparations. — On les obtient en faisant réagir à froid l'acide chlorhydrique aqueux sur les nitriles correspondants obtenus au moyen des chlorures d'acides et des cyanures :



On les prépare encore par l'action de l'ammoniaque sur les éthers à fonction cétonique :

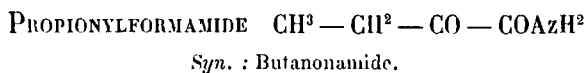


Propriétés. — Ce sont des corps solides, généralement solubles dans l'eau et l'alcool.

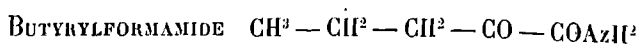


On le prépare au moyen du nitrile correspondant. Il fond à 124°-125° et se sublime à partir de 400°. Il est soluble dans l'eau, et un peu moins dans l'alcool.

Chauffé pendant longtemps au bain-marie avec l'acide chlorhydrique étendu, il donne de l'acide pyruvique.

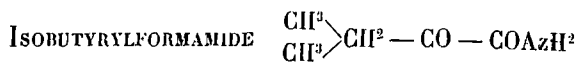


Obtenu avec le nitrile correspondant, il fond à 116°-117°. Il est soluble dans l'eau et l'alcool, et peu dans l'éther.



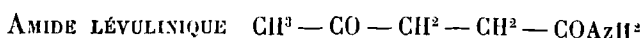
Syn. : Pentanonamide.

Fond à 105°-106°.



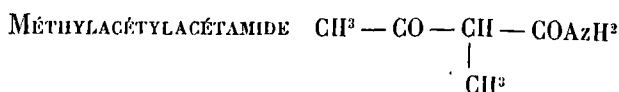
Syn. : Méthylbutanonamide.

Fond à 125°-126°.



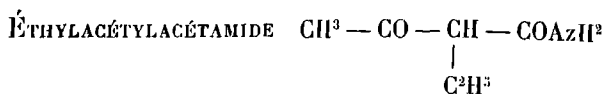
Syn. : Pentanonamide.

On l'obtient au moyen de la lactone ou de l'éther correspondant; il fond à 107°-108° en se décomposant partiellement.



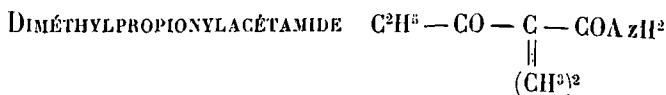
Syn. : Méthylbutanonamide.

On le prépare avec l'éther correspondant, il fond à 73°.



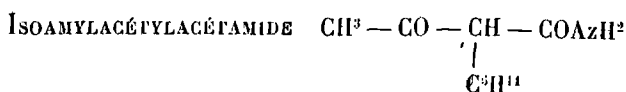
Syn. : Méthylamidopentanone.

Fond à 96°.



Syn. : Diméthylpentanonamide.

Fond à 66°.

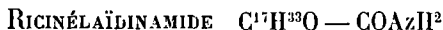


Syn. : Méthylheptanoneméthylamide.

Fond à 129°.



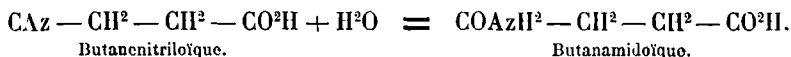
On le prépare avec l'huile de ricin et l'ammoniaque alcoolique, il fond à 66°.



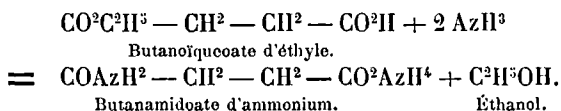
Fond à 91°-93°.

CORPS POSSÉDANT UNE FONCTION AMIDE ET UNE FONCTION ACIDE

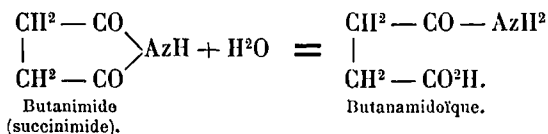
Préparations. — 1° *Au moyen des nitriles acides.* — On les obtient en hydratant les nitriles à fonction acide, au moyen de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique :



2° *Au moyen des éthers acides.* — On peut traiter par l'ammoniaque les éthers sels à fonction acide; on obtient alors le sel ammoniacal de l'acide amidé :



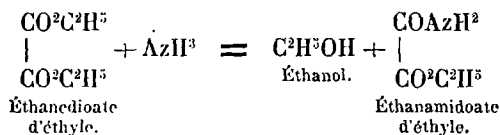
3° *Au moyen des imides.* — Les imides, chauffés avec l'eau de chaux ou de baryte en proportions moléculaires se transforment en acides amidés :



4° *Au moyen des diéthers.* — L'action de l'ammoniaque, en proportion ménagée, sur les diéthers des acides bibasiques

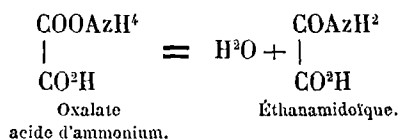
1. L'acide ricinoléique est un acide à fonction alcoolique et à fonction éthylénique; nous l'avons rangé ici parce que nous ne traitons pas la classe de corps à laquelle il appartient.

fournit l'éther amidé, que l'on peut saponifier facilement pour obtenir l'acide amidé :

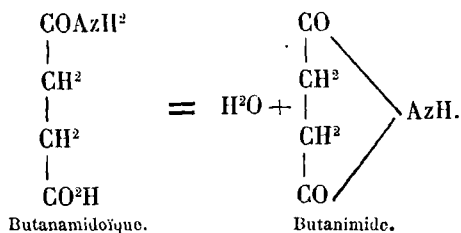


Si l'on remplace dans ces réactions l'ammoniaque par des amines primaires, on obtient des amides substitués à l'azote.

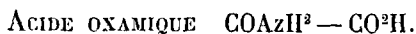
5° *Au moyen des sels ammoniacaux.* — On obtient encore les amides à fonction acide en chauffant avec précaution les sels ammoniacaux acides des acides bibasiques :



Quand les deux fonctions acides sont en position, 1.4 ou 1.3, l'amide formé perd une molécule d'eau et donne l'imide :



Propriétés. — Ces amides sont solides et possèdent une réaction acide; ils régénèrent facilement par hydratation les acides bibasiques correspondants.



Syn.: Éthanamidoïque.

On l'obtient en chauffant l'oxalate acide d'ammonium seul à 140°, ou l'oxalate d'éthyle avec l'ammoniaque. La liqueur, refroidie est filtrée, puis on l'acidifie avec l'acide chlorhydrique, l'acide oxamique se précipite. Il fond à 173° en se décomposant. Il est soluble dans 71 parties d'eau à 14° et presque insoluble

dans l'alcool absolu. Les éthers correspondants sont obtenus par l'action du gaz ammoniac sur l'éther oxalique; l'*éther méthylique* est en cristaux cubiques, l'*éther éthylique* en lamelles rhombiques fusibles à 114°-115°.

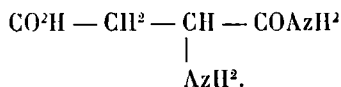


Syn.: Butanamidoïque.

On l'obtient en hydratant le succinamide au moyen de l'eau de baryte employée en quantité théorique.

Ce corps est cristallisé.

ASPARAGINE. — A l'acide succinamique se rattache une amine, l'asparagine :



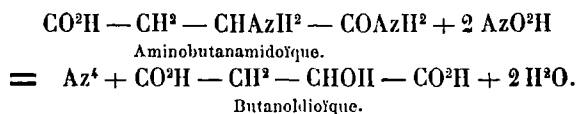
Aminobutanamidoïque.

Elle possède, comme l'indique sa formule, trois fonctions différentes: acide, amine, amide. Comme elle renferme un atome de carbone asymétrique, celui qui porte la fonction amine, elle peut exister sous trois formes, droite, gauche et racémique et, de fait, on connaît ces trois isomères.

Asparagine gauche. — Elle existe dans un grand nombre de plantes à l'état de dissolution dans le suc cellulaire.

On l'a rencontrée dans l'asperge (Vauquelin, Robiquet), les amandes douces (Portes), la betterave, la guimauve, la réglisse, la vesce et dans les germes de la plupart des papillonacées. On la prépare, soit au moyen de la guimauve, soit au moyen de la scorzonère. On fait bouillir la racine avec de l'eau, on dialyse le décocté et on évapore la solution jusqu'à cristallisation.

Elle forme de gros prismes rhombiques hémiedres à gauche. Elle n'a ni odeur ni saveur. L'ébullition avec les acides et les alcalis la dédouble en ammoniaque et acide aspartique; l'acide azoteux la transforme en acide malique :

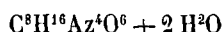


L'asparagine fermente en liqueur neutre en donnant de l'acide succinique.

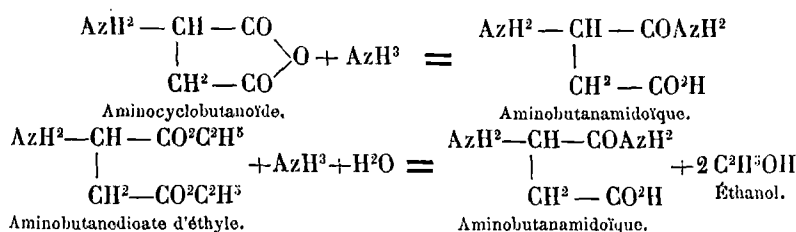
Asparagine droite. — On la trouve à côté de l'asparagine gauche dans les embryons de vesce. Elle est tout à fait comparable, au point de vue de ses réactions, à l'asparagine gauche, mais elle possède une saveur douce.

ASPARAGINE RACÉMIQUE

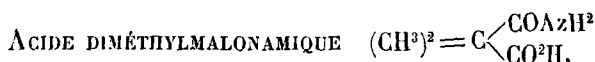
L'asparagine racémique cristallise avec deux molécules d'eau ; elle répond à la formule :



On l'obtient en traitant par l'ammoniaque à 100° l'anhydride aminosuccinique ou l'éther aspartique :

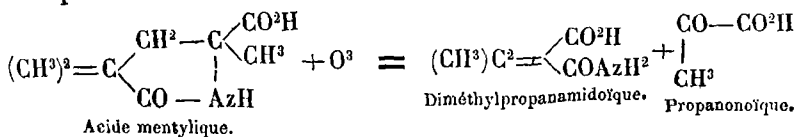


L'amide ainsi obtenu est racémique et dédoublable par simple cristallisation en asparagine droite et gauche. C'est là un fait très remarquable découvert par M. Piutti. L'asparagine racémique forme des tables tricliniques qui se décomposent sans fondre vers 213°-215°.



Syn. : Diméthylpropanamidoïque.

On l'obtient en oxydant l'acide mentylique en liqueur sulfurique :



Il fond à 84°-85° et perd de l'acide carbonique à 135°.



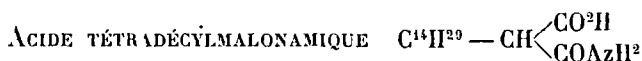
Syn. : Octanamidoïque.

On l'obtient en chauffant le subérate d'ammonium à 170°. Il fond au-dessus de 170°.

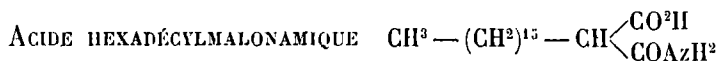


Syn. : Décanamidoïque.

On l'obtient en faisant réagir l'ammoniaque sur l'éther sébacique. Il est cristallisé et soluble dans l'eau bouillante.



On le prépare en chauffant l'acide α -cyanopalmitique avec de la potasse alcoolique ; il se décompose avant de fondre ; il est insoluble dans l'eau.



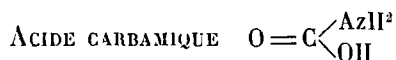
On le prépare au moyen de l'acide α -cyanostéarique. Il cristallise très bien dans un mélange d'alcool et de ligroïne. Il se décompose avant de fondre en donnant de la stéaramide et de l'acide carbonique.

Il faut ranger dans ce groupe l'acide carbamique, qui n'est réellement ni un acide à fonction amide, ni un acide à fonction amine, car pour supporter ces deux fonctions, il ne possède qu'un seul atome de carbone.

Cependant, on doit plutôt le ranger dans les acides amides. En effet, si l'on met en présence d'ammoniaque un corps possédant une fonction chlorure d'acide et une fonction dérivé halogéné, c'est la fonction chlorure d'acide qui réagira d'abord et l'on obtiendra un amide chloré.

Si l'on suppose que le chlorure de carbonyle est à la fois chlorure d'acide et dérivé halogéné, la première fonction qui réagira sera la fonction chlorure d'acide et l'on obtiendra un

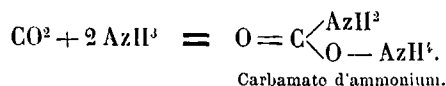
amide chloré. Or, le dérivé halogéné ainsi formé réagit à froid sur les alcools, donne avec les bases des sels et se comporte de nouveau comme un chlorure d'acide. On aura donc, au point de vue chimique, une meilleure idée de sa façon d'être en considérant le chlorure de carbonyle comme un corps deux fois chlorure d'acide ou, ce qui revient au même, en considérant l'acide carbonique comme un acide bibasique.



Syn. : Aminométhanoïque ou amidométhanoïque.

Cet acide n'est pas connu à l'état de liberté mais on a préparé ses sels et ses éthers. On le trouve à l'état de combinaison dans le sérum sanguin des chiens.

On obtient son sel ammoniacal en faisant réagir à sec le gaz ammoniac sur l'anhydride carbonique :



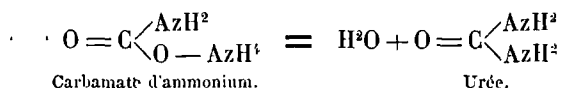
Si l'on opère en présence de l'eau on obtient du carbonate d'ammoniaque ; mais il se forme encore une certaine quantité de carbamate d'ammonium. C'est à cette genèse constante qu'on doit de le trouver dans le carbonate d'ammonium solide du commerce.

Il ne fond pas sans décomposition, et vers 59-60° il se scinde en deux molécules d'ammoniaque et une molécule d'acide carbonique.

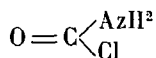
Les acides ou les bases le décomposent en solution aqueuse, les premiers à froid, les secondes plus lentement à froid et rapidement à chaud.

Il est facile de le distinguer et de le séparer des carbonates ; en effet, le carbamate d'ammonium ne précipite pas la chaux, la baryte ni la strontiane.

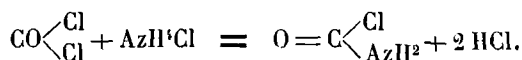
Chauffé à sec, en tube scellé à 130°-140°, il perd de l'eau et donne naissance au diamide carbonique (urée) :



On obtient le chlorure d'acide correspondant :

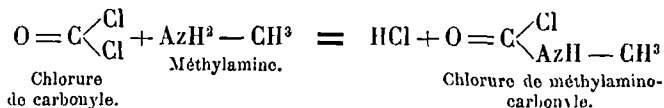


en faisant réagir le chlorure de carbonyle sur le chlorure d'ammonium chauffé. La réaction est due à ce fait que le chlorure d'ammonium se dissocie en acide chlorhydrique et en ammoniacque. Le chlorure de carbonyle réagit alors sur l'ammoniacque :

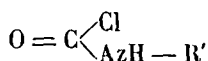


Il bout à 61°-62° et fond à 50°.

Le chlorure de carbonyle réagit sur les amines primaires ou secondaires pour donner des dérivés de même constitution dont un ou deux atomes d'hydrogène sont remplacés par un reste de carbure :



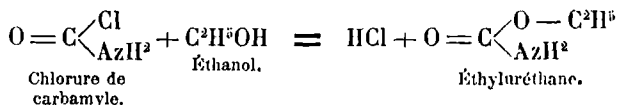
Ces chlorures :



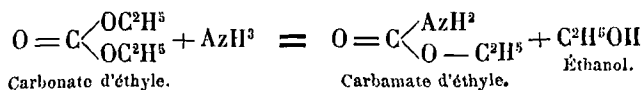
réagissent sur les alcools pour donner des uréthanes et des éthers allophaniques (*Voy. ce mot*).

URÉTHANES. — Les uréthanes ou éthers de l'acide carbamique s'obtiennent :

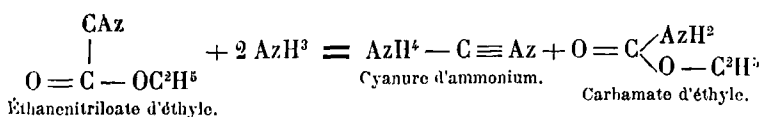
1° *Par l'action des alcools sur le chlorure de carbamyle :*



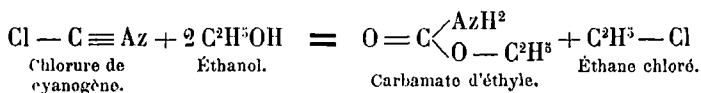
2° *En faisant réagir l'ammoniacque sur le carbonate d'éthyle :*



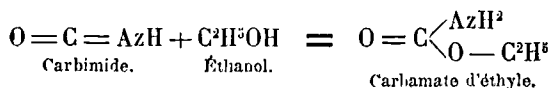
3° En faisant réagir l'ammoniaque sur les éthers de l'acide cyano-formique :



4° En laissant en contact prolongé le chlorure de cyanogène et les alcools :

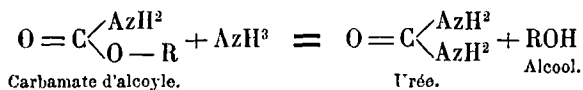


5° En faisant réagir l'acide isocyanique sur les alcools :



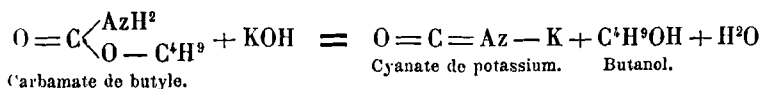
Cette dernière réaction est souvent utilisée pour caractériser soit un hydroxyle alcoolique soit un hydroxyle phénolique; s'il y a réaction et formation d'un uréthane, on en conclut la présence d'une de ces deux fonctions. On utilise généralement l'isocyanate de phényle $\text{O}=\text{C}=\text{Az}-\text{C}^6\text{H}^5$ qui se comporte de même.

Propriétés. — Les *uréthanes* sont cristallisés, volatils, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Chauffés avec de l'ammoniaque en tube scellé, ils donnent naissance à de l'urée et à une molécule d'alcool :



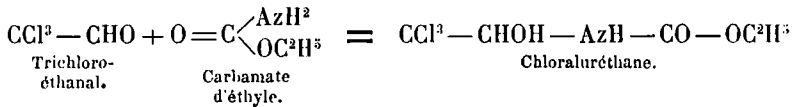
L'anhydride phosphorique les déshydrate en donnant des éthers cyaniques.

L'ébullition avec les alcalis les dédouble en cyanate et en alcool :



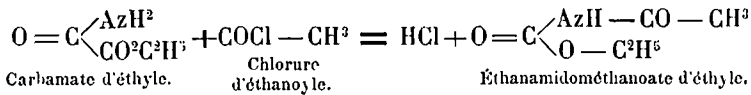
Les uréthanes réagissent sur les aldéhydes pour donner des produits de condensation stables.

Ainsi, le chloral donne avec l'uréthane le *chloraluréthane* fusible à 103° :

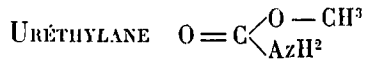
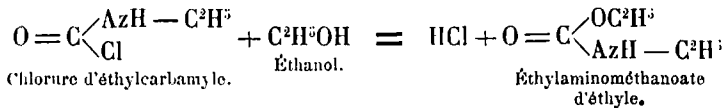


On a désigné ce corps sous le nom de *somnal*.

Les uréthanes réagissent sur les chlorures d'acides pour donner les amides correspondants :

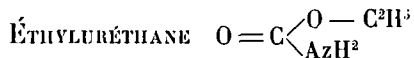


En partant d'un chlorure de carbamyle substitué à l'azote et en le faisant réagir sur les alcools, on obtient des uréthanes substitués :



Syn. : Méthyluréthane, carbamate de méthyle, méthoxyméthanamide.

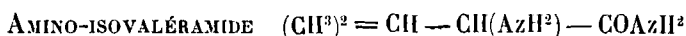
On le prépare en combinant le chlorure de cyanogène et l'alcool méthylique ou mieux le chlorure de carbamyle et le méthanol; ce corps fond à 52° et bout à 177°; il est soluble dans moins de la moitié de son poids d'eau à la température ordinaire.



Syn. : Uréthane, carbamate d'éthyle, éthoxyméthanamide, aminométhanoate d'éthyle.

On l'obtient par toutes les méthodes générales que nous avons indiquées. Ce corps fond à 49°-50° et bout à 184°. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme.

L'ammoniaque à 180° le transforme en urée.



Syn. : Aminométhylbutanamide.



Syn. : Amino-octanamide.

Ce corps est cristallisé; il est très basique et attire l'acide carbonique de l'air.

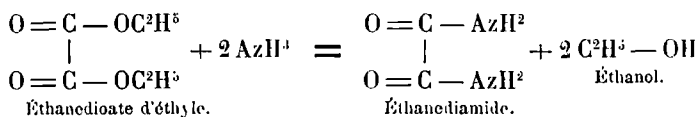
CORPS RENFERMANT DEUX FONCTIONS AMIDE

Syn. : Diamides.

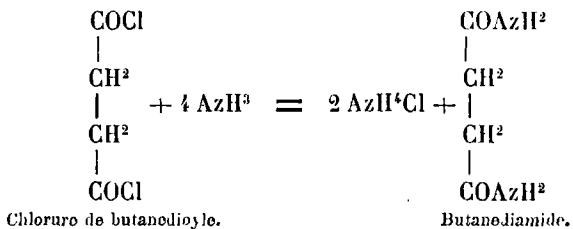
Nous avons vu que les sels ammoniacaux des acides monobasiques se transforment en amides sous l'influence de la chaleur; on conçoit facilement que les sels ammoniacaux des acides bibasiques puissent dans les mêmes conditions donner naissance à des corps deux fois amide.

Préparations. — On les obtient :

1° *En traitant les diéthers-sels par l'ammoniaque en excès :*

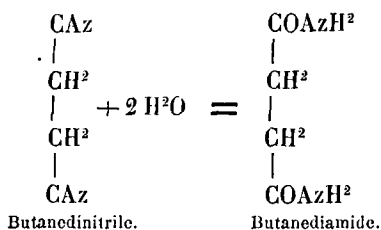


2° *En traitant par le gaz ammoniac les chlorures d'acides bivalents dissous dans le benzène :*

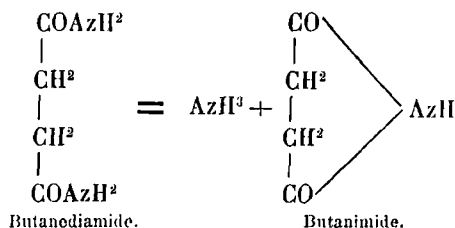


En remplaçant dans ces deux opérations l'ammoniaque par des amines primaires ou secondaires, on obtient des diamides substitués à l'azote.

3° En hydratant les dinitriles à froid, soit par l'acide chlorhydrique en solution aqueuse concentrée, soit par l'acide sulfurique :

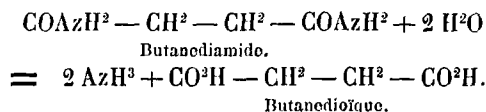


Propriétés. — Les diamides sont des corps solides qui perdent le plus souvent, sous l'action de la chaleur, une molécule d'ammoniaque, pour donner un imide :

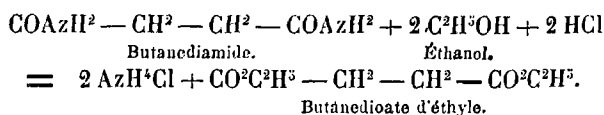


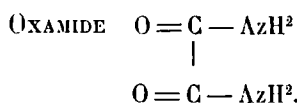
Les diamides 1.2 et 4.3 ne donnent pas d'imides; seuls, les diamides 1.4 et 4.5 leur donnent naissance avec facilité.

Hydratés par une ébullition prolongée avec la potasse alcoolique, ces diamides régénèrent l'acide bibasique correspondant :



Lorsqu'on les traite, à chaud, en solution alcoolique, par un courant de gaz chlorhydrique, on obtient les éthers correspondants :

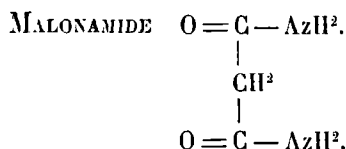
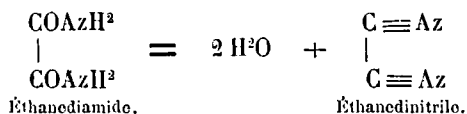




Syn. : Éthanediamide, amide oxalique.

