

TRAITÉ  
DE  
CHIMIE GÉNÉRALE

---

20 785. -- PARIS, IMPRIMERIE A. LAHURE  
9, Rue de Fleurus, 9

---

TRAITÉ  
DE  
**CHIMIE GÉNÉRALE**

COMPRENANT

LES PRINCIPALES APPLICATIONS DE LA CHIMIE  
AUX SCIENCES BIOLOGIQUES ET AUX ARTS INDUSTRIELS

PAR

**Paul SCHÜTZENBERGER**

PROFESSEUR AU COLLÈGE DE FRANCE

TOME TROISIÈME

PARIS  
LIBRAIRIE HACHETTE ET C<sup>ie</sup>  
79, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 79

—  
1885

Droits de propriété et de traduction réservés



# TRAITÉ

DE

# CHIMIE GÉNÉRALE

---

## LIVRE PREMIER

### CHIMIE ORGANIQUE — GÉNÉRALITÉS

---

#### CHAPITRE PREMIER

#### APERÇU HISTORIQUE DES DOCTRINES EN CHIMIE ORGANIQUE

---

Les dernières pages du tome précédent ont été consacrées à l'étude des combinaisons les plus simples du carbone; elles servent de lien entre les *produits minéraux* et ce qu'on appelait autrefois *composés organiques*. Ce lien est aujourd'hui assez solide pour enlever à la Chimie organique tout caractère de science spéciale et isolée. Elle ne constitue plus qu'un chapitre occupant une place déterminée dans le vaste cadre où sont groupées les combinaisons des éléments entre eux.

L'histoire des composés du carbone est, il est vrai, fort étendue : elle absorbe à elle seule autant et plus d'espace que le reste de la chimie. Aussi, tout en lui donnant sa position