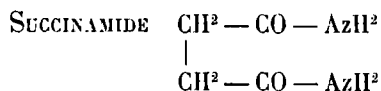
On l'obtient en chauffant l'oxalate d'ammonium, ou encore en traitant l'éthanedioate d'éthyle par l'ammoniaque en excès. C'est une poudre cristalline, qui exige 10 000 parties d'eau froide pour se dissoudre.

Déshydraté par l'anhydride phosphorique, il donne naissance au cyanogène (éthanedinitrile) :



Syn. : Propanediamide, malonylamide, amide malonique.

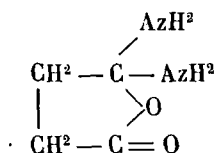
On le prépare en faisant réagir l'ammoniaque sur l'éther malonique. Il fond à 170°, est soluble dans 12 parties d'eau et se dissout dans l'alcool absolu.



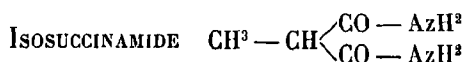
Syn. : Butanediamide, amide succinique.

Il existe sous deux formes, comme l'a démontré M. Auger. L'une d'elles, découverte par Fehling, s'obtient par l'action de l'ammoniaque, à la température ordinaire, sur le succinate d'éthyle; elle fond à 242° et se dissout dans 220 parties d'eau froide. Elle répond à la formule que nous avons inscrite plus haut. L'autre, qui se forme en même temps que son isomère par

l'action du chlorure de succinyle sur l'ammoniaque, répond à la formule :

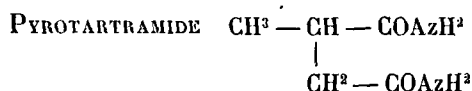


C'est en somme la lactone d'un acide alcool diaminé. Ce corps fond à 90°, est soluble en toutes proportions dans l'eau, et à peu près insoluble dans l'alcool absolu.



Syn. : Méthylmalonamide, méthylpropanediamide.

Il fond à 206°.



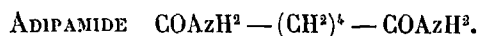
Syn. : Amide pyrotartrique, méthylbutanediamide.

Fond à 175°.



Syn. : Pentanediamide.

Fond à 176° en perdant de l'ammoniaque.



Syn. : Hexanediamide.

Fond à 220°.

Le *sébamide* $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{Az}^2\text{O}^2$ fond à 208°; il est presque insoluble dans l'eau froide.

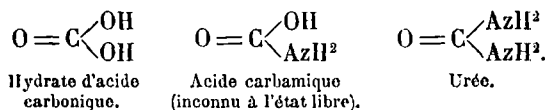
Le premier terme de cette série, c'est-à-dire le diamide carbonique, ne s'écarte pas des réactions que nous venons de donner; mais, au point de vue physiologique, il présente un grand intérêt; il a donné lieu à de remarquables travaux

(Baeyer, E. Grimaux, Franchimont, Fischer), et nous allons l'étudier avec ses dérivés dans un chapitre spécial.

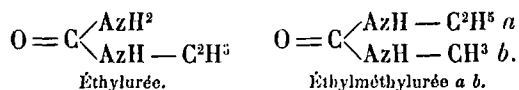
URÉES

On désigne sous le nom d'urée le diamide de l'acide carbonique. L'acide carbonique, en tant qu'acide bibasique, peut donner un monamide à fonction acide puis un diamide.

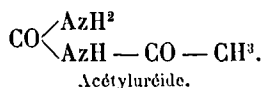
Le monamide est l'acide carbamique, le diamide est l'urée :



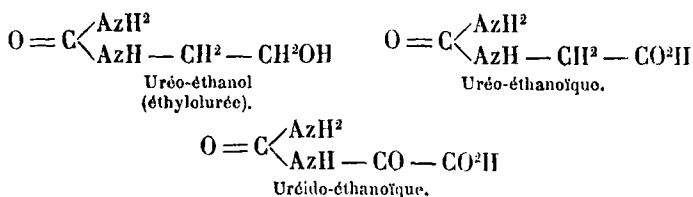
L'urée est le pivot d'un très grand nombre de combinaisons. On conçoit en effet que l'on puisse, dans l'urée, remplacer les atomes d'hydrogène fixés à l'azote par des restes de carbures saturés ou non; on obtient alors des urées substituées désignées par M. Franchimont sous le nom d'*uréines* :



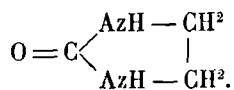
On peut également remplacer ces résidus alcooliques par des restes de molécules acides; on a alors des *uréides* :



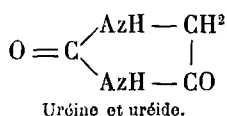
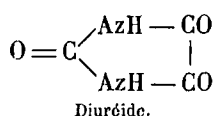
Ces résidus alcooliques ou acides peuvent, du reste, avoir d'autres fonctions dans la chaîne latérale, par exemple une fonction alcool, et l'on a ainsi des urées alcooliques (*uréols* de Franchimont), ou une fonction acide, et on a alors des acides uréiques :



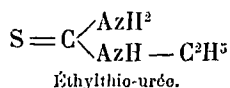
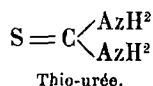
Mais ce n'est pas tout; une même chaîne alcoolique peut unir les deux atomes d'azote, on obtient ainsi une uréine à chaîne fermée :



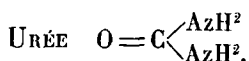
Cette même fermeture de chaîne peut se faire dans les uréides et l'on a un uréide à chaîne fermée :



On peut remplacer dans les urées l'atome d'oxygène par du soufre, on obtient alors des urées, des uréines, des uréides sulfurés :



Toutes les urées et tous les uréides possèdent un caractère commun; ils se dédoublent par hydratation en acide carbonique et en ammoniacque. L'ammoniacque est substituée si l'on a affaire à une uréine.



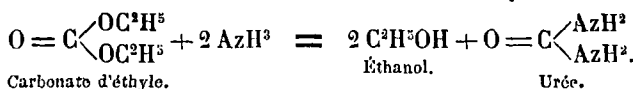
Syn. : Diamide carbonique, carbamide.

On la trouve dans l'urine de tous les carnivores; l'urine de l'homme en renferme de 2 à 3 p. 100. L'homme en élimine 25 à 30 grammes par vingt-quatre heures.

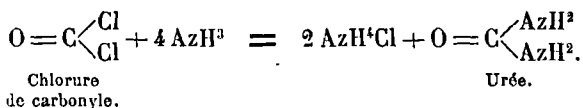
Les excréments d'oiseaux de proie renferment de l'urée; au contraire, ceux des oiseaux qui ne se nourrissent que de végétaux n'en renferment pas. On l'a trouvée dans divers organes des plagiostomes, dans le sang du requin, dans la plupart des sécrétions organiques, salive, chyle, lymph, lait; on l'a encore rencontrée dans la rate.

L'urée s'obtient synthétiquement par tous les procédés de formation des amides :

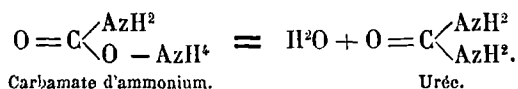
1° *Au moyen de l'éther carbonique et de l'ammoniaque :*



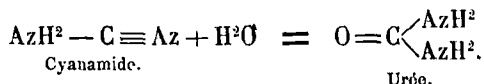
2° *Au moyen du chlorure de carbonyle et de l'ammoniaque :*



3° *En déshydratant le carbamate d'ammonium, ce qui se fait en le chauffant à 130°-140° en tube scellé :*

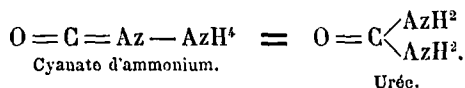


4° *En hydratant le cyanamide :*

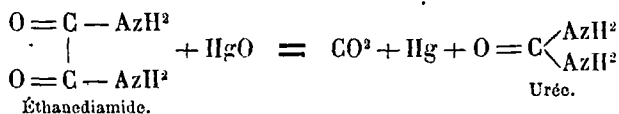


Elle s'obtient de plus par quelques procédés spéciaux.

5° *Au moyen du cyanate d'ammonium (Wöhler).* — Le cyanate d'ammonium en solution aqueuse subit spontanément une transposition moléculaire qui donne naissance à l'urée :



6° *Par oxydation de l'oxamide.* — L'oxamide, chauffé avec l'oxyde mercurique, fournit de l'acide carbonique et de l'urée :



L'oxyde mercurique oxyde l'un des groupes CO, le transforme en acide carbonique et l'amidogène sature la valence libre du reste de la molécule.

7° *Par dédoublement des uréides.* — La plupart des uréides ou des corps qui s'y rattachent se dédoublent avec facilité pour

donner, par hydratation, de l'urée; tels sont la créatine et l'acide urique; la saponification partielle de la guanidine en fournit également.

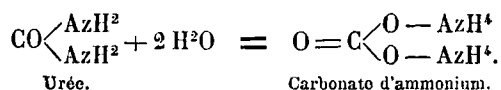
PRÉPARATIONS. — On prépare l'urée en la retirant des urines ou mieux, synthétiquement.

Au moyen des urines. — On évapore l'urine jusqu'à réduction au sixième de son volume, on laisse refroidir et l'on ajoute de l'acide azotique, l'azotate d'urée, peu soluble, ne tarde pas à cristalliser. On le décolore au moyen du noir animal, on met finalement l'urée en liberté par le carbonate de baryum, on évapore à sec et on reprend par l'alcool bouillant.

On peut, au lieu de décolorer par le noir animal, employer le permanganate de potassium, qui oxyde les matières colorantes accessoires sans détruire l'urée.

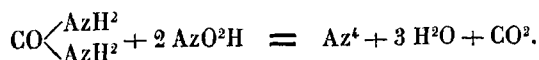
Au moyen du cyanate d'ammonium. — On dessèche deux parties de ferrocyanure de potassium et on les mélange avec une partie de bioxyde de manganèse bien sec. On fond le tout avec précaution, on épuise par l'eau et on ajoute à la solution, pour 280 grammes de ferrocyanure employé, 205 grammes de sulfate d'ammonium; on fait bouillir, on concentre, on sépare le dépôt de sulfate de potassium, on évapore à sec et on reprend finalement par l'alcool bouillant qui dissout seulement l'urée.

PROPRIÉTÉS. — L'urée est incolore et fond à 132°. Elle possède une saveur fraîche. Elle est soluble dans son poids d'eau à 15° et dans une partie d'alcool bouillant; elle est très peu soluble dans l'éther. Elle possède toutes les propriétés des amides. Les agents d'hydratation, et même l'eau seule à 140° la transforment en carbonate d'ammonium :

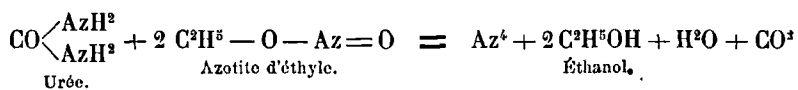


Cette hydratation est réalisée à froid par certains ferments, tel est le *micrococcus ureæ*.

L'acide azoteux réagit à froid sur l'urée en donnant de l'acide carbonique, de l'azote et de l'eau :

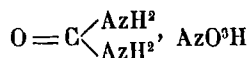


Les éthers azoteux donnent naissance à une réaction de tout point comparable :

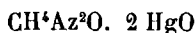


Aussi, pour détruire les éthers nitreux qui peuvent se produire pendant la préparation des éthers nitriques, ajoute-t-on une certaine quantité d'urée.

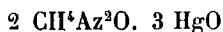
L'urée se combine avec les acides en donnant des sels bien cristallisés, en particulier le nitrate qui est peu soluble. Il n'entre en combinaison qu'une seule molécule d'acide pour les deux fonctions amide; le nitrate répond à la formule :



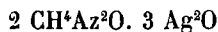
Comme les amides, l'urée donne avec certains oxydes et certains sels des combinaisons doubles. Ainsi, en versant une solution alcaline d'urée dans le nitrate mercurique, on obtient un précipité de composition :



Si l'on remplace le nitrate par le bichlorure, la combinaison a pour formule :



L'oxyde d'argent donne avec l'urée un corps de formule :

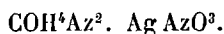


L'urée se combine avec les sels, par exemple avec le chlorure d'ammonium, avec le chlorure de sodium. Cette dernière combinaison est particulièrement intéressante en ce sens qu'elle se produit par évaporation de l'urine; elle répond à la formule :



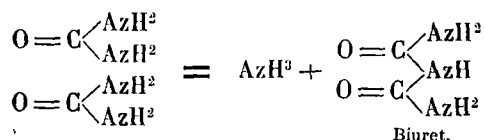
Elle se présente sous forme de prismes rhombiques, déliquescents, fondant entre 60° et 70°.

L'urée se combine au nitrate d'argent lorsqu'on évapore à froid les solutions des deux composants; le composé qui se forme répond à la formule :



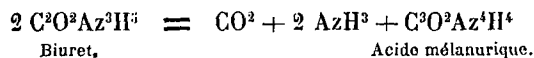
Action de la chaleur. — L'action de la chaleur sur l'urée est très complexe et très intéressante; les produits auxquels elle donne naissance peuvent, en effet, posséder un nombre d'atomes de carbone égal ou supérieur à celui de l'urée.

Lorsqu'on chauffe l'urée, elle fond, puis perd de l'ammoniaque; il se forme alors du *biuret* :

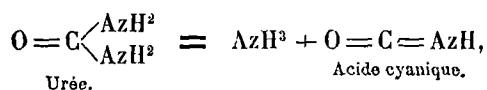


Le biuret est facilement caractérisable. Il donne, en effet, avec le sulfate de cuivre en présence d'alcali une coloration pourpre.

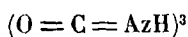
Ce biuret, à son tour, perd de l'acide carbonique et de l'ammoniaque et donne naissance à l'acide mélanurique :



Mais ce n'est pas là la réaction principale. En effet, le produit principal de la réaction est l'acide *cyanurique*, et voici comment il prend naissance : l'urée perd une molécule d'ammoniaque et donne l'acide isocyanique (carbimide) :

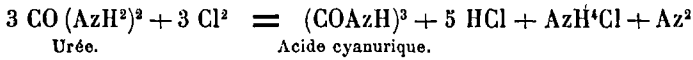


Un atome d'hydrogène d'un groupement AzH^2 s'élimine avec le groupement AzH^2 voisin, et l'on a ainsi un imide, le *carbimide* ou *acide isocyanique*. Celui-ci donne naissance, par simple condensation, à un trimère :

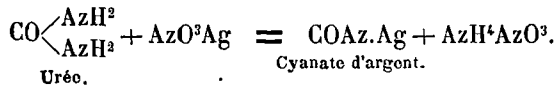


l'acide cyanurique.

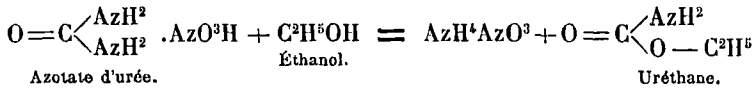
Action du chlore. — Si l'on fait agir à sec le chlore sur l'urée, il se forme presque exclusivement de l'acide cyanurique :



Action du nitrate d'argent. — Le nitrate d'argent accomplit ce même dédoublement; en solution aqueuse à l'ébullition, il se forme du cyanate d'argent et du nitrate d'ammonium :



Action des alcools. — Les alcools, chauffés en tube scellé soit avec l'urée, ou mieux, avec l'azotate d'urée, donnent des dérivés de l'acide carbamique, des uréthanes :



Comment on isole l'urée d'un mélange. — Pour isoler l'urée d'un mélange organique, on évapore à sec la solution et on reprend à l'ébullition par l'alcool absolu qui dissout l'urée en grande proportion. On peut, si l'on supposait que l'alcool ait dissous d'autres substances, reprendre par l'eau le résidu de l'évaporation alcoolique et faire le nitrate ou l'oxalate d'urée qui cristallisent très bien.

Réaction colorée de l'urée. — Si l'on ajoute un cristal d'urée à une goutte d'une solution étendue de furfurol, et qu'on additionne la solution d'une goutte d'acide chlorhydrique (D. 1,10 on obtient une coloration violette qui, au bout de quelques minutes devient violet pourpre.

DOSAGES DE L'URÉE. — 1° *Procédé Bunsen.* — On chauffe la solution aqueuse renfermant de l'urée avec du chlorure de baryum ammoniacal à 220°-240°. L'urée, dans ces conditions, est dédoublée en ammoniacque et acide carbonique. Celui-ci donne avec le sel de baryum un précipité que l'on lave, recueille, sèche et pèse.

Il est bon de dire que dans cette méthode, lorsqu'on opère avec l'urine les résultats trouvés sont trop forts; en effet, tous

les uréides (créatinine, allantoïne, acide urique, etc.) sont dédoublés dans ces conditions avec formation d'acide carbonique. On a donné un certain nombre de modifications de ce procédé qui permettent de doser en même temps l'ammoniaque formée.

2° Procédé Liebig. — Si l'on verse dans une solution d'urée une solution étendue de nitrate mercurique, on obtient un précipité qui renferme pour une molécule d'urée deux atomes de mercure. Tant qu'il reste de l'urée dans la liqueur, la soude produit un précipité blanc (combinaison d'urée et d'oxyde de mercure), mais dès qu'elle a été précipitée complètement, on obtient de l'oxyde jaune de mercure. Le procédé est applicable à l'urine, mais il faut, au préalable, se débarrasser des phosphates et des sulfates, ce que l'on fait par addition convenable d'eau de baryte et neutralisation ultérieure de la liqueur filtrée.

Au point de vue physiologique, on emploie surtout les méthodes basées sur le dédoublement de l'urée en azote et acide carbonique sous l'influence des oxydants :



On absorbe l'acide carbonique, on mesure le volume d'azote obtenu et on en déduit le poids de l'urée contenu dans la prise d'essai du liquide à analyser.

On a d'abord utilisé l'hypochlorite de sodium qui exigeait l'emploi de la chaleur; aujourd'hui, on se sert presque exclusivement de l'hypobromite de sodium (Yvon).

On fait une liqueur renfermant de l'hypobromite de sodium et un excès de soude. Cette solution détruit l'urée à froid et ne laisse dégager que l'azote; celui-ci est recueilli et mesuré. On en connaît ainsi le poids, d'où l'on conclut au poids de l'urée.

Cette méthode est très rapide, le dégagement de l'azote est presque instantané, ce qui fait que les uréides qui accompagnent l'urée dans l'urine sont peu ou pas touchés. En revanche, on n'obtient pas la quantité théorique d'azote, à moins que la liqueur ne renferme du glucose ou un sucre analogue

(Méhu). On est donc obligé d'employer un terme correctif ou de faire une addition de glucose. On ne connaît pas le rôle du sucre dans la réaction.

On a encore proposé de doser l'urée en la décomposant par le nitrite de sodium en liqueur sulfurique, et en recueillant le gaz carbonique dans de l'eau de chaux titrée. L'abaissement du titre de la liqueur calcique indique la quantité d'acide carbonique formée et par suite celle de l'urée.

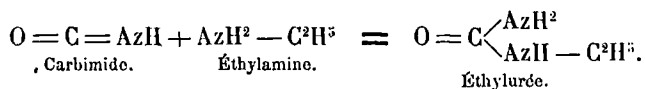
Uréines.

Urées renfermant un ou plusieurs restes de carbures, saturés ou non.

On conçoit facilement qu'on puisse remplacer successivement tous les atomes d'hydrogène fixés à l'azote par des restes de carbures. On aura ainsi des urées monosubstituées, bisubstituées, trisubstituées, tétrasubstituées.

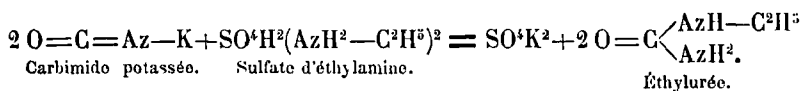
URÉES MONOSUBSTITUÉES

Préparations. — *Au moyen de l'acide cyanique et des amines.* — On les obtient en faisant réagir sur l'acide isocyanique les amines primaires :



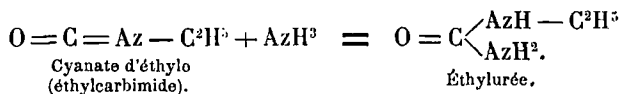
Un atome d'hydrogène de la fonction amine passe sur l'atome d'azote de l'acide isocyanique, en même temps que le reste d'amine univalent s'unit au carbone ayant une valence libre.

Pour réaliser cette opération, on chauffe le plus souvent le sulfate de la base avec le cyanate de potassium, il se forme du sulfate de potassium et l'urée cherchée :

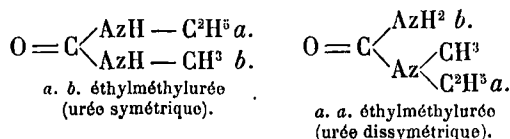


Au moyen des éthers cyaniques et de l'ammoniaque. — On peut encore faire réagir l'ammoniaque sur les éthers cya-

niques; ainsi, le cyanate d'éthyle et l'ammoniaque donnent l'éthylurée.

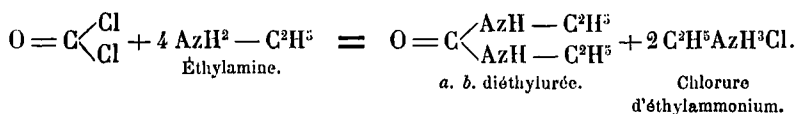


URÉES BISUBSTITUÉES. — On peut les diviser en urées symétriques et urées dissymétriques, les premières sont désignées par les lettres *a. b.*, les secondes par les lettres *a. a.*

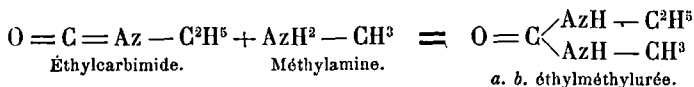


URÉES DISUBSTITUÉES SYMÉTRIQUES

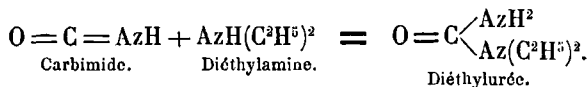
Préparations. — *Au moyen de chlorure de carbonyle et des amines.* — On les obtient en faisant réagir à froid le chlorure de carbonyle sur les amines primaires :



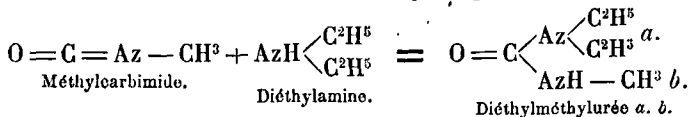
Au moyen des éthers cyaniques et des amines primaires. — En faisant réagir sur un éther cyanique, une amine primaire :



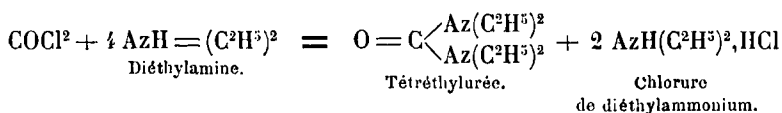
URÉES DISUBSTITUÉES DISSYMMÉTRIQUES. — On les obtient par l'action des amines secondaires sur l'acide cyanique :



URÉES TRISUBSTITUÉES. — On les prépare par l'action des amines secondaires sur les éthers cyaniques :



URÉES TÉTRASUBSTITUÉES. — Elles se forment dans l'action du chlorure de carbonyle sur les amines secondaires :

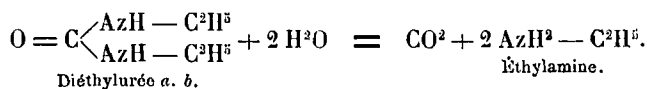
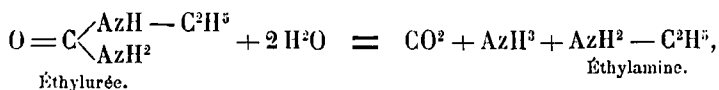


Les amines phénoliques se comportent comme les amines grasses et donnent des urées de tous points comparables.

Propriétés. — Les urées, à l'exception des urées tétrasubstituées, sont solides. Leur solubilité dans l'eau diminue à mesure que croît leur teneur en carbone.

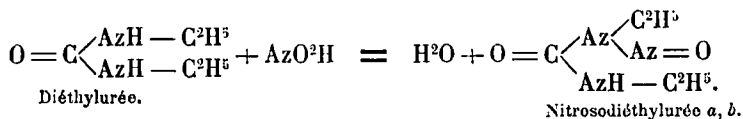
Les urées di, tri, et tétrasubstituées sont volatiles sans décomposition, les autres se décomposent par la chaleur.

Chauffées avec les alcalis en solution aqueuse, elles se dédoublent en acide carbonique et en amines et ammoniacque, si si l'on a affaire à une urée monosubstituée ou disubstituée dissymétrique, ou en deux molécules d'amines dans tous les autres cas :

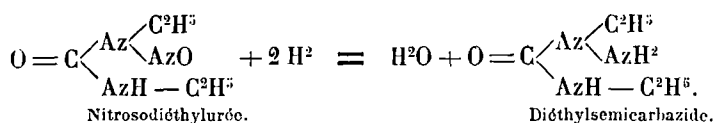


Les urées mono et disubstituées donnent des sels avec l'acide azotique; les urées tri et tétrasubstituées ne jouissent pas de cette propriété. C'est encore là une preuve de la bibasicité de l'acide carbonique, car l'on sait qu'à mesure qu'on introduit des radicaux alcooliques dans l'ammoniacque, celle-ci devient de plus en plus basique, or, ici c'est le contraire qui se produit, il n'y a donc pas de fonction amine dans l'urée.

Les urées disubstituées symétriques donnent avec l'acide azoteux des dérivés nitrosés :



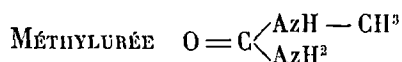
Les urées monosubstituées se comportent de même. Ces dérivés nitrosés se réduisent facilement au moyen de la poudre de zinc et de l'acide acétique et donnent ainsi naissance à des urées hydraziniques :



On les a désignées sous le nom de *semicarbazides*.

L'acide nitrique agit le plus souvent en donnant des dérivés nitrés.

Urées monosubstituées.

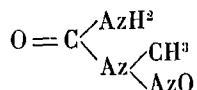


Syn. : Méthylurée, méthylurine.

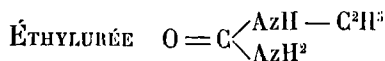
On l'obtient par action de l'ammoniaque sur le cyanate de méthyle (Wurtz).

La caféine se décompose sous l'influence du chlorate de potassium et de l'acide chlorhydrique en méthylurée et diméthylalloxane.

La méthylurée fond à 102°; elle est très soluble dans l'eau et l'alcool. Le dérivé nitrosé :

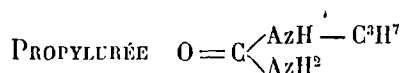


fond à 123°-124°.

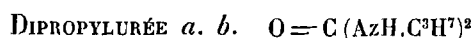


Syn. : Uramino-éthane éthylurine.

Obtenue par les méthodes ordinaires, elle fond à 92°.

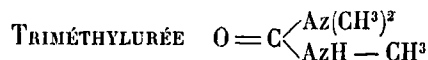


Fond à 107°.



Fond à 105° et bout à 255°.

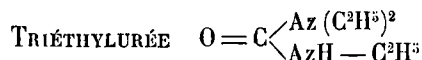
Urées trisubstituées.



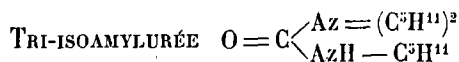
Fond à 75° et bout à 232°.

L'acide nitrique la dédouble en acide carbonique, méthylamine,

et nitrodiméthylamine $\text{AzO}^2 - \text{Az} \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array}$

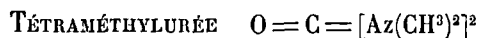


On n'a pas pu l'obtenir avec la triéthylamine et l'acide cyanique, ce qui n'a rien d'étonnant, la migration d'un groupe ment éthyle n'étant pas comparable à celle d'un atome d'hydrogène. Elle fond à 63° et bout à 235°. Elle ne se combine pas aux acides et ne donne pas de sel double avec le chlorure de platine ou le chlorure d'or.

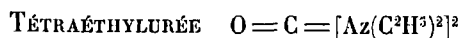


Liquide, bout à 260°.

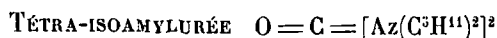
Urées tétrasubstituées.



Liquide, bout à 177°,5.



Liquide, bout à 210°-215°. Elle possède une odeur de menthe, est insoluble dans l'eau mais se dissout encore dans les acides sans donner néanmoins de sels isolables.



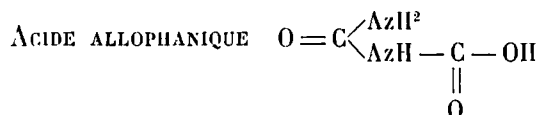
Liquide bouillant à 240°-241°, insoluble dans l'eau.

URÉES POSSÉDANT DES FONCTIONS DANS LES RÉSIDUS SOUDÉS A L'AZOTE

Les chaînes grasses soudées sur les atomes d'azote peuvent porter des fonctions diverses : alcool, aldéhyde, acide, amine, etc., en un mot toutes les fonctions de la série grasse. On ne connaît qu'un petit nombre de corps appartenant à ces divers groupes. M. Franchimont a désigné sous le nom d'*uréols* les urées possédant une fonction alcoolique dans la chaîne grasse.

Nous ne jetterons qu'un rapide coup d'œil sur les urées possédant une fonction acide.

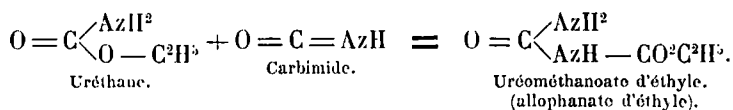
Urées à fonction acide.



Syn. : Uréinométhanoïque.

On ne connaît pas cet acide à l'état de liberté, mais ses éthers, désignés sous le nom d'éthers allophaniques, et son amide, le biuret, sont parfaitement étudiés.

ÉTHIERS ALLOPHANQUES. — On les obtient en faisant réagir l'acide isocyanique sur les uréthanes :



C'est à une réaction de cet ordre qu'il faut attribuer la formation d'éthers allophaniques par l'action de l'acide isocyanique sur l'alcool.

Les éthers allophaniques sont solides et se subliment en se décomposant en partie. A la distillation, ils fournissent de l'alcool et de l'acide cyanurique ($\text{O} = \text{C} = \text{AzH}$)³.

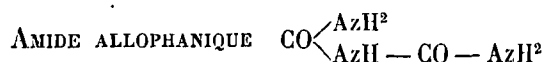
Saponifiés, ils donnent des alcools, de l'acide carbonique et de l'urée.



On obtient cet éther par l'action de l'acide cyanique ou du chlorure de carbamyle sur le méthanol. Il fond à 208° en se décomposant.

L'éther éthylique fond à 190°-191°.

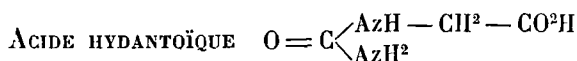
L'éther propylique fond à 150°-160°



Syn. : Biuret, uramidométhamide.

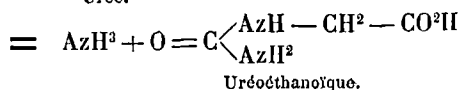
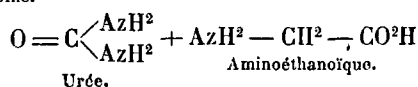
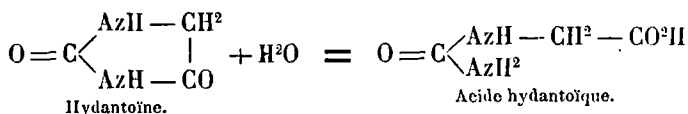
On le prépare, soit en chauffant l'urée à 190°, soit en traitant à 100°, en vase clos, les éthers allophaniques par l'ammoniaque.

Le biuret fond en se décomposant. Il est soluble dans environ 65 fois son poids d'eau à la température ordinaire. Traité en solution aqueuse par quelques gouttes de sulfate de cuivre puis par la soude caustique, il donne une coloration rouge pelure d'oignon, qui passe au rouge violet par addition d'une plus grande quantité de sulfate de cuivre.



Syn. : Uraminoéthanoïque, uréinoéthanoïque.

On l'obtient en chauffant l'hydantoïne avec de l'eau de baryte (Baeyer) ou en chauffant le glyocolle à 120°-125° avec de l'urée :

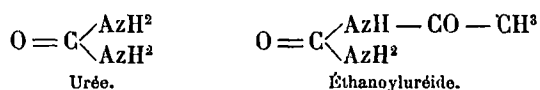


URÉIDES

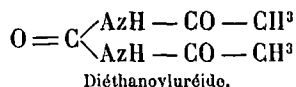
On désigne sous le nom d'uréides les amides de l'urée.

Jusqu'ici, nous avons considéré l'urée comme une diamide, mais cette diamide, ne possédant qu'un seul atome d'oxygène électro-négatif pour ses deux groupes amidogène, est forcément plus basique que les amides eux-mêmes, et nous allons voir qu'elle se rapproche jusqu'à un certain point des amines lorsqu'on la fait réagir sur les acides ou sur leurs dérivés.

Si l'on remplace dans l'urée un atome d'hydrogène par un reste de molécule acide, on obtient un uréide :

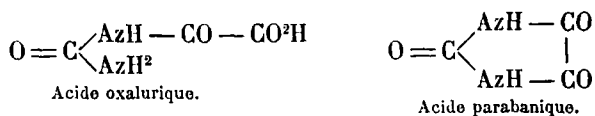


On peut effectuer ce remplacement une seconde fois et préparer un diuréide :

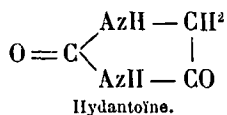


En réalité, on obtient ainsi un diamide secondaire; on ne connaît pas, dans ce groupe, d'amide tertiaire.

Les acides bibasiques peuvent donner, soit un uréide à fonction acide, soit un diuréide. Ainsi, l'acide oxalique (éthanedioïque) donne l'acide oxalurique et l'acide parabanique :



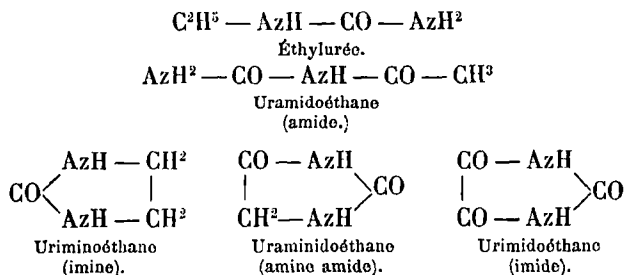
Enfin, les acides à fonction alcool peuvent donner naissance à un corps à la fois uréine et uréide, telle est le glycolyluréide :



M. Maquenne a proposé une nomenclature pour les uréines

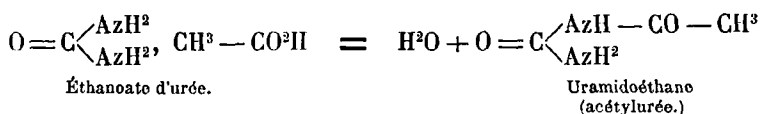
et les uréides, qui consiste à rapporter le tout à l'urée considérée comme amine et, suivant qu'elle est unie à un reste de carbone ou d'acide, à nommer les corps ainsi formés comme des amines ou des amides.

Quelques exemples suffiront à faire comprendre cette nomenclature :

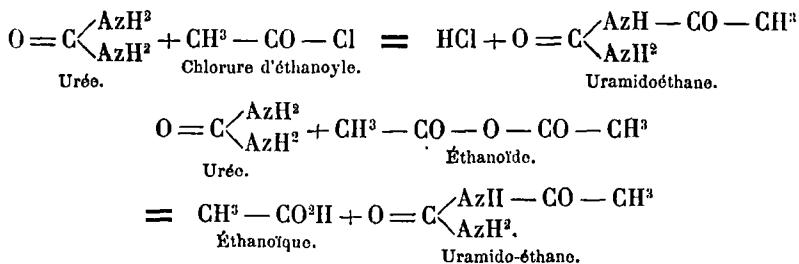


Préparations. — Les uréides s'obtiennent par la plupart des méthodes qui ont servi à préparer les amides.

1° *Par la déshydratation d'un sel d'urée.* — Si l'on chauffe avec précaution un sel d'urée à acide organique, il s'élimine une molécule d'eau et l'on obtient un uréide :

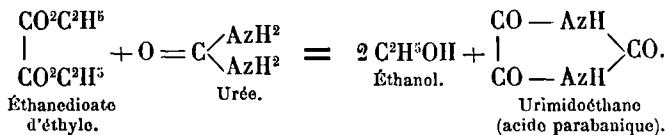


2° *Par l'action d'un chlorure ou d'un anhydride d'acide sur les urées.* — Les chlorures ou les anhydrides d'acides réagissent sur les urées, à froid ou à température peu élevée, pour donner des uréides :

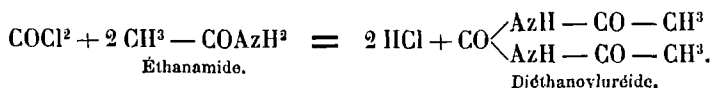


3° *Au moyen des éthers sels.* — Les éthers sels réagissent sur l'urée pour donner naissance à des uréides :

De même que l'éther oxalique donne avec l'ammoniaque de l'oxamide, de même, avec l'urée, il forme l'oxalyluride :

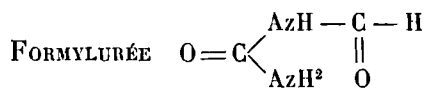


4° *Au moyen du chlorure de carbonyle.* — Le chlorure de carbonyle réagit sur les amides pour donner naissance à des uréides; ainsi, avec l'éthanamide, on obtient le diéthanoyluride :



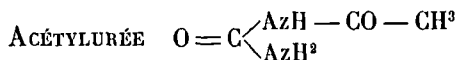
Propriétés. — Les uréides sont tous cristallisables. Ils sont neutres ou acides, l'atome d'hydrogène fixé sur l'azote compris entre deux carbonyles pouvant devenir acide, surtout si le reste de la molécule est électronégatif comme c'est le cas pour l'acide parabanique et l'acide urique.

Uréides en chaîne ouverte.



Syn. : Formyluride, uramidométhane.

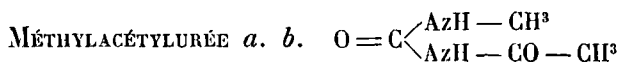
On l'obtient en chauffant le formiate d'urée. Il fond à 159°.



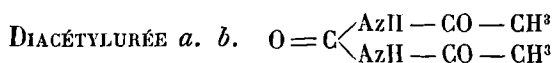
Syn. : Acétyluride, uramido-éthane.

On prépare cet uréide en faisant réagir le chlorure d'acétyle ou l'anhydride acétique sur l'urée. Il fond à 212°.

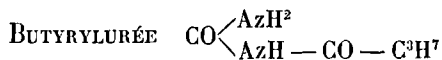
Il est plus soluble dans l'eau que dans l'alcool.



Fond à 180°.

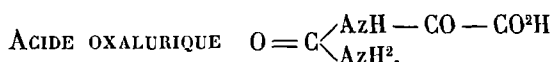


Fond à 152°-153° et se sublime sans décomposition.



Fond à 176°.

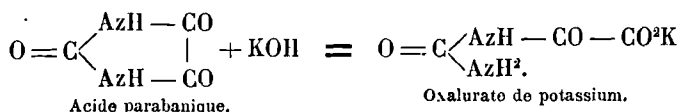
Uréides à fonctions diverses dans la chaîne latérale.



Syn. : Uramidoéthanoïque.

On le trouve en petite proportion dans l'urine de l'homme.

On l'obtient en chauffant l'acide parabanique avec les alcalis en solution aqueuse :



L'acide libre est une poudre cristalline, très peu soluble dans l'eau froide.

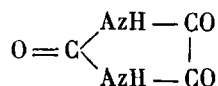
Chauffé avec de l'oxychlorure de phosphore, il se déshydrate et régénère l'acide parabanique. Son *éther éthylique* fond en se décomposant à 177°-178°. Son amide :



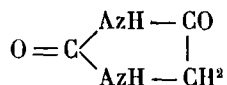
obtenu par l'action de l'ammoniaque sur l'éther, est un précipité cristallin insoluble dans l'eau.

URÉIDES A CHAÎNE FERMÉE

Les uréides rentrant dans ce groupe peuvent se rapporter à deux types : ou bien ils sont deux fois amide de l'urée, comme l'acide parabanique :

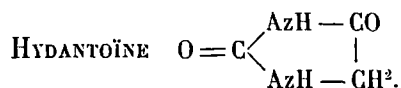


ou bien ils ne le sont qu'une fois, comme l'hydantoïne :



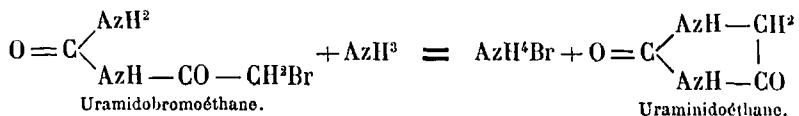
et dérivent alors des acides alcools.

Urées à chaîne fermée dérivant des acides alcools.



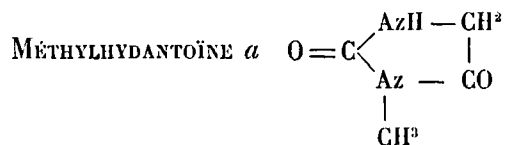
Syn. : Glycolylurée, uraminidoéthane.

On l'obtient synthétiquement en chauffant la bromoacétylurée avec l'ammoniaque (Bayer) :



ou en traitant l'allantoïne ou l'acide alloxanique par l'acide iodhydrique.

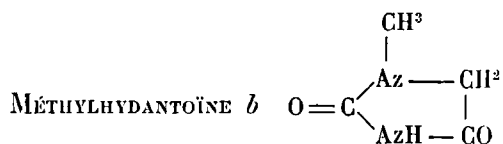
Elle cristallise dans l'eau chaude ou dans l'alcool en aiguilles fusibles à 215°.



Syn. : Méthyluraminido-éthane *a*.

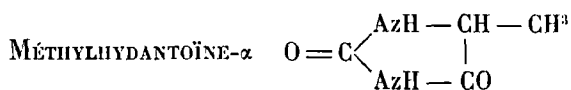
On la prépare en chauffant à 100° l'hydantoïne avec de l'iode de méthyle et de l'alcool en présence de potasse, ou en chauffant la méthylurée avec le glycolle.

Elle fond à 182°, et se dissout dans l'alcool et l'eau bouillante.



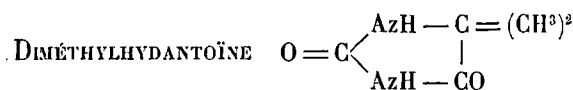
Syn. : Méthyluraminido-éthane *b*.

Pour l'obtenir on chauffe à 100°, en tubes scellés, la créatine avec de l'eau de baryte. Elle fond à 136° et se dissout facilement dans l'eau et l'alcool.



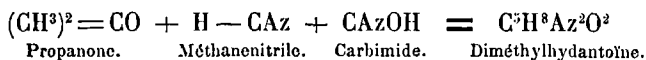
Syn. : Lactylurée, 1-2-uraminidopropane.

On l'obtient en faisant réagir l'aldéhydate d'ammoniaque sur le cyanure de potassium en présence de cyanate et d'acide sulfurique. C'est en somme un procédé qui revient à faire réagir un acide alcool sur l'urée. Cet uréide fond à 145°. Il est soluble dans l'eau et l'alcool et peu dans l'éther.

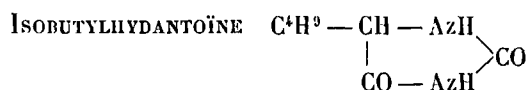


Syn. : Acétonylurée, 1-2-uraminidométhylpropane.

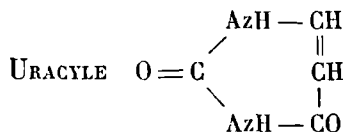
Elle se forme par l'action de l'acide cyanhydrique sur un mélange d'acétone et d'acide cyanique :



Ce corps fond à 175°; il est facilement soluble dans l'eau et l'alcool. Chauffé à 140°, avec de l'acide chlorhydrique, il se double en acide α -amino-isobutyrique, acide carbonique et ammoniaque.

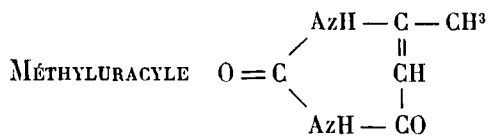


On la prépare par un procédé analogue à celui que nous venons de décrire; elle fond à 210°.



Syn. : Uraminidopropène.

Cet amide, qui dériverait de l'acide β -oxyacrylique, n'est pas connu, mais on a préparé un certain nombre de corps de ce type.

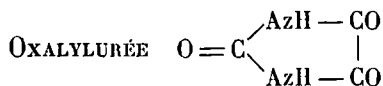


Syn. : 1-3-uraminidobutène.

On l'obtient par l'action de l'urée sur l'éther acétylacétique $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$.

Il forme de petites aiguilles qui se décomposent entre 270° et 280° sans fondre. Il est peu soluble dans l'eau qui en dissout, à la température ordinaire, moins de 1 p. 100.

Uréides à chaîne fermée dérivant des acides bibasiques.



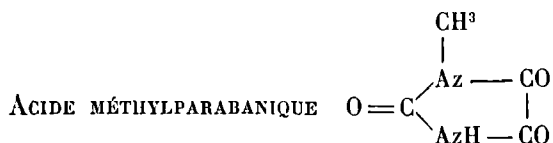
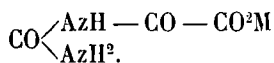
Syn. : Acide parabanique, éthanedioyluréide, urimido-éthane.

Elle se forme en oxydant l'acide urique par l'acide azotique étendu, ou bien le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique ou enfin par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique (voy. *Acide urique*).

On l'obtient en déshydratant l'acide oxalurique par l'oxychlorure de phosphore (Grimaux), ou, par synthèse totale, en traitant un mélange d'urée et d'acide oxalique par le perchlorure de phosphore (Ponomarew), ou bien encore en traitant l'urée et l'éther oxalique dissous dans l'alcool absolu, par l'éthylate de sodium.

Il forme de petites aiguilles solubles dans environ 20 parties d'eau à la température ordinaire.

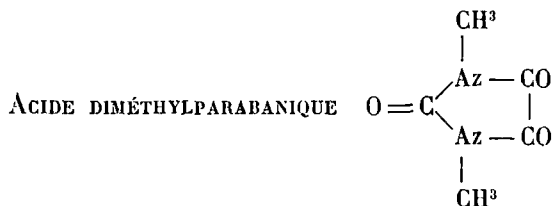
L'oxalylurée fonctionne comme un acide monobasique faible; c'est l'atome d'hydrogène d'un des groupes imides (AzH) qui devient acide. Ses sels sont peu stables et se transforment par hydratation en oxalurates à la température ordinaire :



Syn. : Méthylurimido-éthane.

On le prépare en chauffant avec le mélange chromique la méthylalloxane, l'acide méthylurique ou la théobromine.

Il se présente sous forme d'aiguilles brillantes ou de prismes fusibles à 149°,5 et se sublimant facilement. Il est peu soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Les alcalis le dédoublent à froid, en solution aqueuse, en méthylurée et oxalate.

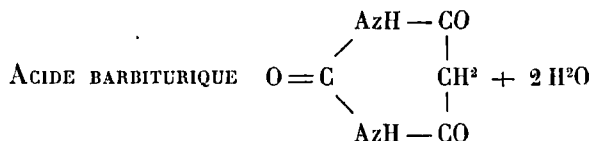


Syn. : Cholestrophane, diméthylurimido-éthane.

On l'obtient en oxydant la caféine par l'acide azotique, le mélange chromique ou l'eau de chlore.

Il forme des cristaux rhombiques, fusibles à 145°,5, qui distillent sans se décomposer vers 277°.

Il est soluble dans 53 parties d'eau à la température ordinaire et peu soluble dans l'alcool. Les alcalis le dédoublent en acide oxalique, acide carbonique et méthylamine.



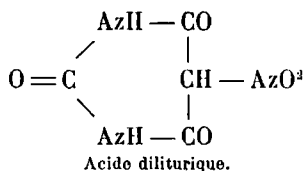
Syn. : Malonylurée, 1-3-urimidopropane.

Découvert par Baeyer. On l'obtient synthétiquement en chauffant à 100° un mélange d'urée, d'acide malonique et d'oxychlorure de phosphore (Grimaux).

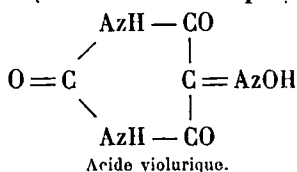
On l'obtient encore en chauffant l'alloxantine avec de l'acide sulfurique.

Il forme des prismes qui perdent leur eau de cristallisation en présence de l'acide sulfurique. Il fond en se décomposant, est peu soluble dans l'eau froide, mais facilement soluble dans l'eau chaude.

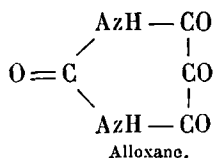
Le résidu malonique contenu dans l'uréide a conservé les propriétés de l'acide primitif; en effet, les atomes d'hydrogène du groupe CH² sont remplaçables par le brome et aussi par les métaux. Traité par l'acide nitrique fumant, il donne l'*acide nitrobarbiturique* (Baeyer) qui a été désigné sous le nom d'*acide diliturique* :



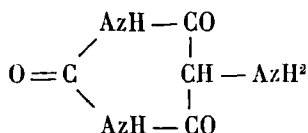
Le dérivé nitrosé (oxime mésoxalique) :



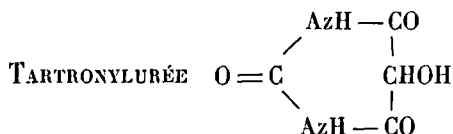
a reçu le nom d'*acide violurique*; on l'obtient par l'action de l'acide azoteux sur l'acide barbiturique, ou par l'action de l'hydroxylamine sur le mésoxalyluréide (Alloxane) :



Les dérivés isonitrosé et nitré, réduits par l'amalgame de sodium, donnent l'amine correspondante :



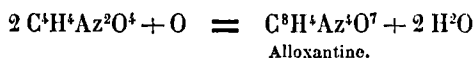
à laquelle on a donné les noms d'*uramile*, de *dialuramide*, de *murexane*, d'*acide aminobarbiturique*.



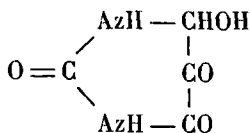
Syn. : Acide dialurique, 1-3-urimidopropanol.

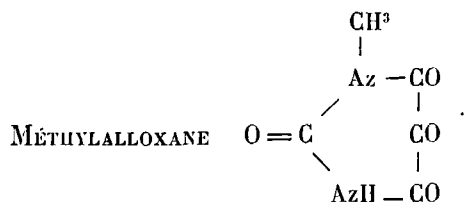
On l'obtient en réduisant la mésoxalylurée (alloxane) par le zinc et l'acide chlorhydrique ou par l'hydrogène sulfuré.

Cet uréide cristallise en prismes qui sont peu solubles dans l'eau froide. Il est acide au tournesol et fonctionne comme acide bibasique. Il se colore à l'air en absorbant de l'oxygène et en se transformant en alloxantine :



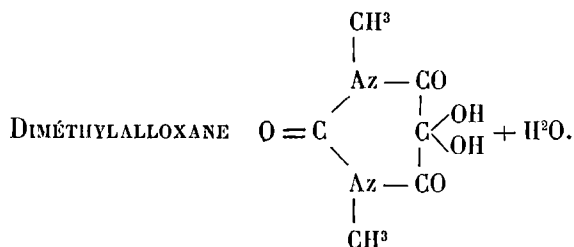
L'*acide isodialurique* :





Syn. : Méthylurimidopropanone.

On l'obtient par l'oxydation de l'acide urique ou de l'acide méthylparabanique.



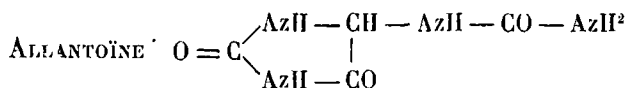
Syn. : Diméthylurimidopropanediol.

On prépare cet uréide en oxydant la caféine par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique, ou la tétraméthylalloxantine au moyen de l'acide azotique.

Ce sont des tables qui perdent une molécule d'eau en présence d'acide sulfurique.

Elle se décompose à 100°. Elle est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et à peu près insoluble dans l'éther.

POLYURÉIDES

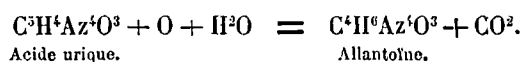


Syn. : Diuréide glyoxylique.

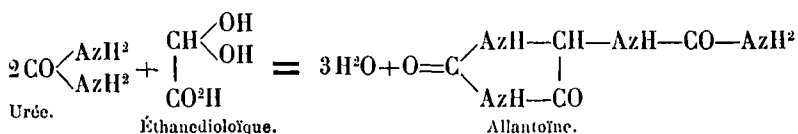
On l'a trouvée dans le liquide amniotique de la vache, dans l'urine des veaux encore à la mamelle, dans l'urine du

chien après ingestion d'acide urique et même aussi dans l'urine des chiens en bonne santé. On l'a rencontrée également dans un certain nombre de plantes. C'est ainsi que les bourgeons du platane (*platanus orientalis*) en renferment une petite quantité; on l'a encore signalée dans les jeunes pousses de certains arbres et dans la racine de marronnier d'Inde (*æsculus hippocastanum*).

On l'obtient en oxydant l'acide urique par le bioxyde de plomb, le bioxyde de manganèse, l'ozone ou le permanganate de potassium :



On en réalise la synthèse en chauffant pendant dix heures une partie d'acide glyoxylique avec une partie d'urée à 100° (Grimaux) :

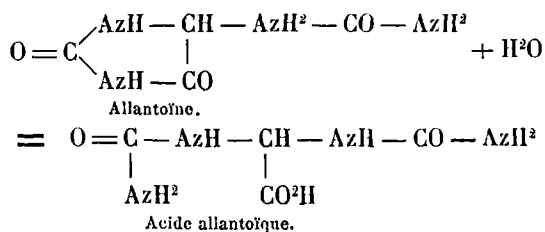


L'acide mésoxalique conduit au même résultat.

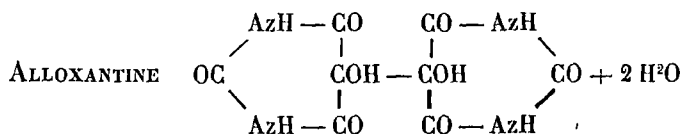
Prismes monocliniques, solubles dans environ 180 fois leur poids d'eau à la température ordinaire, facilement solubles dans l'eau chaude et les alcalis, peu solubles dans l'alcool.

L'ébullition avec l'eau de baryte donne de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, de l'acide oxalique et de l'hydantoïne (Baeyer). L'amalgame de sodium transforme l'allantoïne en glycoluril.

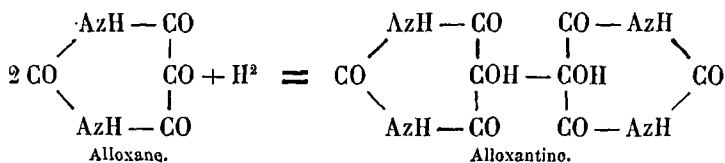
Si on laisse en contact pendant trois ou quatre jours l'allantoïne avec une solution concentrée de potasse, on obtient l'*acide allantoïque* :



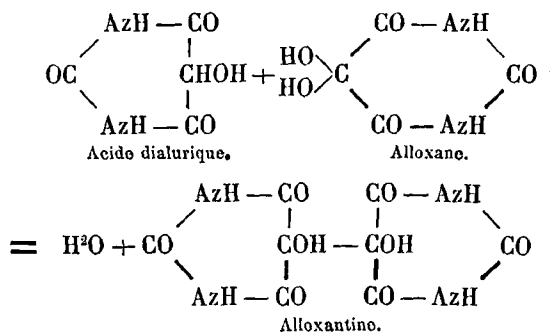
Il fond vers 225° en se décomposant.



On la prépare en traitant l'alloxane, à froid, par l'hydrogène sulfuré, le chlorure d'étain ou le zinc et l'acide chlorhydrique. Sa formation est identique à celle de la pinacone :



On l'obtient encore par l'oxydation de la tartronylurée (acide dialurique) à l'air, et par l'union directe de la tartronylurée et de la mésoxalylurée :



La fonction hydrate d'acétone emprunte un atome d'hydrogène au carbone alcoolique et l'on obtient ainsi l'alloxantine.

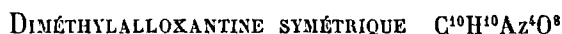
Elle forme de petits prismes rhombiques qui cristallisent de la solution aqueuse avec trois molécules d'eau.

La solution aqueuse est acide. En présence d'ammoniaque,

l'alloxantine absorbe l'oxygène de l'air et se colore en rouge. Le perchlorure de fer et l'ammoniaque la colorent en bleu.

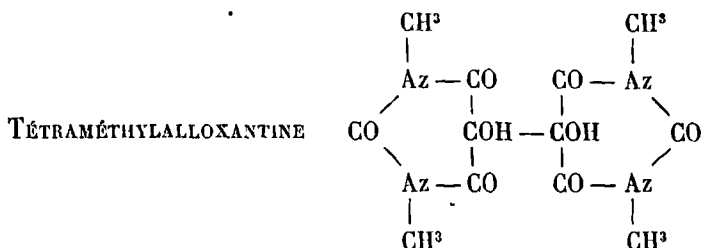


On l'obtient en mélangeant une solution d'acide dialurique (tartronylurée) et de méthylalloxane (méthylmésoxalylurée).



On la prépare en hydrogénant la méthylalloxane.

La *diméthylalloxantine* dissymétrique est obtenue en mélangeant deux solutions, l'une de diméthyltartronylurée et l'autre d'alloxane.

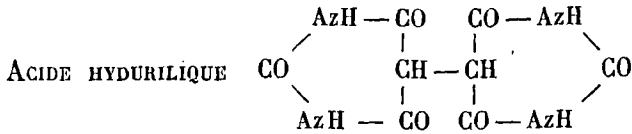


Syn. : Acide amalique.

On l'obtient par l'oxydation de la caféine ou de la théobromine au moyen du chlore ou de l'acide azotique.

On la prépare synthétiquement en mélangeant molécules égales de diméthylalloxane et d'acide diméthylalurique, ou encore en hydrogénant la diméthylalloxane.

La tétraméthylalloxantine est presque insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool absolu, elle est un peu soluble dans l'eau chaude. Elle se colore en bleu violet par les alcalis ou l'eau de baryte. Oxydée, elle donne de nouveau la diméthylalloxane; une oxydation violente la transforme en acide diméthylparabanique.



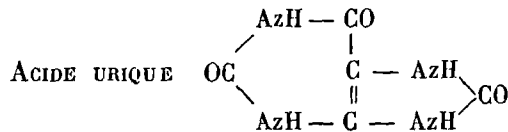
On l'obtient à côté de l'alloxane dans l'oxydation de l'acide urique par l'acide azotique. C'est probablement par une réduction de l'alloxane que ce corps se forme. C'est ce que démontre la formation de l'acide hydurilique par ébullition de l'alloxane ou de l'alloxantine avec de l'acide sulfurique très étendu.

L'acide hydurilique cristallise de sa solution aqueuse en prismes quadratiques renfermant $2\text{H}^2\text{O}$. L'acide chlorhydrique le précipite de ses solutions chaudes concentrées sous forme d'une poudre cristalline ne renfermant que H^2O . Il est très peu soluble dans l'eau froide et l'alcool.

L'acide hydurilique se conduit comme un acide bibasique.

Le perchlorure de fer colore ses solutions ou celles de ses sels en vert foncé.

L'acide azotique ordinaire le transforme en acide nitro et nitrosobarbiturique (malonyluréide). L'acide azotique fumant donne l'alloxane (mésoxalyluréide).

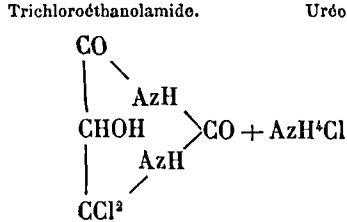
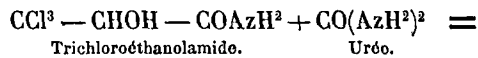


L'acide urique existe normalement dans l'urine de l'homme, qui en excrète $0^{\text{sr}},50$ à $0^{\text{sr}},60$ par jour. Il est tantôt libre, tantôt combiné à l'ammoniaque ou à la soude. On le trouve également dans l'urine des carnivores, dans les excréments de tortues, de serpents et d'oiseaux. Le guano, formé d'excréments d'oiseaux, renferme de l'acide urique.

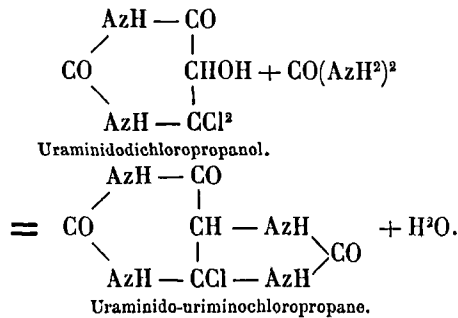
On le trouve dans le sang de l'homme, dans la chair d'alligator, dans le foie et le sang des poules et des oies. Enfin, à l'état de sel de sodium, il forme certaines concrétions dans les articulations des goutteux, et aussi parfois des calculs vésicaux.

Synthèses. — On l'obtient synthétiquement au moyen de l'amide trichlorolactique et de l'uréc.

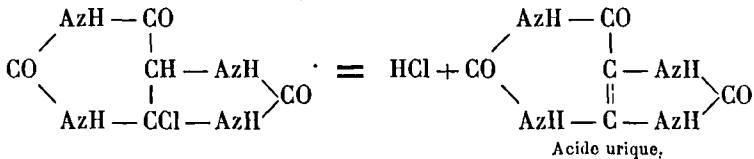
Dans une première phase, il se fait un uréide dichloré :



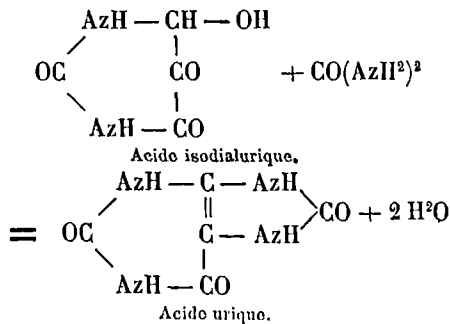
Dans une seconde phase, l'urée réagit sur l'uréide chloré formé pour donner un diuréide :



Enfin, le diuréide perd une molécule d'acide chlorhydrique en créant une liaison éthylénique :



On l'obtient encore en faisant réagir l'acide isodialurique sur l'urée en présence d'acide sulfurique :



On a, de plus, signalé sa production synthétique dans un assez grand nombre de réactions, mais la plupart ont des mécanismes de genèse très compliqués. Ainsi, on l'obtient en chauffant le glyocolle à 200°-230° avec de l'urée, ou en fondant un mélange d'acide cyanacétique et d'urée.

Préparations. — On le prépare en le retirant soit des excréments d'oiseaux (guano), soit des excréments de serpents.

Le principe de l'extraction est basé sur ce fait que l'acide urique est soluble dans la potasse, et qu'il est à peu près insoluble dans l'eau froide lorsqu'il est à l'état de liberté.

On fait bouillir du guano avec du carbonate de potassium, de la chaux éteinte (potasse caustique) et de l'eau en quantité suffisante. On concentre, après filtration, jusqu'à ce que le liquide se prenne en un mélange épais. On exprime la masse chaude à la presse et on la décompose par l'acide chlorhydrique. L'acide précipité est lavé, puis dissous de nouveau dans la potasse, et on recommence le traitement comme il vient d'être dit.

L'acide urique, précipité rapidement d'une solution alcaline, se présente sous forme de losanges microscopiques.

Il est à peu près insoluble dans l'eau, il faut en effet 14 000 à 15 000 parties de ce véhicule pour en dissoudre une partie, mais il est insoluble dans l'alcool. Il se dissout abondamment dans la glycérine et dans les solutions chaudes d'acétate, de phosphate et de borate de sodium.

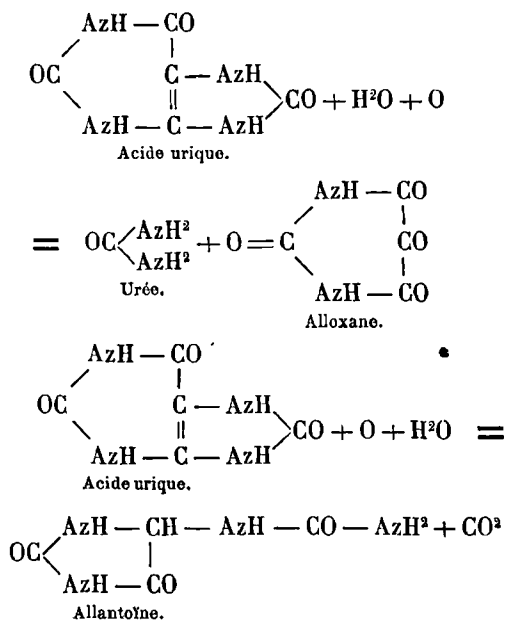
Il joue le rôle d'un acide bibasique, et décompose les carbonates.

L'acide urique, soumis à la distillation, se décompose sans fondre, en ammoniacque, acide cyanhydrique, urée et acide cyanique.

Chauffé pendant longtemps avec de l'eau, il se dédouble en acide dialurique et urée.

Les agents d'oxydation décomposent l'acide urique de deux façons différentes : ou bien ils séparent une molécule d'urée et donnent de l'alloxane, ou bien il y a ouverture de la

chaîne, départ d'acide carbonique et formation d'allantoïne :



Réactions de l'acide urique. — On évapore au bain-marie de l'acide nitrique concentré dans lequel on a projeté un ou deux cristaux d'acide urique. La masse sèche est additionnée d'un peu d'ammoniaque étendue ou de carbonate d'ammoniaque; il se forme alors une coloration pourpre qui passe au violet par addition d'un alcali caustique (*murexide*).

L'acide urique réduit la liqueur de Fehling par une ébullition prolongée; il se forme ainsi de l'allantoïne et de l'oxyde cuivreux. Une molécule d'acide urique réduit deux molécules d'oxyde cuivreux CuO.

Dosage. — On se base pour le doser dans l'urine ou dans les solutions d'urate sur son insolubilité à peu près complète dans l'eau. On acidule avec de l'acide chlorhydrique un volume connu d'urine limpide; on laisse reposer 24 heures, on recueille les cristaux sur un double filtre, on lave à l'alcool, sèche et pèse. On ajoute au poids trouvé le poids d'acide urique pouvant rester en dissolution, soit un centigramme par 150 centimètres cubes de liquide aqueux.

ACIDE α -MÉTHYLURIQUE $C^5H^3(CH^3)Az^4O^3$.

On l'obtient en méthylant l'acide urique. Pour cela, on chauffe à 150°-160° l'urate de plomb avec de l'iodure de méthyle.

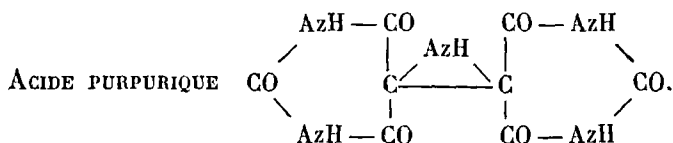
Il fond au-dessus de 360° en se décomposant. Il est presque insoluble dans l'eau et l'alcool.

ACIDE β -MÉTHYLURIQUE $C^5H^3Az^4(CH^3)O^3$.

On l'obtient en chauffant à 130° la diéthoxychlorométhylpurine avec de l'acide chlorhydrique.

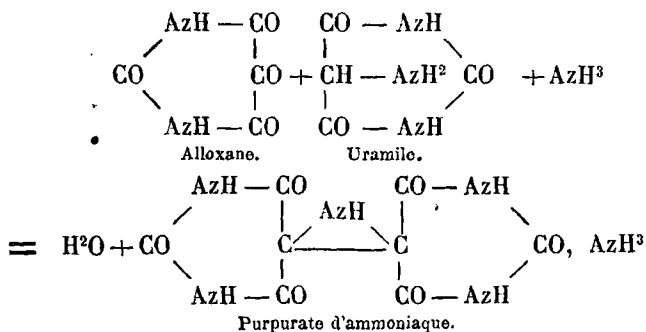
Il est soluble dans 2000 parties d'eau froide.

ACIDES DIMÉTHYLURIQUES. — L'acide α est obtenu en chauffant l'urate basique de plomb avec l'iodure de méthyle; l'acide β se prépare en chauffant à 140° avec de l'acide sulfurique, la diéthoxyméthylpurine.



On ne connaît pas cet acide à l'état libre, mais son sel ammoniacal est la *murexide*. Lorsqu'on essaie de l'isoler de ses sels au moyen d'un acide minéral, il se décompose en alloxane et uramile.

On obtient la murexide en chauffant à 100° l'alloxantine dans un courant de gaz ammoniac, ou encore en mélangeant en solution alcoolique ammoniacale l'alloxane et l'uramile :



L'ammoniaque entre seulement dans la réaction pour empêcher par formation du sel ammoniacal le dédoublement inverse.

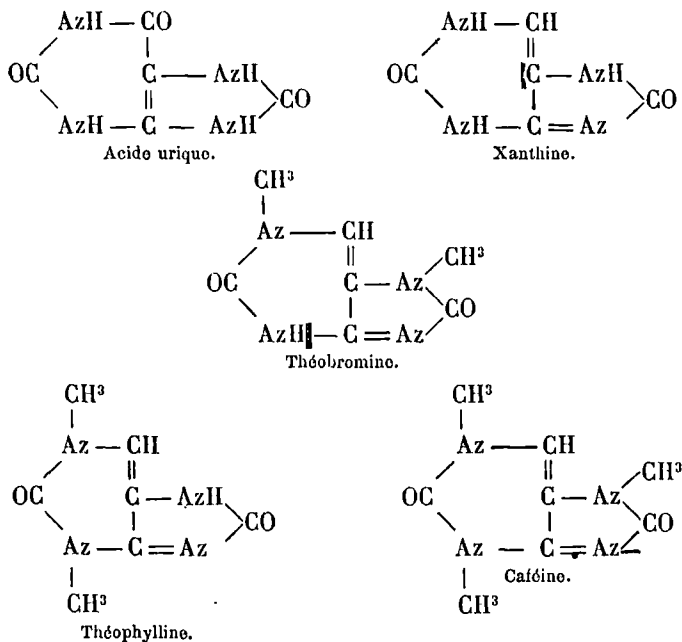
On peut encore oxyder l'uramide par l'oxyde de mercure en présence d'ammoniaque.

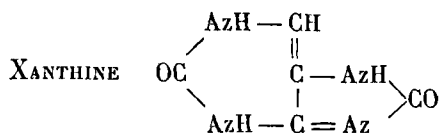
La murexide forme des prismes qui sont rouges par transparence et verts à reflet métallique par réflexion.

Elle se dissout dans l'eau avec une coloration rouge qui passe au bleu par addition d'alcali.

La solution de murexide, soumise à l'ébullition, se décolore en perdant de l'ammoniaque.

Groupe de la xanthine. — A l'acide urique se rattache une série de dérivés qui sont non pas des uréides, mais bien des uréines, en ce sens que ce ne sont pas des amides de l'urée, mais qu'ils dérivent de corps à fonction aldéhydique et à fonction alcoolique. Les formules ci-dessous montreront l'analogie de constitution entre ces divers composés.





La xanthine existe dans l'urine de l'homme en très petite quantité. Six cents litres en renferment environ deux grammes, sa proportion augmente par l'usage des bains sulfureux. On l'a rencontrée dans quelques calculs urinaires et dans la plupart des organes glandulaires du bœuf : rate, foie, pancréas, dans le thymus du veau, dans la viande de cheval.

On l'a signalée dans le guano, dans un certain nombre de plantes, dans les lupins et les embryons de l'orge germée, enfin dans le thé.

On l'a obtenue synthétiquement en chauffant à 100° une solution aqueuse d'acide cyanhydrique avec un peu d'acide acétique (A. Gautier) :



On la prépare par l'action de l'acide azoteux sur la guanine.

Elle se présente sous forme d'une masse amorphe, soluble dans 1156 fois son poids d'eau bouillante, insoluble dans l'alcool, soluble dans les alcalis et les acides.

Réactions colorées. — Si à un mélange d'hypochlorite de calcium et de soude caustique déposé dans un verre de montre, on ajoute un peu de xanthine, il se forme une coloration vert foncé qui passe au brun par dessiccation et redevient verte par addition d'un peu d'eau.

Si l'on chauffe la xanthine avec de l'eau de chlore et une trace d'acide azotique, que l'on évapore à sec et que l'on soumette le produit de la réaction à l'action du gaz ammoniac, il se forme une coloration rouge.

La xanthine en solution ammoniacale donne avec le nitrate d'argent un sel diargentique $\text{C}^3\text{H}^2\text{Ag}^2\text{Az}^4\text{O}^2 + \text{H}^2\text{O}$. Celui-ci, chauffé à 100° avec de l'iodure de méthyle, donne une diméthylxanthine qui n'est autre que la théobromine.

HYPOXANTHINE $C^3H^4Az^4O$

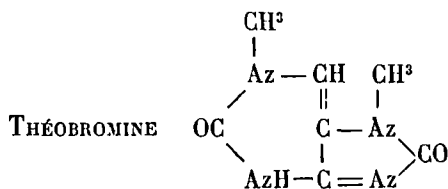
Syn. : Sarcine.

On l'a trouvé dans la viande de cheval, de bœuf, de lièvre, dans la substance musculaire du cœur de l'homme, dans la moelle, dans le sang des leucocitémiques et enfin dans l'urine. Le lupin, les embryons d'orge germée, le thé en renferment une petite quantité. Elle accompagne généralement la xanthine. La digestion de la levure avec de l'eau en fournit une petite quantité (Schutzenberger). On peut la retirer de l'extrait de viande. Elle forme des cristaux microscopiques, solubles dans 300 parties d'eau froide et 78 parties d'eau chaude. Elle est neutre. En solution ammoniacale, elle donne avec le nitrate d'argent un dérivé diargentique.



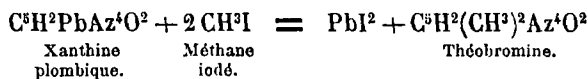
Elle existe dans l'extrait de viande; on l'a signalée dans la chair de quelques poissons d'eau douce, *barbus fluviatilis*, *abramus brama*, etc.

Elle se présente sous forme d'une poudre micro-cristalline, brunissant à 230° et se détruisant à 239°, très peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude. Oxydée par de l'eau de brome ou l'acide azotique, elle donne de la sarcine.



Syn. : Diméthylxanthine.

On l'a retirée des semences du cacaoier (*theobroma cacao*). On l'obtient synthétiquement en chauffant à 100° la xanthine plombique avec de l'iodure de méthyle (Fischer) :

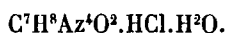


On la prépare de la façon suivante :

Le cacao, débarrassé de ses matières grasses, est soumis à l'ébullition avec de l'alcool à 80° et la moitié de son poids de chaux éteinte. On filtre à chaud; par refroidissement la majeure partie de la théobromine cristallise. L'eau mère, concentrée, en fournit une nouvelle quantité et finalement il se dépose en même temps un peu de caféine que l'on peut enlever au moyen du benzène froid.

La théobromine cristallise en prismes anhydres se sublimant sans fondre vers 290°.

Elle possède une saveur amère. Elle est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool froids. L'ammoniaque la dissout facilement. Elle est cependant neutre aux réactifs et donne avec les acides des sels généralement dissociables par addition d'une grande quantité d'eau. Le chlorhydrate répond à la formule :

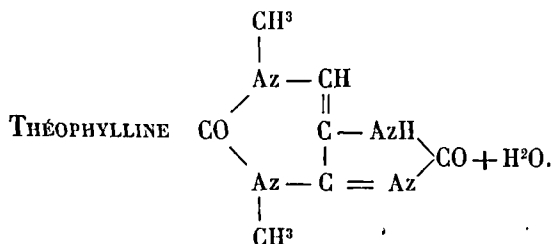


Les alcalis la dissolvent en donnant des dérivés monobasiques :



Ceux-ci font la double décomposition avec les sels des métaux lourds.

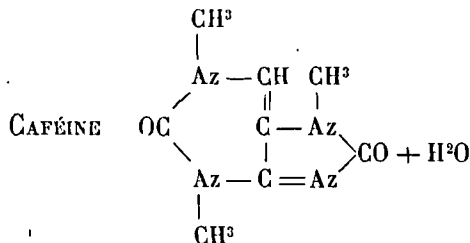
Le sel d'argent, obtenu par la méthode précédente, donne avec l'iodure de méthyle une méthylthéobromine qui n'est autre chose que la caféine.



Cet isomère de la théobromine existe dans le thé. On l'obtient au moyen de l'extrait alcoolique de ce dernier.

La théophylline cristallise en tables renfermant une molécule d'eau qu'elle perd à 110°. Elle fond à 264°.

Sa constitution est établie par ce fait qu'elle donne, par oxydation, de la diméthylalloxane, et parce que son dérivé argentique, chauffé avec de l'iodure de méthyle, donne de la caféine.



Syn. : Théino, méthylthéobromine, triméthylxanthine.

On la trouve dans les fruits et les feuilles du caféier (*coffea arabica*), dans le thé (*thea chinensis*), dans le guarana (*paullinia sorbilis*), dans le maté (*ilex paraguayensis*), dans la noix de kola (*kola acuminata*) qui contient également de la théobromine. Le cacao en renferme une petite quantité.

On l'a obtenue synthétiquement en chauffant la théobromine argentique ou plombique avec l'iodure de méthyle.

On la prépare au moyen du thé.

On évapore à sec au bain-marie une partie de thé humecté avec quatre parties d'eau et une partie de lait de chaux. On épuise le résidu au moyen du chloroforme qui, distillé, abandonne la caféine.

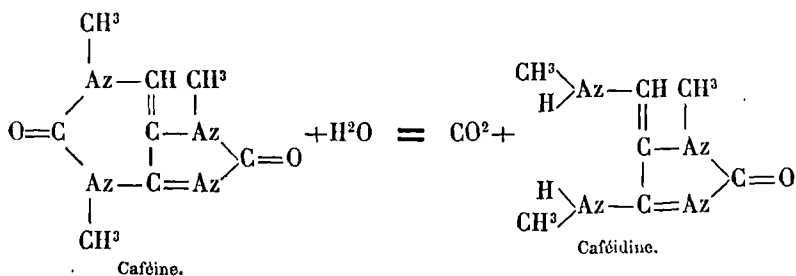
La caféine se présente sous forme de fines aiguilles. Elle perd son eau de cristallisation à 100° et fond à 234°-235°. Elle se sublime sans se décomposer et possède une saveur amère.

La caféine est soluble dans environ 70 parties d'eau, à la température ordinaire, elle est un peu plus soluble dans l'alcool à 85°, mais moins dans l'alcool absolu.

Elle donne avec les acides minéraux des sels dissociables sous l'influence d'une grande quantité d'eau.

Quand on chauffe la caféine à 100° avec une solution aqueuse de brome, on obtient, à côté de la bromocaféine, de l'acide amalique et de la cholestrophane. Le chlore libre ou le chlorate de potassium en présence de l'acide chlorhydrique l'oxydent en donnant de l'acide amalique et de la méthylurée, ce qui établit sa constitution.

L'eau de baryte la transforme en caféidine avec élimination d'acide carbonique :



Réactions. — Si l'on évapore à sec de l'eau de chlore tenant en solution un peu de caféine et qu'on ajoute alors un peu d'une solution aqueuse d'ammoniaque, on obtient une coloration rouge-violet analogue à celle de la murexide, mais qui ne vire pas au bleu-violet sous l'influence des alcalis fixes.

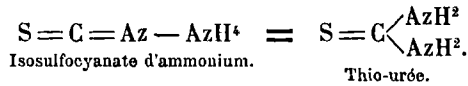
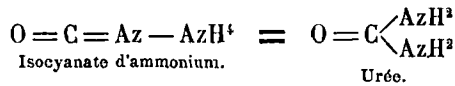
URÉES SULFURÉES (THIO-URÉES)

L'histoire des urées sulfurées est de tout point comparable à celle des urées proprement dites.

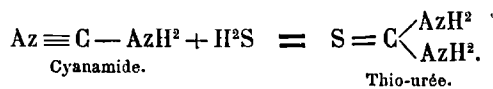
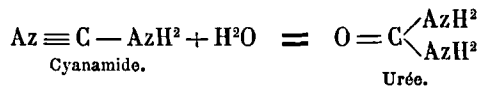
Leurs modes de formation, leurs dédoublements sont les mêmes. Cependant, les thio-urées perdent avec beaucoup plus de facilité une molécule d'hydrogène sulfuré sous l'influence de l'eau de baryte, de l'oxyde de mercure ou de plomb.

1° L'urée fondamentale de ce type, la thio-urée proprement dite, se produit par des réactions analogues à celles qui donnent l'urée. Ainsi, le cyanate d'ammonium se transposait en donnant

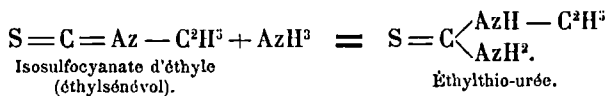
de l'urée, de même, l'isosulfocyanate d'ammonium s'isomérisé en donnant de la thio-urée.



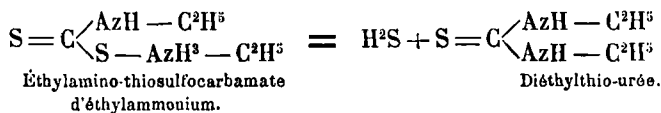
2° Le cyanamide s'hydrate en donnant de l'urée; de même, en présence de l'hydrogène sulfuré sec et en solution éthérée, il donne de la thio-urée :



3° On obtient les urées (uréines) en faisant réagir les éthers cyaniques sur l'ammoniaque; si l'on fait la même opération avec les éthers isosulfocyaniques, on obtient les thio-uréines :

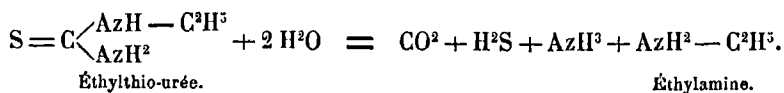


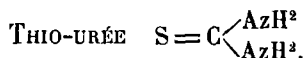
4° Les thiosulfocarbamates d'alcoyles perdent de l'hydrogène sulfuré et donnent des thio-urées :



Nous avons vu que ces thiocarbamates se forment avec la plus grande facilité par la réaction du sulfure de carbone sur les amines primaires.

PROPRIÉTÉS. — Chauffées avec les alcalis ou les acides en solution aqueuse, les thio-urées se dédoublent complètement comme les urées :



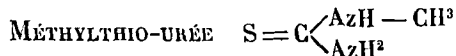


Syn. : Sulfo-urée.

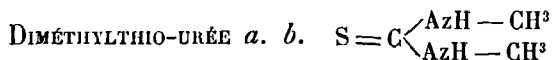
On la prépare en chauffant à sec, dans une marmite émail-
lée, le sulfocyanate d'ammonium (rhodanate) jusqu'à ce qu'il
se forme une écume jaune et qu'il se produise un dégagement
d'ammoniaque, d'hydrogène sulfuré et de sulfure de carbone.
Le résidu refroidi est repris par un poids égal d'eau bouil-
lante; la solution filtrée laisse déposer la thio-urée qu'on re-
cueille et lave avec un peu d'alcool fort.

Cristaux rhombiques, fusibles à 172°, facilement solubles
dans l'eau et l'alcool et peu dans l'éther.

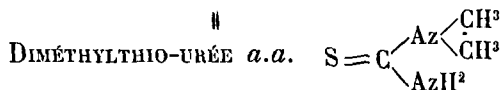
Chauffée en tube scellé à 140° avec de l'eau, la thio-urée ré-
gène, par transposition moléculaire, le sulfocyanate d'ammo-
nium qui lui a donné naissance. A froid, en présence d'oxyde
de mercure, elle donne, en solution aqueuse, du cyanamide
par perte de H²S. A chaud on obtient le dicyandiamide.



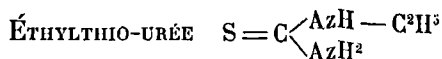
Obtenu en partant de l'éthylsénévol, elle fond à 118°.



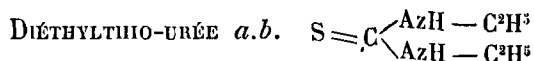
Obtenu avec le méthylsénévol et la méthylamine, fond à
51°,5.



Prismes déliquescents fusibles à 81°-82°.



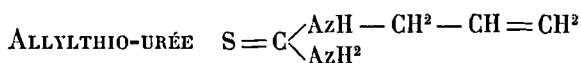
Fond à 113°.



Fond à 77°.

Le dérivé *a. a.* fond à 169°-170°.

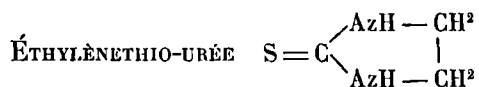
Nous passerons sous silence les autres urées obtenues avec les alcools saturés et nous signalerons la thio-urée allylique :



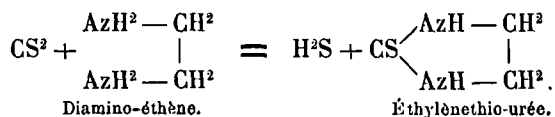
Syn. : Thiosinnamine.

On l'obtient en soumettant à une ébullition prolongée l'essence de moutarde avec une solution aqueuse d'ammoniaque. Cristaux rhombiques fusibles à 78°,4.

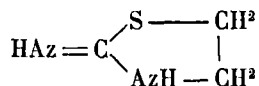
URÉES SULFURÉES A CHAÎNE FERMÉE



On l'obtient par l'action du sulfure de carbone sur l'éthylène diamine :

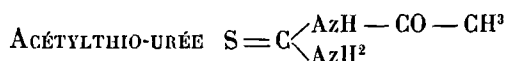


Elle forme des cristaux prismatiques fusibles à 194°. Elle est facilement soluble dans l'alcool, possède une saveur amère et ne se combine pas aux acides. On connaît un isomère de ce corps :



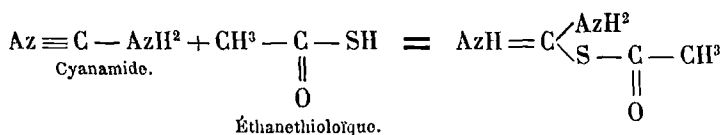
l'éthylènepseudothio-urée qui fond à 84° et que l'on obtient en faisant réagir le bromure d'éthylamine bromée sur le sulfo-cyanate d'ammonium. On connaît un certain nombre de dérivés de ce type, ils ne présentent rien de spécial.

URÉIDES SULFURÉS EN CHAÎNE OUVERTE



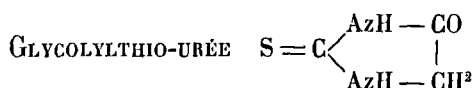
Syn. : Éthanoylthio-urée.

On l'obtient en chauffant la thio-urée avec l'anhydride acétique; peut-être répond-elle à une autre formule, comme semble l'indiquer son mode de formation en partant de l'acide thiaccétique (éthanethioloïque) et du cyanamide :



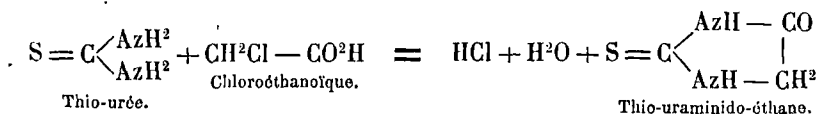
Elle fond à 165°.

URÉIDES SULFURÉS A CHAÎNE FERMÉE



Syn. : Thiohydantoïne.

On l'obtient en chauffant la thio-urée avec l'acide monochloracétique ou la monochloracétamide :



Elle forme, par cristallisation dans l'eau, de longues aiguilles qui se décomposent vers 200°.

L'ébullition avec l'eau de baryte la dédouble en acide thioglycolique et dicyanodiamide.

On connaît un certain nombre de dérivés de ce type, les méthyl, diméthyl, allylthiohydantoïnes.

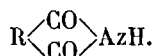
URÉES SÉLÉNIÉES

On peut placer à côté des urées sulfurées les urées sélénées découvertes par M. Verneuil.

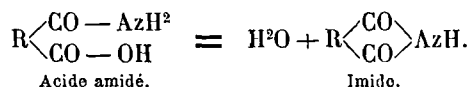
On les obtient par des méthodes analogues à celles qui fournissent les urées sulfurées. Ainsi, l'urée sélénée, qui fond vers 200° en se décomposant, se prépare par l'action de l'hydrogène séléné sur le cyanamide.

IMIDES DES ACIDES BIVALENTS

Les imides représentent en réalité une fonction spéciale des acides bivalents. Ils répondent au schéma :



Ils dérivent normalement des acides à fonction amide par perte d'une molécule d'eau, l'élimination se faisant aux dépens de l'oxydyle acide et d'un des atomes d'hydrogène du groupe amidogène :



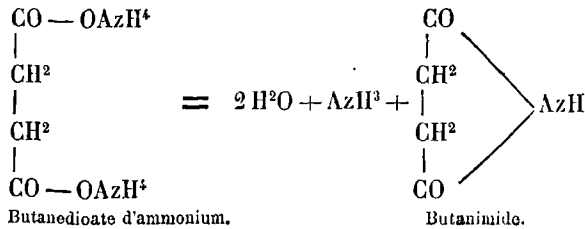
Ils constituent une chaîne fermée, mais de peu de stabilité, retournant, par hydratation, au type acide à fonction amide.

Tous les acides bibasiques ne sont pas susceptibles de donner des imides ; ainsi, l'acide oxalique (éthanedioïque), l'acide malonique (propanedioïque) et ses nombreux homologues ne donnent pas d'imide ; la fonction imide n'apparaît donc que lorsque les groupements acides sont en position 1.4 ou en position 1.5, ce que l'on prévoit facilement au moyen de la stéréochimie (voy. *Acides alcools*). On ne connaît pas jusqu'ici d'imide dans une autre position.

L'acide carbonique donne un imide qui dérive de son diamide (urée). Il s'écarte des imides par un certain nombre de réactions, aussi le traiterons-nous dans un chapitre spécial.

Préparations. — On prépare les imides au moyen des sels ammoniacaux, des diamides, ou des amides à fonction acide, que l'on soumet à l'action de la chaleur.

La réaction consiste, soit en une élimination d'eau et d'ammoniaque, dans le cas des sels ammoniacaux :



soit en une élimination d'ammoniaque, dans le cas des diamides, soit enfin en une élimination d'eau, dans le cas des amides à fonction acide.

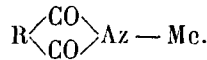
Ces éliminations se font sous l'influence de la chaleur seule. Le produit utilisé pour la préparation de l'imide est chauffé dans une cornue jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque ou d'eau.

On peut encore préparer les imides par l'action de l'ammoniaque sur les anhydrides des acides bibasiques. Il s'élimine une molécule d'eau.

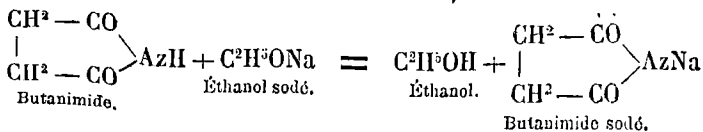
Propriétés. — Les imides sont solides, généralement sublimes sans décomposition.

Ils possèdent une fonction acide due à l'atome d'hydrogène fixé à l'azote placé entre deux carbonyles (CO).

C'est ainsi qu'ils donnent avec la plus grande facilité des dérivés métalliques à l'azote :

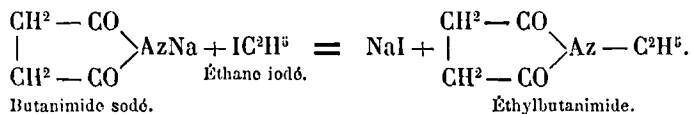


Le sodium ou les alcoolates, celui de sodium, par exemple, font la double décomposition en donnant des imides sodés :

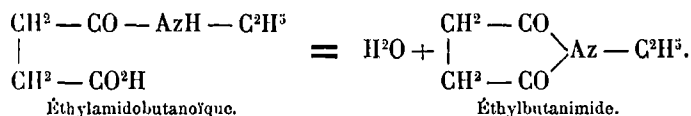


Ces dérivés sodés font à leur tour la double décomposition avec les sels des métaux lourds.

Les dérivés métalliques ainsi produits réagissent sur les iodures alcooliques; le métal est remplacé par un alcoyle :



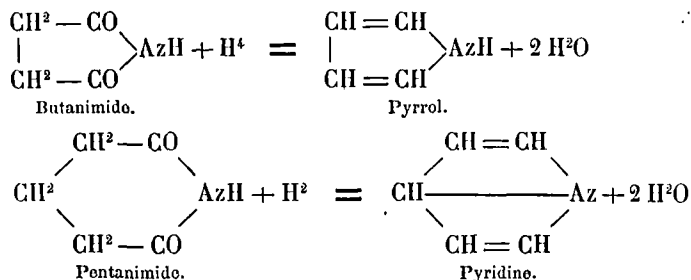
On obtient ces mêmes composés en déshydratant par la chaleur les acides à fonction amide mono-alcoylée :



Ce caractère nettement acide fait que, malgré la présence du groupe imidogène, les imides ne possèdent plus de propriétés basiques et ne se combinent plus aux acides.

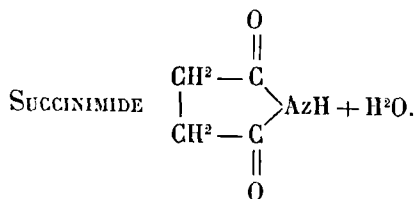
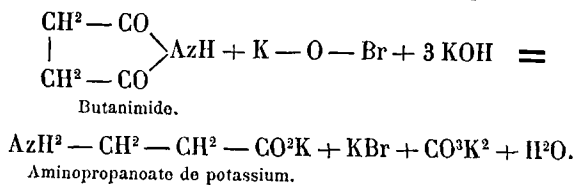
Les imides, chauffés avec les alcalis ou les acides en solution aqueuse, régénèrent l'acide bibasique correspondant et de l'ammoniaque ou le sel ammoniacal correspondant à l'acide employé.

Traités par la poudre de zinc, ils semblent donner une réaction générale : les imides 1.4 donnent des pyrrols, les imides 1.5 des pyridines :



Les imides, traités par les hypobromites en liqueur alcaline, se comportent comme les acides à fonction amide. Cette fonction est attaquée conformément aux réactions décrites par

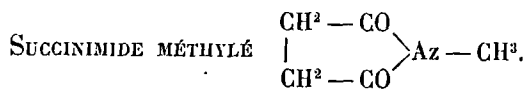
Hofmann et l'on obtient un acide à fonction amine, renfermant un atome de carbone de moins que l'imide générateur :



Syn. : Imide succinique, butanimide.

On l'obtient par les procédés généraux précédemment indiqués. Il cristallise avec une molécule d'eau. Anhydre, le succinimide fond à 125°-126° et bout à 287°-288°.

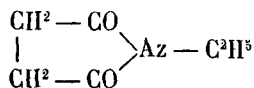
Chauffé avec la poudre de zinc, il donne le pyrrol. Le sodium, à chaud, remplace l'oxygène par de l'hydrogène et donne la pyrrolidine.



Syn. : Butanimide méthylé, méthylsuccinimide.

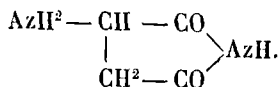
Fond à 66°,5, bout à 234°

L'éthylsuccinimide :

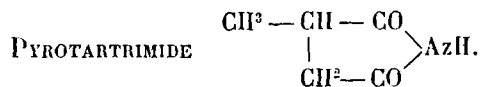


fond à 26° et bout à 234°.

Il faut rattacher au succinimide l'*asparagimide* qui n'est autre chose que l'aminobutanimide :

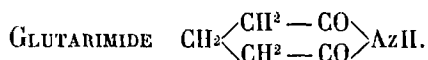


Ce corps, cristallisé en aiguilles, noircit vers 250°.



Syn. : Imide pyrotartrique, méthylbutanimide.

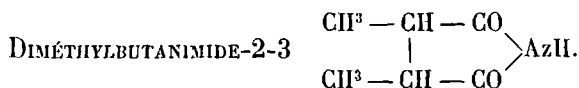
Cet amide, obtenu en distillant le pyrotartrate acide d'ammonium, se présente en tables rhombiques fusibles à 66°.



Syn. : Pentanimide.

A côté des méthodes générales d'obtention, il faut signaler sa production dans l'oxydation de la pipéridine, réaction importante au point de vue théorique, car elle démontre que toute chaîne fermée constitue un noyau dont la stabilité décroît quand la chaîne est saturée.

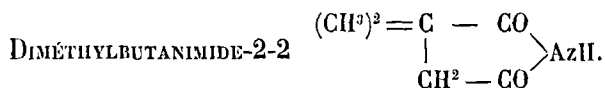
Ce corps fond à 151° et se sublime sans décomposition. Il donne de la pyridine, en petite quantité, par distillation sur la poudre de zinc.



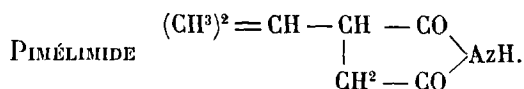
Cet amide peut exister sous deux formes stéréo-isomères. Si les deux méthyles sont en avant ou en arrière du plan du tableau, on a l'isomère *cis* désigné sous le nom de *para*; si, au contraire, les deux méthyles sont l'un en avant, l'autre en arrière du plan du tableau, on a l'isomère *trans* désigné sous le nom d'*anti*.

Le dérivé *anti* fond à 106°.

Le dérivé *para* fond à 78°.



Lamelles monocliniques fusibles à 106°.



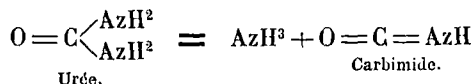
Syn. : Méthyléthobutanimide.

Petites aiguilles fusibles à 60°.

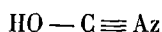
On connaît quelques imides dérivant des acides bibasiques à fonction éthylénique, citons le *fumarimide* (buténimide), l'*imide citraconique*, le *diméthylfumarimide* (*diméthylbuténimide*), mais ces corps n'offrent rien de particulier.

Imide carbonique.

Le diamide carbonique, l'urée, peut perdre une molécule d'ammoniaque et donner naissance à un imide :

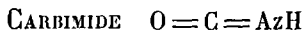


Cet imide est depuis longtemps connu et désigné sous le nom impropre d'*acide cyanique*. En effet, le carbimide peut exister sous une forme isomérique :



et c'est à ce dernier corps que l'on devrait réserver le nom d'acide cyanique, puisque l'atome d'hydrogène y est attaché à l'oxygène. De ce fait le carbimide ne peut être désigné que sous le nom d'acide isocyanique.

L'acide cyanique vrai $\text{HO} - \text{C} \equiv \text{Az}$ n'est pas connu à l'état de liberté et ses éthers, que Cloëz croyait avoir obtenus, semblent, en réalité, dériver de l'acide imidocarbonique.



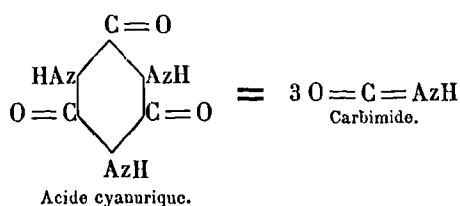
Syn. : Acide cyanique, acide isocyanique, imide carbonique.

Entrevu par Vauquelin, il fut obtenu en 1822 à l'état de pureté par Wœhler; Wœhler et Liebig en firent l'étude; Wurtz et Cloëz étudièrent ses éthers.

On l'obtient en chauffant l'urée avec l'anhydride phospho-

rique. Celui-ci enlève une molécule d'ammoniaque et l'acide distille.

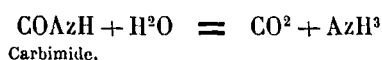
On le prépare en décomposant par la chaleur le trimère correspondant, l'acide cyanurique :



On chauffe simplement l'acide cyanurique vers 300° dans une cornue et l'on recueille le liquide qui distille dans un matras entouré d'un mélange réfrigérant.

C'est un liquide mobile, incolore, à odeur vive rappelant celle des acides formique et acétique. Sa vapeur irrite les yeux; appliqué sur la peau, il produit rapidement la vésication.

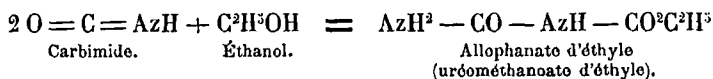
La solution aqueuse s'altère rapidement en donnant du carbonate d'ammonium et même de l'urée :



Sa solution dans l'éther anhydre se conserve longtemps.

A l'état de pureté, il se transforme presque instantanément en cyamélide, polymère indéterminé de l'acide cyanique (CAzOH)ⁿ.

L'acide cyanique se dissout dans les alcools en donnant des éthers allophaniques :



L'acide cyanique forme des sels parfaitement stables; seul, le sel d'ammonium se transforme facilement en urée.

On obtient le sel de potassium en oxydant le ferrocyanure ou le cyanure de potassium par l'oxyde de plomb (voy. *Urée*).

On opère comme pour préparer l'urée, mais on reprend le produit de l'oxydation par l'alcool qui dissout le cyanate de potassium.

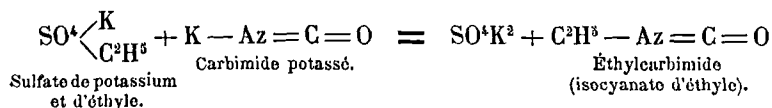
On peut préparer, par double décomposition, les cyanates des métaux lourds.

Éthers isocyaniques.

Syn. : Éthers cyaniques.

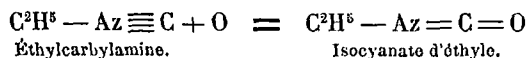
CARBIMIDES ALCOYLÉS. — Ces éthers présentent une grande importance comme agents de synthèse.

On les prépare par la distillation des sulfovinates (éthers sulfuriques acides) avec le cyanate de potassium (Wurtz) :

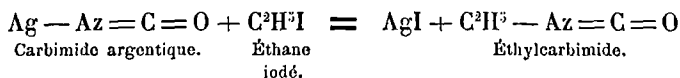


Dans cette réaction, il se forme en même temps l'éther cyanurique correspondant à l'alcool employé.

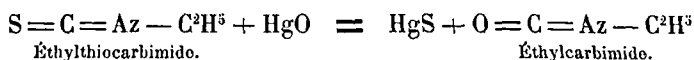
Les éthers isocyaniques se forment dans l'oxydation des carbilamines au moyen de l'oxyde de mercure (Gautier) :



On les prépare encore en faisant réagir à basse température les iodures alcooliques sur le cyanate d'argent :



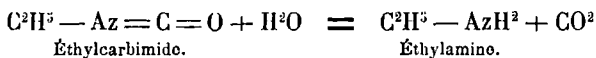
Enfin, on les obtient en faisant bouillir, en solution alcoolique, les *sénévols* avec l'oxyde mercurique :



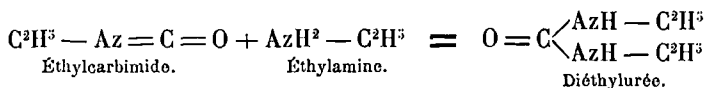
Propriétés. — Les dérivés alcoylés du carbimide sont liquides et volatils sans décomposition. Ils possèdent généralement des odeurs suffocantes et provoquent les larmes. Ils sont peu stables et se transforment en quelques jours en polymères (éthers cyanuriques).

Chauffés avec une solution aqueuse ou mieux alcoolique de

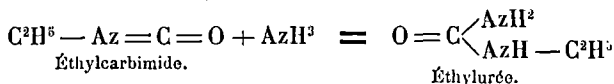
potasse, ils donnent des amines primaires. C'est ainsi que fut effectuée la première synthèse des amines grasses (Wurtz) :



En présence de l'eau seule, la même décomposition a lieu, mais l'amine formée réagit sur l'éther isocyanique non décomposé, pour donner une urée disubstituée :



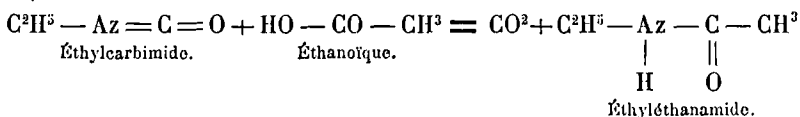
Cette réaction peut s'effectuer en mettant en présence les bases primaires et secondaires et les éthers isocyaniques, ou même encore l'ammoniaque :



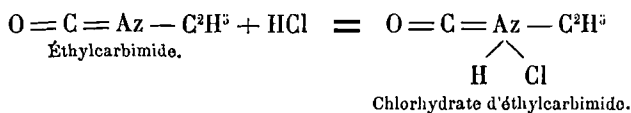
Les éthers isocyaniques se combinent aux alcools pour donner des uréthanes substitués (*éthers de l'acide carbamique*) :



Au contact des acides, les éthers isocyaniques peuvent donner naissance à un amide substitué avec dégagement d'acide carbonique :

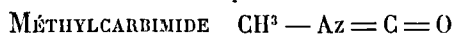


Les acides chlorhydrique et bromhydrique se combinent directement aux éthers isocyaniques; l'hydracide se fixe sur l'azote qui devient quintivalent :



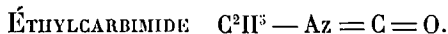
Traités par le sulfure de phosphore, les éthers isocyaniques

se transforment en isosulfocyanates (sénévols) par remplacement de l'oxygène par du soufre.



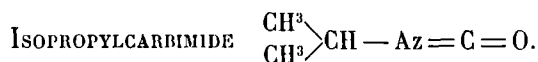
Syn. : Cyanate de méthyle, isocyanate de méthyle.

Bout à 40°-43°.

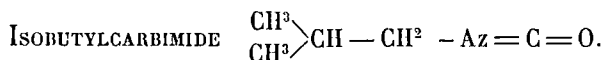


Syn. : Isocyanate d'éthyle, cyanate d'éthyle.

Bout à 60°, densité = 0,8984.



Bout à 67°.

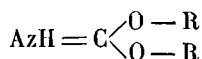


Bout à 110°.

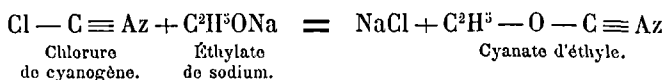
Nous passerons sous silence les autres éthers isocyaniques.

Acide cyanique vrai. — Le véritable acide cyanique n'a pas été isolé et Cloëz a cru en avoir préparé les éthers.

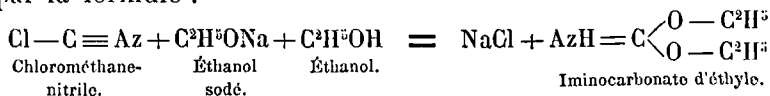
Cependant, MM. Nef, Hantzsch et Mai considèrent ces éthers comme des dérivés de l'acide imidocarbonique et leur donnent la constitution ¹ :



On les obtient en faisant réagir le chlorure de cyanogène sur les alcoolates de sodium; d'après Cloëz, la réaction serait la suivante :



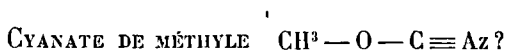
D'après MM. Nef, Hantzsch et Mai elle serait représentée par la formule :



1. D. ch. G., t. 28 p. 2466 et Lieb. Ann., Ch., t. 287, p. 265.

Ce sont des liquides huileux, à odeur éthérée, non volatils, insolubles dans l'eau.

Ces éthers régénèrent par les alcalis les alcools et un cyanate ou un cyanurate, ou bien encore les produits de dédoublement de ce dernier, CO^2 et AzH^3 .



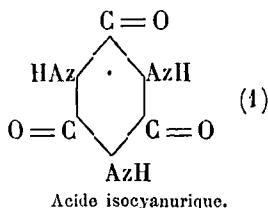
Liquide dont la densité à 15° est 1,1746. L'acide chlorhydrique le décompose en donnant naissance à du chlorure de méthyle et à de l'acide cyanurique.



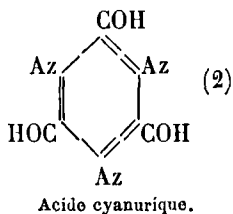
Syn. : Cyanétholine, .

Liquide huileux de densité 1,1271 à 15° .

ACIDE CYANURIQUE. — L'acide cyanurique est un trimère de l'acide cyanique, il répond à la formule $\text{C}^3\text{Az}^3\text{H}^3\text{O}^3 + 2 \text{H}^2\text{O}$



On le désigne encore sous les noms d'*acide isocyanurique*, de *tricarbonimide* et de *triuret*. Il peut, comme l'acide cyanique, présenter un isomère qui serait, lui, l'acide cyanurique vrai et répondrait à la formule :



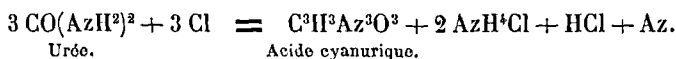
Il est possible que ce soient deux formes tautomères. On connaît des éthers qui correspondent à ces deux formes, mais

on ne sait pas encore avec certitude à laquelle des deux il faut rapporter ces éthers.

On obtient l'acide cyanurique en chauffant avec de l'eau ou une solution alcaline le trichlorure de cyanogène (CAzCl)³ ou le dérivé bromé correspondant.

Cette synthèse conduirait à considérer l'acide ainsi formé, s'il n'y avait pas de transposition moléculaire, comme renfermant des oxhydryles et par conséquent comme répondant à l'acide cyanurique vrai (formule 2). Cet acide se forme encore dans un grand nombre de réactions.

Pour le préparer, on chauffe de l'urée jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de dégagement ammoniacal, on reprend alors le résidu par la soude étendue, on filtre et on précipite par l'acide chlorhydrique. On peut encore, et dans ce cas les rendements sont meilleurs, faire passer un courant de chlore dans de l'urée chauffée à 130°-140°. La réaction est la suivante :



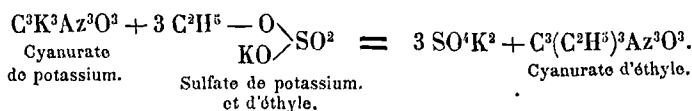
On traite par l'eau froide, qui dissout le chlorure d'ammonium, et on reprend par l'eau bouillante.

L'acide cyanurique cristallise dans l'eau en prismes monocliniques. Il est acide au tournesol et tribasique. Il est soluble dans 40 parties d'eau froide,

Chauffé vers 360°, il régénère de l'acide cyanique.

Le perchlorure de phosphore le transforme en chlorure de cyanogène solide (CAzCl)³ (Beilstein).

Éthers cyanuriques. — On les obtient, à côté des éthers isocyaniques, dans la préparation de ceux-ci par le procédé de Wurtz; ou encore en distillant un mélange de cyanurate et d'un sulfovinat de potassium :



Les éthers cyanuriques sont solides, cristallisés, dépourvus

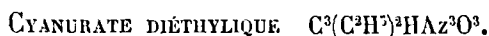
d'odeur; ils se transforment par distillation en éthers isocyaniques.



On l'obtient par la distillation sèche de la méthylacétylurée. Il fond à 222°.



On peut l'obtenir en traitant le cyanurate d'argent par l'iodeure de méthyle. Il fond à 175°-176°.



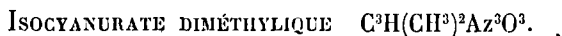
Il se forme comme produit accessoire dans la préparation de l'éther triéthylique. Il fond à 173°.



Fond à 95°, et bout à 276°.

ÉTHERS ISOCYANURIQUES. — Ces éthers se forment en même temps que les éthers iminocarboniques (éthers cyaniques vrais de Cloëz) par l'action des alcoolates de sodium sur le chlorure de cyanogène.

On les obtient le plus facilement en chauffant le tribromure de cyanogène $(CAzBr)^3$ avec les alcoolates dissous dans l'alcool.



On le prépare en chauffant l'éther triméthyle correspondant avec du sodium, en présence d'alcool méthylique. Il se décompose entre 165° et 170°.



Fond à 135° et bout à 265°.



On l'obtient en saponifiant partiellement par l'eau de baryte l'éther triéthylique.



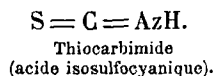
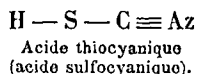
Fond à 29°.

THIOCARBIMIDE

Syn. : Acide isosulfocyanique.

En remplaçant dans le carbimide l'atome d'oxygène par un atome de soufre, on obtient le carbimide sulfuré; ce corps se comporte au point de vue chimique comme le carbimide.

De même que celui-ci, il peut exister sous deux formes tautomériques :



le premier de ces corps correspond à l'acide cyanique, le second à l'acide isocyanique.

Mais, tandis que l'on ne connaît pas l'acide cyanique vrai à l'état libre, l'acide thiocyanique au contraire existe. En revanche, le thiocarbimide n'est pas isolable, tandis qu'au contraire, le carbimide l'est.

A ces deux formes se rattachent deux séries d'éthers. Ceux qui dérivent de l'acide thiocyanique sont désignés généralement sous le nom de *rhodanates*, ceux qui correspondent au thiocarbimide sont désignés sous le nom de *sénévols*.



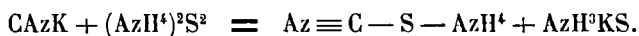
Syn. : Acide sulfocyanique, acide rhodanique.

Le rhodanate d'allyle se trouve combiné au glucose et au sulfate acide de potassium dans la moutarde noire. La combinaison porte le nom de myronate de potassium.

On a trouvé des rhodanates en petite quantité comme pro-

duits normaux dans l'urine de l'homme, du cheval, du chien et d'autres animaux. On en a également trouvé dans la salive de l'homme (Bruylants).

Préparations. — On obtient les rhodanates soit en fondant les cyanures avec du soufre, soit, plus simplement, en les soumettant à l'ébullition avec une solution d'hydrogène sulfuré ou de sulfure d'ammonium :



On obtient l'acide sulfocyanique pur en décomposant le cyanate de mercure par l'hydrogène sulfuré. On l'obtient anhydre en chauffant à 40° sa solution aqueuse dans le vide, en séchant sa vapeur sur le chlorure de calcium et en le condensant dans un mélange réfrigérant. D'abord, liquide, il cristallise; il bout à 12°,5. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool et possède une réaction acide.

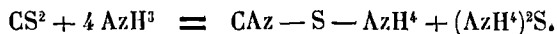
Au contact des acides forts, l'acide sulfocyanique est décomposé en acide cyanhydrique (méthanenitrile) et acide persulfocyanique ($\text{C}^2\text{H}^2\text{Az}^2\text{S}^3$).

Les rhodanates solubles (sulfocyanates) donnent avec les persels de fer en solution acide une coloration rouge sang très intense.

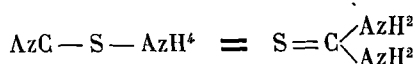
Le *sulfocyanate de potassium* se prépare en fondant un mélange de 32 parties de soufre, 17 parties de carbonate de potassium et 46 grammes de ferrocyanure de potassium desséché. On chauffe jusqu'à commencement de décomposition et l'on reprend la masse coulée, refroidie et pulvérisée par l'alcool bouillant. Le sulfocyanate se dépose par refroidissement.

Il forme de longs prismes incolores, déliquescents à l'air, ce qui montre sa grande solubilité dans l'eau. Il sert à préparer par double décomposition les rhodanates des métaux lourds.

Le *sulfocyanate d'ammonium* se prépare en chauffant le sulfure de carbone avec une solution alcoolique d'ammoniaque :



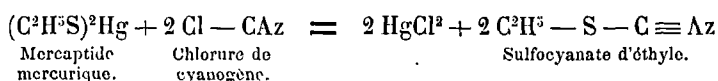
Il fond à 147° et se transforme à 170° en thio-urée :



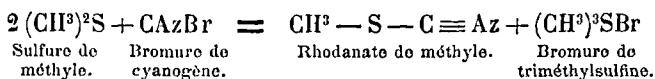
Cette réaction s'explique beaucoup mieux en assimilant le sulfocyanate au carbimide.

Le sulfocyanate de mercure $(\text{CAzS})^2\text{Hg}$ est une poudre grisâtre foisonnant énormément par inflammation ; aggloméré en cylindres il constitue les *serpents de Pharaon*.

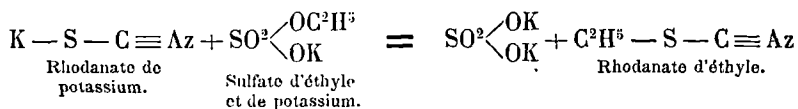
ÉTHERS RHODANIQUES. — On les obtient en traitant les mercaptides (combinaisons des mercaptans avec les métaux) par le chlorure de cyanogène :



ou en chauffant les sulfures alcooliques avec le bromure de cyanogène :

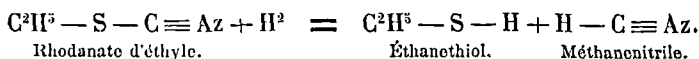


On les prépare encore en chauffant le sulfocyanate de potassium avec les sels des acides sulfoviniques :

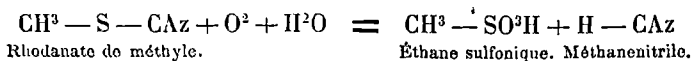


ou en traitant le sulfocyanate de potassium par les iodures alcooliques.

Les éthers rhodaniques, traités par l'hydrogène naissant, se scindent en mercaptan et en acide cyanhydrique :

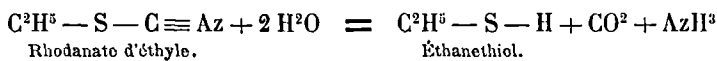


Oxydés par l'acide azotique, ils donnent des acides sulfoviniques :

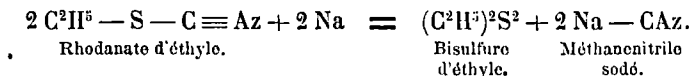


L'acide chlorhydrique, en tube scellé, les transforme en

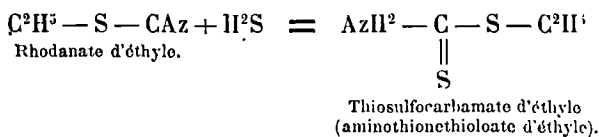
mercaptan et acide cyanique ou plutôt en produits de dédoublement de ce dernier :



Le sodium métallique les dédouble à 100° en bisulfures et en cyanure de sodium :

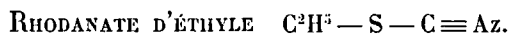


Les éthers rhodaniques fixent à 100° de l'hydrogène sulfuré, en donnant des éthers thiosulfocarbamiques :

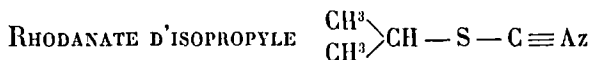


Syn. : Sulfo cyanate de méthyle.

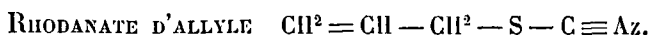
On l'obtient en chauffant molécules égales de sulfo cyanure de potassium et de sulfate double de méthyle et de calcium. C'est un liquide à odeur alliagée, bouillant à 133°.



Préparé comme son homologue inférieur; il bout à 142°.



Bout à 152°-153°.



Syn. : Sulfo cyanate d'allyle.

Cet isomère de l'essence de moutarde s'obtient avec le sulfo cyanate d'ammonium et le bromure d'allyle. C'est un liquide à odeur alliagée, bouillant à 161°; il se transforme lentement à

la température ordinaire en essence de moutarde. Il ne se combine pas à l'ammoniaque, ce qui le distingue de cette dernière.

ÉTHERS DE LA SULFOCARBIMIDE $S=C=AzH$

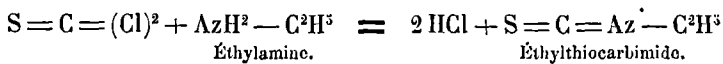
Syn. : Sénévols, éthers isosulfocyaniques, essences de moutarde.

Ces dérivés, qui correspondent à l'acide isocyanique (carbimide), présentent une certaine importance à cause de la facilité avec laquelle ils entrent en réaction.

L'acide qui leur correspond n'est pas connu.

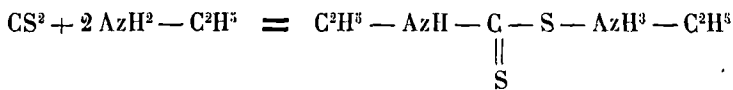
Leur étude est due surtout à Hofmann.

Préparations. — 1° *On les prépare par l'action du chlorosulfure de carbone sur les amines primaires :*

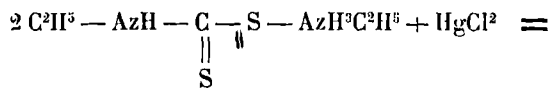


2° *Au moyen du sulfure de carbone et des amines primaires.*

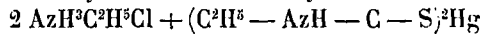
— Le sulfure de carbone, en solution dans l'alcool absolu ou dans l'éther anhydre, réagit sur les amines primaires, pour donner des thiosulfocarbamates d'amines :



Ces thiosulfocarbamates, traités par le bichlorure de mercure, donnent naissance, avec élimination d'amine, à un thiocarbamate de mercure :



Éthylthiosulfocarbamate d'éthylammonium.

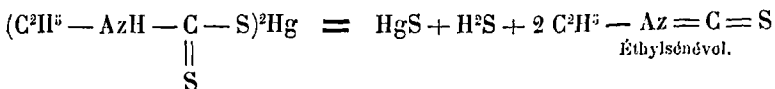


Chlorhydrate
d'éthylamine.

||
S

Éthylthiosulfocarbamate de mercure.

Celui-ci, chauffé, se dédouble en sulfure de mercure, hydrogène sulfuré et sénévol :



C'est là un moyen de caractériser les amines primaires, car les sénévols possèdent une odeur forte.

On peut provoquer le dédoublement des thiocarbamates soit avec le perchlorure de fer, soit avec l'iode en solution alcoolique.

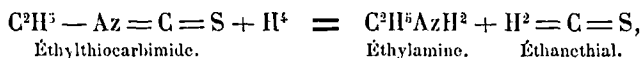
3° *Par la transformation des rhodanates.* — On les obtient par la transformation partielle des rhodanates en sénévols. Cette transformation s'effectue le plus facilement en chauffant les rhodanates en tube scellé vers 180°; elle est rarement complète.

4° *Au moyen des carbimides et du sulfure de phosphore.* — Enfin, comme nous l'avons vu, les isocyanates, sous l'influence du sulfure de phosphore, se transforment en isosulfocyanates :

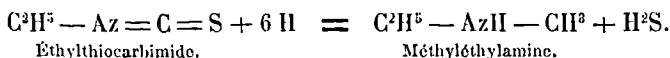


Propriétés. — Les éthers isosulfocyaniques sont le plus souvent liquides et volatils sans décomposition; ils possèdent une odeur piquante, se rapprochant plus ou moins de celle de l'essence de moutarde, et sont vésicants comme elle. Ils sont peu ou pas solubles dans l'eau.

1° *Action de l'hydrogène.* — L'hydrogène naissant les dédouble en amines et en aldéhyde méthylique sulfurée (méthanthial) CH^2S :

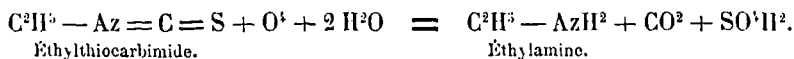


mais en même temps, il se forme un peu d'une amine secondaire et il se dégage de l'hydrogène sulfuré :

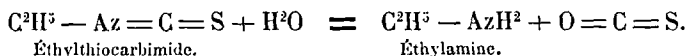


Ces réductions se font avec le zinc et l'acide chlorhydrique.

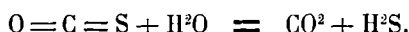
2° *Action de l'oxygène.* — Les agents d'oxydation, et en particulier l'acide azotique, les scindent en amine, acide carbonique et acide sulfurique :



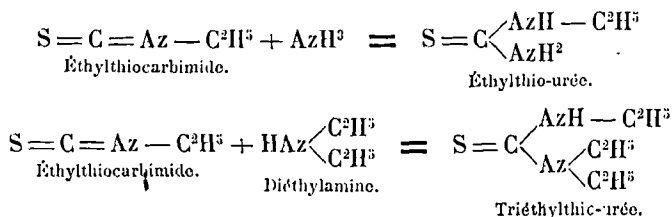
3° *Action des acides concentrés.* — L'acide sulfurique concentré les dédouble par hydratation en amine et oxysulfure de carbone :



L'acide chlorhydrique, en tube scellé, à 100°, opère le même dédoublement, mais celui-ci va plus loin, en ce sens que l'oxy-sulfure de carbone est à son tour dédoublé, par hydratation, en acide carbonique et hydrogène sulfuré :



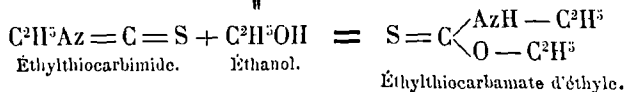
4° *Action de l'ammoniaque.* — Les sénévols se combinent facilement à l'ammoniaque, ou aux amines primaires et secondaires pour donner des thio-urées substituées :



Cette réaction permet de distinguer facilement les sénévols des éthers rhodaniques.

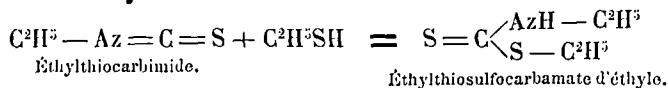
Les sénévols se combinent aussi avec la triéthylphosphine.

5° *Action des alcools.* — Chauffés en tubes scellés à 110° avec les alcools, les sénévols s'y combinent directement et donnent des thiocarbamates :



Cette réaction est parfois invoquée pour établir la diagnose d'une fonction alcool ou phénol.

Action des mercaptans. — Les mercaptans donnent une réaction absolument analogue à celle des alcools. Elle conduit à la formation de thiosulfocarbamates :



MÉTHYLSÉNÉVOL $\text{CH}^3 - \text{Az} = \text{C} = \text{S}$.

Syn. : Isosulfo cyanate de méthyle, méthylthiocarbimide, essence de moutarde de l'alcool méthylique.

Ce sénévol fond à 35° , bout à 119° et possède une odeur piquante.

ÉTHYLSÉNÉVOL $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{Az} = \text{C} = \text{S}$.

Syn. : Isosulfo cyanate d'éthyle, etc.

On le prépare au moyen de l'isocyanate d'éthyle et du sulfure de phosphore.

Il est liquide et bout à 131° .

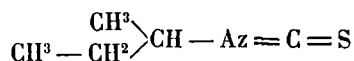
ISOBUTYLSÉNÉVOL $(\text{CH}^3)^2 = \text{CH} - \text{Az} = \text{C} = \text{S}$.

Bout à 162° .

BUTYLSÉNÉVOL $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{Az} = \text{C} = \text{S}$.

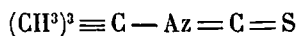
Bout à 167° .

Le sénévol de l'alcool butylique secondaire



qui se trouve dans l'essence cochlearia bout à $159^\circ,5$.

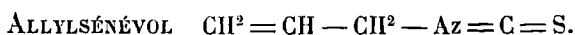
Le sénévol de l'alcool butylique tertiaire



fond à $10^\circ,5$ et bout à 140° .

Les sénévols des alcools saturés homologues n'offrent rien de particulier.

SÉNÉVOLS D'ALCOOLS A FONCTION ÉTHYLÉNIQUE. — Les propriétés et les modes de préparation de ces corps sont les mêmes que ceux des corps que nous venons d'étudier.



Syn. : Essence de moutarde, essence de raifort, isosulfocyanate d'allyle, allylthiocarbimide.

Cette essence ne préexiste pas dans les plantes, mais elle se forme dans le dédoublement d'un glucoside, le *myronate de potassium* :



sous l'influence d'un ferment soluble, la *myrosine*. Ces deux éléments ne sont pas contenus dans la même cellule (Guignard).

On a trouvé du myronate de potassium dans la moutarde noire (*sinapis nigra*) le *sinapis juncea*, le raifort (*cochlearia armoracia*), l'alliaire (*alliarica officinalis*), le thlaspi (*thlaspi arvense*), à côté d'essence d'ail, et dans les racines de réséda (*reseda odorata*).

On l'a obtenu synthétiquement en faisant réagir l'iodure d'allyle sur le sulfocyanate de potassium (Berthelot et de Luca). Il se forme d'abord du rhodanate d'allyle qui s'isomérisé par la distillation en allylsénévol.

La moutarde donne à côté du sénévol, si la fermentation sinapique se fait à 0°, le rhodanate d'allyle isomérique.

On prépare l'essence de moutarde en délayant les semences de moutarde noire, privées d'huile, dans 3 à 6 parties d'eau ; on y ajoute ensuite une macération aqueuse de moutarde blanche, opération nécessitée par la faible quantité de myrosine contenue dans la moutarde noire. On laisse en contact 24 heures et on distille ; 100 parties de semences donnent environ 0,7 parties d'essence.

C'est un liquide à odeur forte, provoquant les larmes. Déposé sur la peau, il produit la vésication avec une sensation douloureuse de brûlure. Il bout à 130°,7. L'essence de moutarde est très peu soluble dans l'eau, mais miscible en toutes proportions à l'alcool absolu et à l'éther.

Abandonné longtemps au contact de l'eau, l'allylsénévol perd du soufre et donne le cyanure d'allyle $\text{C}^3\text{H}^5\text{CAz}$. Ses réac-

tions et ses dédoublements sont les mêmes que ceux des sénévols dérivés d'alcools saturés.



Syn. : Isosulfocyanate de crotonyle, buténylthiocarbimide.

Bout à 179°.

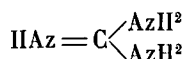


Syn. : Isosulfocyanate d'angélyle, penténylthiocarbimide,

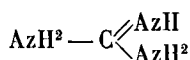
Bout à 190°.

CORPS RENFERMANT DEUX FONCTIONS AMINE ET UNE FONCTION IMINE

Groupe guanidique. — Le premier terme de cette série et qui sert de pivot au groupe est la guanidine :



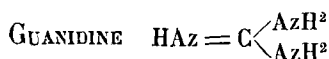
On peut la considérer comme une aminoamidine dérivée du méthane et l'appeler amino-méthanamidine :



ou la considérer comme dérivant de l'urée par le remplacement de l'atome d'oxygène par un reste bivalent imine :



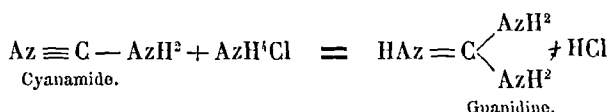
En réalité, ce corps ne peut avoir d'analogue, il ne peut que former des dérivés et, par cela même, constitue une espèce particulière de fonction complexe.



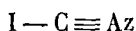
Syn. : Diamino-imino-méthane.

On l'a trouvée dans les germes des vesces étiolées (Schulze).

On l'obtient synthétiquement en chauffant à 100° le cyanamide en solution alcoolique, avec le chlorure d'ammonium :

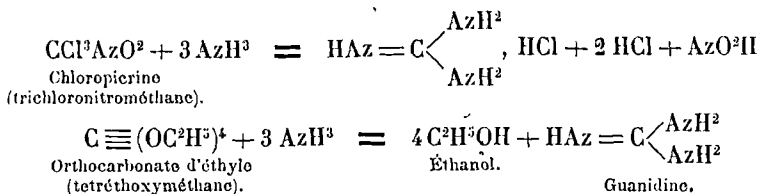


C'est à une réaction identique que l'on doit sa production dans l'action de l'ammoniaque sur l'iodure de cyanogène :



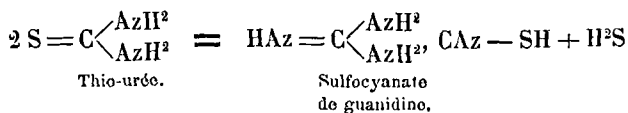
En effet, il se forme d'abord du cyanamide qui réagit sur l'iodure d'ammonium formé.

On l'obtient encore en chauffant à 150° avec l'ammoniaque la chloropierine ou l'éther orthocarbonique :



On la prépare au moyen du sulfocyanate d'ammonium. Ce sel, bien desséché, est chauffé dans une cornue à 180°-190° pendant 20 heures. On reprend la masse refroidie par l'eau, on décolore par le noir animal et on purifie, par cristallisation dans l'eau ou l'alcool, le sulfocyanate de guanidine formé.

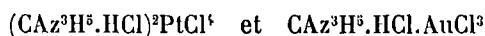
Le rhodanate d'ammonium (sulfocyanate) donne d'abord de la thio-urée qui perd ensuite de l'hydrogène sulfuré en donnant un rhodanate de guanidine :



Pour avoir la guanidine libre; on traite 100 parties du sel par 58 parties de carbonate de potassium et 200 parties d'alcool à l'ébullition. On obtient ainsi un carbonate de guanidine que l'on décompose à froid par l'eau de baryte employée en quantité calculée.

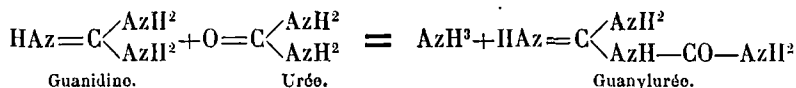
La guanidine se présente sous forme de masse cristalline déliquescente; elle est très soluble dans l'eau et l'alcool; c'est une base forte qui attire l'acide carbonique de l'air et en fixe une molécule en même temps qu'une molécule d'eau.

Elle se conduit comme un corps monobasique, ainsi que le montrent son chloroplatinate et son chloro-aurate :

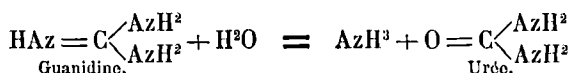


Cette dernière combinaison, peu soluble dans l'eau, est en longues aiguilles jaune foncé et peut servir à la caractériser.

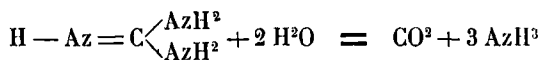
On peut encore caractériser les guanidines en les fondant avec de l'urée : il se forme des *guanylurées* que l'on désigne sous le nom de *dicyanodiamidines*. La guanidine donne la guanylurée :



L'ébullition avec l'eau de baryte transforme la guanidine en urée et ammoniacque :



Si l'on opère avec un alcali ou un acide concentré, le dédoublement est intégral et l'on n'obtient que de l'acide carbonique et de l'ammoniacque :

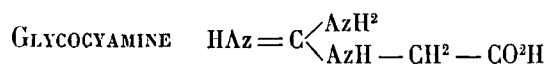


Syn. : Méthyluramine, méthylamino-amino-imino-méthane.

On l'obtient en oxydant la créatine par l'oxyde de mercure ou le bioxyde de plomb en solution aqueuse sulfurique.

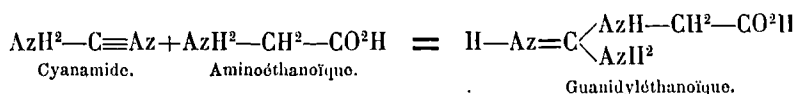
On connaît un certain nombre de corps appartenant à la série aromatique, et qui résultent du remplacement des restes d'alcools par des restes de phénols.

AMIDES DÉRIVÉS DE LA GUANIDINE. — La guanidine et ses homologues constitués sur le type de l'urée, peuvent, comme cette dernière, donner avec les acides des amides en chaîne ouverte ou en chaîne fermée. Leur nombre est relativement restreint, nous ne signalerons que les plus importants.



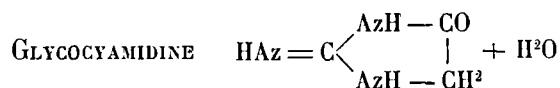
Syn. : Acide guanidylacétique, guanidyléthanoïque.

On l'obtient en laissant en contact pendant quelques jours en solution aqueuse un mélange de cyanamide, de glycolle et d'ammoniaque. C'est là, comme nous l'avons déjà vu, une méthode générale de préparation des dérivés guanidiques :



C'est un corps cristallisé, soluble à 14°,4 dans 227 parties d'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'alcool et l'éther. Il se combine aux bases et aux acides.

Le chlorhydrate, chauffé à 160°, donne de l'eau et le chlorhydrate de glycoeyamidine.

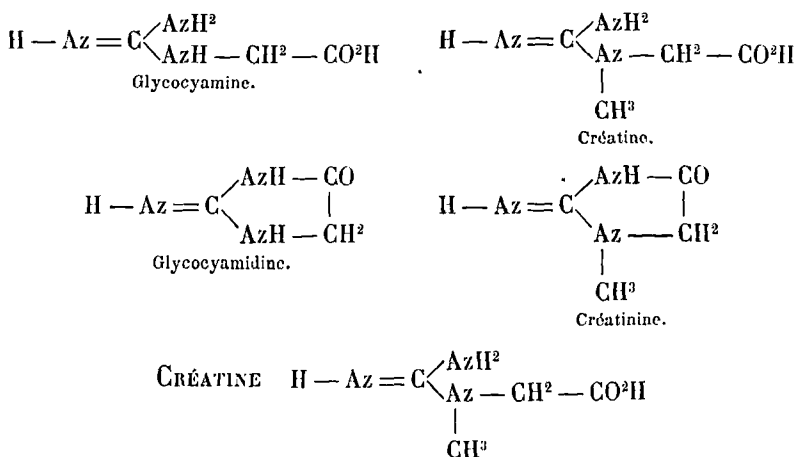


Syn. : Imino-uraminidoéthane.

C'est le dérivé à chaîne fermée correspondant à la glycoeyamine.

On l'obtient au moyen de son chlorhydrate que l'on traite par l'oxyde de plomb hydraté. Ce corps cristallise en petites lamelles solubles dans l'eau à laquelle elles communiquent une réaction alcaline.

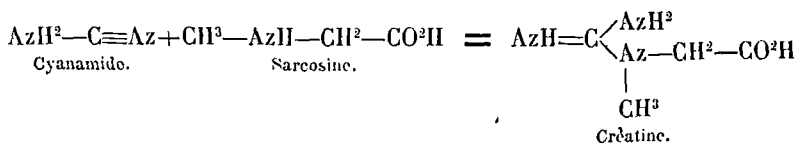
A ces deux dérivés se rattachent deux corps d'une plus grande importance, ce sont la créatine et la créatinine, qui sont : le premier le dérivé méthylé à l'azote de la glycoeyamine, le second le même dérivé méthylé de la glycoeyamidine :



Syn. : Acide méthylguanidylacétique, méthylguanidyléthanoïque.

La créatine est un corps que l'on trouve normalement dans les muscles. Son nom, d'ailleurs, rappelle son origine (*κρεαξ, chair*). Elle fait partie des diverses sécrétions ou excrétiens des animaux. On l'a rencontrée dans le cerveau de l'homme, du chien, du pigeon, mais non dans celui du bœuf. La viande de poulet en renferme 0^{sr},33 p. 100, celle de cheval en renferme moins.

On l'obtient synthétiquement par le procédé qui a servi à préparer la glycoeyamine. On met en présence le méthylglyco-colle (sarcosine), le cyanamide et l'ammoniaque et on laisse en contact à froid :



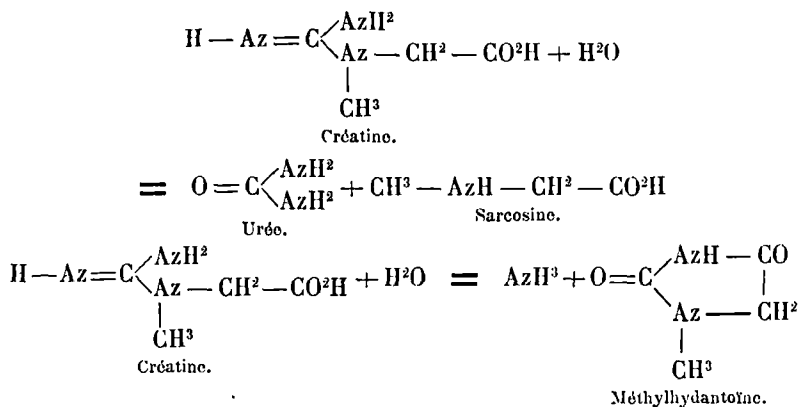
On la prépare en la retirant de l'extrait de viande. On dis-

sout celui-ci dans 20 parties d'eau, on précipite par l'acétate de plomb, on filtre. On sépare l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, on concentre et on laisse cristalliser. On lave les cristaux obtenus avec l'alcool à 88° et l'on purifie par cristallisation dans l'eau.

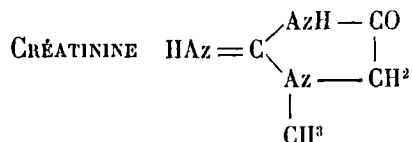
Elle forme des prismes monocliniques qui perdent leur eau de cristallisation à 100°. Elle est soluble dans environ 75 parties d'eau froide, presque insoluble dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther.

Elle est neutre.

La baryte en solution aqueuse la transforme à chaud en urée, méthylglyocolle, méthylhydantoïne et ammoniacque :



Chauffée avec des acides minéraux, elle se transforme en *créatinine*.



Elle existe normalement dans l'urine de l'homme, qui en excrète environ 1^{gr},12 par vingt-quatre heures (Neubauer). On l'a signalée dans la viande de plusieurs mammifères et de différents poissons.

On l'obtient synthétiquement avec la créatine. On peut la retirer de l'urine.

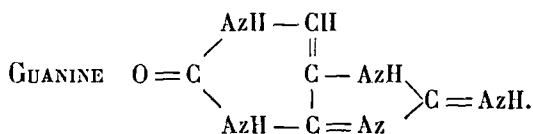
Pour cela, on évapore l'urine à 1/4 de son volume primitif, on la traite par l'acétate de plomb et l'on filtre. Débarrassée du plomb par le carbonate de soude ou l'hydrogène sulfuré, la liqueur est neutralisée et précipitée par une solution concentrée de sublimé. On recueille alors le précipité, on le décompose en présence de l'eau par l'hydrogène sulfuré, on décolore par le noir animal et l'on concentre. Les cristaux obtenus sont purifiés par cristallisation dans l'alcool fort.

Elle forme des prismes monocliniques, solubles dans 11,5 parties d'eau à 16° et dans 102 parties d'alcool absolu à la même température. Quand on la chauffe en tube scellé avec de l'eau de baryte, elle donne de l'ammoniaque et de la méthylhydantoïne.

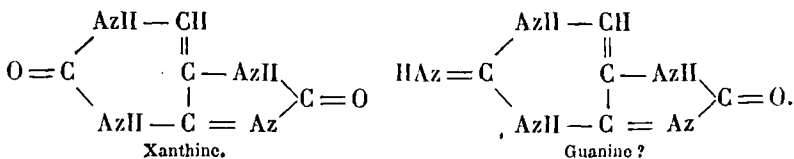
Oxydée par le permanganate de potassium, elle donne de la méthylguanidine et de l'acide oxalique.

Elle réduit la liqueur de Fehling à l'ébullition et l'oxydure cuivreux reste en solution; c'est elle qui trouble souvent la recherche du glucose dans l'urine.

Amides dérivés de la guanidine et de l'urée.



La guanine n'est autre chose que de la xanthine dont un atome d'oxygène est remplacé par un groupement imine =AzH. On ne sait pas quel est celui des deux carbonyles qui a subi le remplacement; de là deux formules possibles pour la guanine :



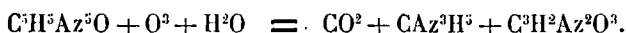
La guanine existe dans le guano et dans les excréments

d'araignée, dans le pancréas, dans la peau des amphibiens et des reptiles, dans la levure de bière.

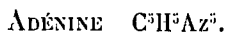
On l'a rencontrée sous forme de concrétions dans certains ligaments, et aussi dans les cartilages. On la trouve dans tous les organes qui sont riches en noyaux cellulaires.

Préparation. — On l'extrait du guano. On divise dans l'eau le guano du Pérou finement pulvérisé et on le traite par un lait de chaux. On chauffe, on sépare le liquide brun et on recommence le traitement aussi longtemps que l'eau se colore. Le résidu renferme de l'acide urique et presque toute la guanine. On le chauffe alors avec du carbonate de soude tant que l'acide chlorhydrique y occasionne un précipité. On précipite la guanine et on la purifie par ébullition avec l'acide azotique concentré. L'azotate obtenu est ensuite décomposé par l'ammoniaque.

C'est une poudre amorphe, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'ammoniaque concentrée. Elle n'est pas décomposée lorsqu'on la chauffe à 250° avec de l'eau. Oxydée par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium, elle donne de l'acide parabanique et de la guanidine :



Elle est neutre.



La constitution de ce corps n'est pas connue avec certitude; cependant, il est hors de doute que c'est un dérivé guanidique.

C'est un corps très abondant dans l'organisme animal. Il provient, d'après M. Kossel, du dédoublement de la nucléine.

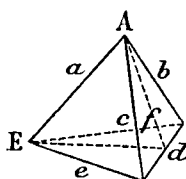
On l'a trouvé dans la levure de bière et dans les feuilles de thé.

On prépare l'adénine au moyen du tissu pancréatique.

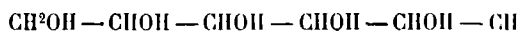
Ce corps forme des aiguilles pouvant atteindre un centimètre de long, cristallisant avec 3H²O, blanchissant vers 54° en perdant de l'eau, solubles dans 1086 parties d'eau froide à la température ordinaire.

ERRATA

- Page 90, ligne 24, *au lieu de* : $P = 6,66 \times C$, *lire* : $P \times C = 6,66$.
 Page 156, ligne 13, *au lieu de* : sur un miroir MM', *lire* : sur un miroir MM.
 Page 167, sur la figure en haut à droite, *mettre* : H, *au lieu de* : H'.
 Page 171, mettre après le deuxième alinéa la formule suivante :

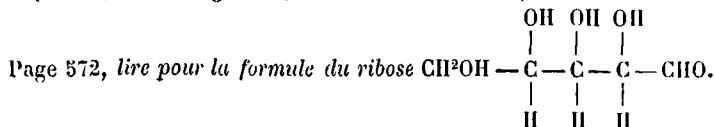


- Page 183, troisième ligne en commençant par le bas, *lire* : halogénées, *au lieu de* : hlogénées.
 Page 206, lignes 8 et 10 en commençant par le bas, *lire* : volume, *au lieu de* : poids.
 Page 272, ligne 17, *lire* : tétradécane diol, *au lieu de* : heptadécane diol.
 Page 327, ligne 7 en remontant, *lire* : Schiff, *au lieu de* : Schmidt.
 Page 383, ligne 10 en remontant, *lire* : faciles, *au lieu de* : facile.
 Page 503, titre, *lire* : Diols, *au lieu de* : Dio.
 Page 542, note 2, *au lieu de* : luvélose, *lire* : lévulose.
 Page 544, formule, *au lieu de* :



- Page 545, dernier mot, *au lieu de* : Piatti, *lire* : Piutti.
 Page 557, la figure 5 des acides bibasiques intitulée : acide saccharique n'est pas en réalité identique à 3, mais est son énantiomorphe, mais nous n'avons considéré que les isomères stéréochimiques, les énantiomorphes possédant des propriétés identiques à part leur action sur la lumière polarisée et leurs combinaisons avec les corps actifs.

Page 568, en bas à gauche, *au lieu de* : thanediol, *lire* : Éthane diol



Page 847, à amide oléique $\text{C}^{17}\text{H}^{33}\text{COAzH}$, *lire* : $\text{C}^{17}\text{H}^{33}\text{COAzH}^2$.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME PREMIER 1)

	Pages.
INTRODUCTION	1
Espèce chimique	2
États physiques de l'espèce chimique.	2
Dissolution et cristallisation	3
Précipitation fractionnée	6
Liquéfaction fractionnée et solidification partielle.	7
Distillation fractionnée.	8
Coefficient de partage (séparation par solubilité	13
Isolement d'un gaz à l'état de pureté.	14
Caractères physiques permettant de savoir si un corps est pur	15
Forme cristalline, point de fusion, solubilité	15
Caractères de pureté des corps liquides.	19
Détermination du point d'ébullition.	19
Pureté des gaz	20
Corps simples.	20
Corps composés.	21
Combinaison	21
Lois de la combinaison chimique	22
Loi de la constance de l'espèce chimique	22
Lois des équivalents	23
Loi des proportions multiples.	24
Lois de Gay-Lussac	25
Chimie minérale et chimie organique	26
Recherche qualitative des différents éléments entrant dans la constitution des corps organiques.	28
Carbone.	28
Hydrogène.	29
Oxygène	29

(1) Cette table n'est en réalité qu'un sommaire et beaucoup de corps n'y figurent pas, quoique cependant leur étude ait été faite avec détails dans le corps du livre. Le second volume contiendra une table complète des matières.

	Pages.
Azote	29
Chlore. Brome. Iode	31
Soufre	33
Phosphore	34
Autres éléments	34
Méthodes qui permettent de faire l'analyse quantitative d'un composé organique	35
Dosage du carbone et de l'hydrogène	35
Dosage du carbone et de l'hydrogène dans les corps qui renferment du chlore, du brome, de l'iode ou de l'azote	41
Dosage de l'azote	43
Méthode de Dumas	43
Méthode de Will et Varrentrap	46
Méthode de Kjeldahl	48
Dosage des éléments halogènes, chlore, brome, iode	49
Dosage du soufre	52

Grandeur moléculaire.

Atome	53
Loi d'Avogadro et d'Ampère	53
Calcul de la densité de vapeur théorique	57
Constitution des gaz	60
Poids moléculaire	64
Méthodes physiques de détermination du poids moléculaire	65
Densité de vapeur	65
Méthode de V. Meyer	66
Méthode d'Hofmann	66
Détermination de la densité de vapeur au moyen de la vitesse du son	59
Cryoscopie	71
Tonométrie	75
Osmose, pression osmotique	79
Détermination du poids moléculaire par la tension superficielle	82
Détermination du poids moléculaire par les méthodes chimiques	83
Méthodes d'addition	85
Méthode par substitution	86
Comparaison expérimentale des diverses méthodes de détermination des poids moléculaires	87
Atome, poids atomique	88

Établissement de la formule d'un corps.

Équivalents	95
Nombre d'atomes dans une molécule	98
Valence ou valeur de combinaison	99
Restes, résidus ou radicaux	102

TABLE DES MATIÈRES.

	949
	Pages.
Accumulation du carbone dans les combinaisons organiques	104
Saturation du carbone par lui-même	105
Quadrivalence du carbone	107

Fonction chimique.

Fonctions primaires	113
Fonctions primaires oxygénées	113
Fonctions primaires azotées	114
Fonctions primaires oxygénées et azotées	117
Fonctions primaires dérivées	119
Fonctions secondaires	121
Fonctions secondaires oxygénées	121
Fonctions secondaires azotées	122
Fonctions secondaires oxygénées et azotées	122
Fonctions secondaires dérivées	122
Fonctions tertiaires oxygénées et azotées	123
Liste des groupements fonctionnels oxygénés	124
Établissement expérimental de la formule des groupements fonctionnels	124
Groupement fonctionnel alcool primaire	124
Groupement fonctionnel aldéhyde	126
Groupement fonctionnel acide	127
Autres groupements fonctionnels oxygénés	129
Groupements fonctionnels azotés	131
Groupement fonctionnel amine	131
Groupement fonctionnel imine	132
Groupement fonctionnel nitrile	133
Groupements fonctionnels oxygénés et azotés	134
Groupement fonctionnel aldéhydate d'ammoniaque	134
Groupement fonctionnel amide	134
Accumulation des fonctions dans une molécule	135
Isomérisation	136
Isomérisation proprement dite. Isomérisation de position	137
Isomérisation de compensation	139
Calcul du nombre des isomères de position	139

Stéréochimie.

Polymérisation	174
Polymérisation avec retour au type primitif	174
Polymérisation sans retour au type primitif	175
Tautomérisation	176
Établissement de la formule de constitution	177
Division de la chimie organique	181
Plan de l'ouvrage	183

PREMIÈRE PARTIE

FONCTIONS SIMPLES

	Pages.
Carbures d'hydrogène.	185
Nouvelle nomenclature de la série acyclique adoptée par le Congrès de Genève.	189
Carbures saturés d'hydrogène	193
Méthane.	204
Éthane.	207
Osokérite, paraffines, vaselines.	208
Carbures éthyléniques.	209
Éthène.	223
Propène.	223
Amylènes.	224
Carbures acétyléniques.	226
Carbures acétyléniques vrais et carbures acétyléniques bisub- stitués	234
Caractères distinctifs de ces deux classes de carbures.	
Éthine.	238
Carbures alléniques	241
Dérivés halogénés des carbures saturés.	243
Dérivés monohalogénés	245
Méthane chloré	248
Méthane bromé	250
Méthane iodé.	250
Éthane chloré.	251
Éthane iodé.	251
Dérivés dihalogénés des carbures saturés.	252
Préparation des dérivés halogénés $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > CX^2$	p. 252
Préparation des dérivés halogénés $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > CX \dots CX < \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}$	p. 253
Méthane dichloré	254
Méthane dibromé	254
Méthane diiodé	254
Éthane dichloré, 11	255
Éthane dibromé 1.1	255
Éthane diiodé, 11	255
Dérivés halogénés d'addition de la fonction éthylenique.	256
Éthane dichloré, 1.2.	256
Éthane dibromé 1,2.	256
Dérivés trihalogénés	257
Méthane trichloré.	258
Méthane triiodé.	262
Dérivés tétrahalogénés du méthane	263
Méthane tétrachloré.	263

TABLE DES MATIÈRES.

	951 Pages.
Méthane tétraiodé.	263
Dérivés monohalogénés de la fonction éthylénique	263
Éthène tétraiodé.	263
Résumé.	267

FONCTIONS OXYGÉNÉES

Alcools	268
Procédés de préparation communs aux alcools primaires secondaires et tertiaires	270
Méthodes générales de préparation des alcools primaires.	271
Préparations des alcools secondaires.	273
Préparations des alcools tertiaires	276
État naturel	272
Réactions communes aux trois classes d'alcools	280
Caractères distinctifs des alcools primaires secondaires et tertiaires.	283
Méthanol.	297
Éthanol.	299
Propanols.	302
Butanols	304
Pentanols.	305
Aldéhydes.	310
Préparations.	311
Réactifs minéraux.	316
Réactifs organiques	321
Condensations.	323
Réactifs des aldéhydes.	327
Méthanal.	328
Trioxyméthylène	329
Éthanal.	329
Paraldéhyde	330
Métaldéhyde	331
Chloral.	331
Propanal	334
Butanals	335
Pentanals.	335
Acétones	336
Préparations	337
Réactions.	343
Propanone	349
Butanone.	350
Acides.	350
Préparations	351
Propriétés chimiques	357
Méthanoïque	361
Éthanoïque.	364
Propanoïque	366

	Pages
Butanoïques	366
Pentanoïques	368

FONCTIONS AZOTÉES

Amines	371
Amines primaires	373
Amines primaires dérivées des alcools secondaires et tertiaires	380
Préparation des amines secondaires	380
Préparation des amines tertiaires	381
Préparation des amines primaires, secondaires et tertiaires	382
Caractères et réactions des amines primaires, secondaires et tertiaires	386
Méthylamine	394
Éthylamine	395
Nitriles	396
Préparations	397
Propriétés	400
Méthanenitrile	403
Ferrocyanure de potassium	405
Ferryanure	406
Carbylamines	407
Préparations	407
Propriétés	408

FONCTIONS OXYGÉNÉES ET AZOTÉES

Amides	409
Préparations	410
Propriétés	413
Amides secondaires	415
Amides tertiaires	415
Méthanamide	415
Éthanamide	416
Oximes	417
Préparations	418
Propriétés	419
Distinction entre les aldoximes et les cétoximes	420
Transpositions moléculaires	421
Méthanoxime	422
Propanoximes	423

FONCTIONS DÉRIVÉES

Éthers oxydes.

Préparations	424
Propriétés	427

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages
Oxyde de méthyle	428
Oxyde d'éthyle	428

Éthers sels.

Préparations	429
Propriétés	435
Méthanoate de méthyle	436
Méthanoate d'éthyle	436
Éthanoate d'éthyle	436

Éthers sels dérivés des acides minéraux.

Éthers sels des acides univalents	437
Éthers nitreux	437
Éthers nitriques	440
Éthers des acides bivalents	440
Éthers sulfureux	441
Éthers sulfuriques	442
Éthers des acides trivalents	444
Éthers phosphoriques	445
Éthers boriques	445
Éthers à radicaux quadrivalents	446

FONCTIONS CONTENANT DU SOUFRE

Mercaptans	449
Thials	453
Thiones.	453
Acides sulfurés	454
Sulfures d'alcoyles	458
Sulfures d'alcoyles à fonction éthylénique.	460
Sulfines.	461
Oxydes de sulfines.	463
Sulfones	464
Disulfones.	466
Acides sulfoniques.	468

**FONCTIONS RENFERMANT D'AUTRES ÉLÉMENTS
QUE L'HYDROGÈNE, L'OXYGÈNE, L'AZOTE, LE SOUFRE
ET LES ÉLÉMENTS HALOGÈNES**

Dérivés organo-métalloïdiques.

Phosphines, arsines, stibines.	474
Dérivés organiques du bismuth.	481

	Pages.
Composés organiques du bore.	482
Combinaisons organiques du silicium.	483

Dérivés organo-métalliques.

Métaux univalents.	486
Dérivés organo-métalliques du sodium.	486
Métaux bivalents.	487
Dérivés organo-métalliques du zinc.	487
Dérivés organo-métalliques du mercure.	489
Métaux trivalents.	490
Dérivés organo-métalliques de l'aluminium.	490
Métaux quadrivalents.	490
Nickel tétracarbonyle.	490
Fer pentacarbonyle.	491
Dérivés organo-métalliques de l'étain.	491
Dérivés organo-métalliques du plomb.	492

FONCTIONS MULTIPLES

Plan.	494
---------------	-----

Fonctions oxygénées.

Corps renfermant une fonction alcool et une fonction carbure éthylé- nique.	494
Corps renfermant une fonction alcool et une fonction carbure acéty- lénique.	497
Corps renfermant plusieurs fonctions alcool.	498
Corps renfermant deux fonctions alcool.	499
Glycol.	511
Corps renfermant trois fonctions alcool.	512
Corps renfermant quatre fonctions alcool.	523
Alcools quintivalents.	525
Alcools sexvalents.	526
Alcools heptavalents.	530
Corps possédant une fonction aldéhyde et une fonction carbure non saturé.	531
Corps possédant une fonction aldéhyde et une fonction carbure acé- tylénique.	533
Corps possédant une fonction aldéhyde ou cétone et des fonctions al- cool.	533
Division des sucres.	534
Réactions des aldoses et des cétooses.	535
Constitution des hexoses.	538

TABLE DES MATIÈRES.

	955
	Pages.
Synthèses des sucres	542
Synthèses totales.	542
Dédoublément des sucres synthétiques racémiques en leurs compo- sants actifs.	544
Isomérisation des sucres.	546
Passage d'un sucre à son homologue supérieur.	549
Passage d'un aldose à son homologue inférieur.	550
Constitution stéréochimique des sucres.	552
Tableau des isomères du glucose et des acides bibasiques correspon- dants.	557
Fermentation des sucres sous l'influence des levures.	562
Quelques réactions générales du groupe des sucres.	563
Échelle de synthèse des sucres.	564
Corps possédant une fonction aldéhyde et une fonction alcool. . . .	567
Aldéhyde glycolique.	567
Aldol.	568
Aldéhyde oxyisobutyrique	570
Corps possédant une fonction aldéhyde et deux fonctions alcool . .	570
Aldéhyde glycérique.	570
Corps possédant une fonction aldéhyde et trois fonctions alcool. . .	571
Corps renfermant une fonction aldéhyde et quatre fonctions alcool.	571
Arabinose.	572
Xylose	574
Ribose	574
Sucre de canne	575
Isodulcite.	575
Corps renfermant une fonction aldéhyde et cinq fonctions alcool. .	575
Glucoses	576
Guloses.	577
Mannoses.	578
Galactoses.	579
Taloses.	579
Idoses	580
Fructoses.	580
Sorbine.	581
Sucres renfermant deux molécules d'hexoses.	584
Saccharose.	584
Lactose.	585
Maltose.	586
Tréhalose.	587
Sucres renfermant trois molécules d'hexoses	588
Raffinose	588
Mélezitose.	588
Hydrates de carbone.	589
Inuline.	590
Glycogène.	591
Amidon.	592
Cellulose	593

	Pages.
Tunicine	594
Corps renfermant deux fonctions aldéhyde	594
Glyoxal	594
Corps renfermant une fonction cétone et une fonction aldéhyde	596
Méthylglyoxal	598
Aldéhyde acéacétique	598
Corps renfermant deux fonctions cétones	599
Dicétones α	600
Biacétyle	604
Acétylpropionyle	604
Dicétones β	608
Acétylacétone	608
Acétylméthyléthylcétone	609
Méthylacétylacétone	610
Acétylméthylpropylacétone	610
Dicétones γ	610
Acétonylacétone	610
Dicétones δ	613
Corps renfermant une fonction acide et une fonction carbure éthylé- nique	614
Acide acrylique	622
Acides crotoniques	623
Penténoïques	626
Acide hypogéique	629
Acide oléique	629
Acide élaïdique	630
Acide crucique	630
Corps renfermant une fonction acide et une fonction carbure acéty- lénique	631
Acide propargylique	632
Acide tétrolique	632
Acide linoléique	633
Corps renfermant une fonction acide et une fonction alcool	634
Acide glycolique	644
Acide lactique	646
Acide hydracrylique	649
Acides oxybutyriques	650
Lactones	652
Lactones 1.2	656
Lactones γ et δ	656
Butyrolactone	661
Valérolactone	660
Isovolérolactone	660
Corps renfermant une fonction acide et plusieurs fonctions alcool	661
Corps renfermant une fonction acide et deux fonctions alcool	662
Acide glycérique	662
Sérine	663
Acide dioxybutyrique	663

TABLE DES MATIÈRES.

	957
	Pages.
Corps possédant une fonction acide et trois fonctions alcool.	665
— Acide érythrique	665
Acide trioxyisobutyrique.	665
Corps possédant une fonction acide et quatre fonctions alcool.	666
Acide arabonique.	666
Acide ribonique.	667
Acide xylonique.	667
Acide saccharinique.	668
Acide rhamnonique.	668
Corps renfermant une fonction acide et cinq fonctions alcool.	668
Acide gluconique	669
Acide mannonique.	670
Acide gulonique.	671
Acide galactonique.	671
Acide talonique.	672
Acide glycoénique	672
Acide mannitique	673
Acide rhamnohexonique α	673
Acide rhamnohexonique β	673
Corps renfermant une fonction acide et six fonctions alcool.	674
Acide lévulosecarbonique.	674
Acide glucoheptonique α	674
Acide glucoheptonique β . Acide galactosecarbonique.	675
Acide rhamnoheptonique	675
Corps renfermant une fonction acide et une fonction aldéhyde	676
Acide glyoxylique	676
Acide formylacétique	677
Corps renfermant une fonction acide, une fonction aldéhyde et des fonctions alcooliques.	678
Acide glucuronique	679
Corps renfermant une fonction acide et une fonction cétone.	679
Acides cétoniques α	681
Acide pyruvique.	681
Acide propionylformique.	683
Acides β cétoniques	684
Acide acétylacétique.	688
Acétylacétate d'éthyle.	689
Acide méthylacétylacétique.	690
Acides γ cétoniques	690
Acide lévulique	690
Acide acétylbutyrique	691
Acides δ cétoniques	693
Acide acétylbutyrique	693
Corps renfermant une fonction acide, une fonction cétone et une fonction carbure éthylénique.	693
Acide β acétylacrylique	694
Corps renfermant une fonction acide et deux fonctions cétoniques.	694
Acide acétylpyruvique	695

	Pages.
Corps renfermant deux fonctions acide	695
Anhydride carbonique	699
Carbonate de méthyle.	702
Carbonate d'éthyle.	702
Corps possédant deux groupements fonctionnels acides en position 1.2.	703
Acide oxalique	703
Corps possédant deux groupements fonctionnels acide en position 1.3.	709
Acide malonique.	711
Corps renfermant deux groupements fonctionnels acide en position 1.4.	713
Acide succinique	715
Acide pyotartrique	719
Acides diméthylsucciniques	720
Corps possédant deux groupements fonctionnels acide en position 1.5.	723
Acide glutarique.	723
Acide méthylglutarique	724
Corps possédant deux groupements fonctionnels acide en position 1.6.	724
Acide adipique	724
Acide β méthyladipique	725
Corps possédant deux groupements fonctionnels acide en position 1.7.	726
Acide pimélique.	726
Acide subérique.	727
Acide azélaïque.	727
Acide sébacique.	728
Corps renfermant deux fonctions acide et une fonction carbure éthylénique.	728
Acide fumarique	733
Acide maléique.	736
Anhydride maléique.	737
Acide citraconique.	741
Acide mésaconique	741
Acide itaconique.	741
Corps renfermant deux fonctions acide et une fonction carbone acétylénique	743
Acide acétylènedicarbonique.	743
Acide glutinique.	744
Corps renfermant deux fonctions acide et une ou plusieurs fonctions alcool	763
Corps renfermant deux groupements fonctionnels acide et un groupement fonctionnel alcool.	745
Acide tartronique.	746
Acide malique.	747
Corps renfermant deux fonctions acide et deux fonctions alcool.	751
Acides tartriques.	752
Émétiques	760
Corps renfermant deux fonctions acide et trois fonctions alcool.	763
Acides trioxyglutariques.	764
Corps renfermant deux fonctions acide et quatre fonctions alcool	765
Acide allomucique.	767

TABLE DES MATIÈRES.

	959
	Pages.
Acides talomuciques.	767
Acides sacchariques.	768
Acides idosacchariques.	769
Acides mannosacchariques.	769
Acide mucique	770
Corps possédant deux fonctions acide et une fonction cétonique. . .	771
Acide mésoxalique.	772
Acide oxalacétique.	774
Corps renfermant deux fonctions acide et plusieurs fonctions cétoniques.	777
Acide dioxytartrique.	777
Corps renfermant trois fonctions acide.	780
Acide méthane-tricarbone	780
Acide tricarballoylique	781
Corps renfermant trois fonctions acide et une fonction carbure éthylénique	782
Acide aconitique	782
Corps renfermant trois fonctions acide et une ou plusieurs fonctions alcool.	783
Acide citrique.	783
Corps possédant trois fonctions acide et deux fonctions alcool. . . .	789
Acide désoxalique.	789
Corps renfermant quatre fonctions acides.	789
Acide éthane-tétracarbonique.	790
Corps renfermant quatre fonctions acide et une fonction carbure éthylénique.	791
Corps renfermant cinq fonctions acide.	792
Corps renfermant six fonctions acide.	793

Fonctions azotées complexes.

Corps possédant une fonction amine et une fonction carbure éthylénique.	793
Vinylamine	794
Névrine	795
Allylamine	795
Corps possédant une fonction amine et une fonction acétylénique. . .	797
Corps possédant une fonction amine et une fonction alcool.	798
Alcool aminoéthylrique.	799
Choline	800
Corps possédant une fonction amine et deux fonctions alcool. . . .	802
Corps possédant une fonction amine et une fonction aldéhyde. . . .	803
Muscarine.	804
Corps renfermant une fonction amine et une fonction cétone. . . .	805
Aminocétone.	805
Diacétonamine.	807
Triacétonamine.	809

	Pages.
Corps possédant une fonction amine et une fonction acide.	810
Glycocolle.	815
Sarcosine.	817
Bétaïne.	818
Acide hippurique.	819
Alanine.	820
Leucine.	822
Corps renfermant deux fonctions amine.	823
Éthylènediamine	825
Corps renfermant une fonction nitrile et une fonction carbure non saturé.	830
Corps renfermant une fonction nitrile et une fonction alcool.	831
Nitrile glycolique.	831
Nitrile lactique.	831
Corps possédant une fonction nitrile et une fonction cétonique.	832
Nitrile pyruvique.	834
Propionylpropionitrile α	835
Corps possédant une fonction nitrile et une fonction acide.	836
Acide cyanoformique.	836
Acide cyanacétique.	837
Corps possédant une fonction nitrile, une fonction acide et une fonction éthylénique.	839
Acide α cyanocrotonique.	840
Corps renfermant une fonction nitrile, une fonction acide et une fonction alcool.	840
Corps renfermant une fonction nitrile, une fonction acide et une fonction cétone.	841
Acide cyanopyruvique	841
Acide α cyanacéto-acétique.	841
Corps possédant une fonction nitrile et deux fonctions acide.	842
Acide cyanomalonique.	843
Corps renfermant deux fonctions nitrile.	843
Cyanogène	844
Nitrile malonique.	846
Nitrile succinique	846
Corps possédant une fonction amide et une fonction carbure éthylénique	846
Amide crotonique.	847
Amide oléique	847
Amide oléidique.	847
Corps possédant une fonction amide et une fonction alcoolique.	847
Glycolamide.	849
Lactamide	849
Corps possédant une fonction amide et une fonction cétonique.	850
Amide pyruvique.	858
Corps possédant une fonction amide et une fonction acide.	852
Acide succinamique	854
Asparagines.	855

TABLE DES MATIÈRES.

	961
	Pages.
Acide carbamique	857
Uréthanes	858
Uréthylane	860
Éthyluréthane	860
Corps renfermant une fonction amide et une fonction amine	861
Aminoacétamide	861
Corps renfermant deux fonctions amide	862
Oxamide	864
Malonamide	864
Succinamide	864
Urées	866
Urée	867
Uréines	874
Urées monosubstituées	874
Urées disubstituées	875
Urées trisubstituées	875
Urées tétrasubstituées	876
Urées possédant des fonctions dans les résidus soudés à l'azote	880
Urées à fonction acide	880
Éthers allophaniques	880
Amide allophanique	881
Acide hydantoïque	881
Urées à chaîne fermée	882
Méthylène-urée	883
Uréides	884
Uréides en chaîne ouverte	886
Formylurée	886
Acétylurée	886
Uréides à fonctions diverses dans la chaîne latérale	887
Acide oxalurique	887
Uréides à chaîne fermée	887
Uréides à chaîne fermée dérivant des acides alcools	888
Hydantoïne	888
Uréides à chaîne fermée dérivant des acides bibasiques	890
Oxalylurée	890
Acide diméthylparabanique	891
Acide barbiturique	892
Acide dialurique	893
Mésoxalylurée	894
Polyuréides	895
Allantoïne	895
Alloxantine	897
Acide urique	899
Acide purpurique	903
Groupe de la xanthine	904
Xanthine	905
Hypoxanthine	906
Carnine	906

	Pages.
Théobromine	906
Théophylline	907
Caféine	908
Urées sulfurées	909
Thio-urée	911
Urées sulfurées à chaîne fermée	912
Uréides sulfurés en chaîne ouverte	913
Uréides sulfurés à chaîne fermée	913
Urées sélénées	914
Imides des acides bivalents	914
Succinimide	917
Imide carbonique	919
Carbimide	919
Éthers isocyaniques	921
Acide cyanique vrai	923
Cyanate de méthyle	924
Acide cyanurique	924
Éthers cyanuriques	925
Thiocarbimide	927
Acide thiocyanique	927
Rhodanates	930
Éthers de la sulfocarbimide	931
Méthylsénévol	934
Allylsénévol (Essence de moutarde)	935
Corps renfermant deux fonctions amine et une fonction imine	936
Guanidine	937
Glycocyamine	940
Glycoyamidine	940
Créatine	941
Créatinine	942
Amides dérivés de la guanidine et de l'urée	943
Guanine	943
Adénine	944

STÉRÉOCHIMIE

Définition	143
Démonstration de la forme tétraédrique du méthane :	
Au moyen de l'isomérisie	144
Au moyen de la théorie du pouvoir rotatoire	167
Métaldéhyde et paraldéhyde	331
Isomérisation des sucres	546
Formation de stéréo-isomères par fixation d'acide cyanhydrique sur une fonction aldéhyde appartenant à une molécule asymétrique	549
Calcul du nombre des isomères formés par accumulation des car- bones asymétriques dans une molécule	552

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
Isomérisation énantiomorphique et isomérisation stéréochimique.	534
Calcul du nombre des isomères formés par accumulation des atomes de carbones asymétriques dans une molécule quand les extré- mités de la chaîne contenant les carbones asymétriques sont semblables.	535
Constitution stéréochimique des sucres, p. 556.	571
Isomérisation maléique et fumarique, p. 622, 623, 624.	627
Prévision des réactions au moyen de la stéréochimie.	652
Nombre d'isomères des dérivés bisubstitués symétriques des acides succiniques	720
Isomérisation maléique et fumarique	728
Détermination de l'isomère maléique et de l'isomère fumarique. . .	730

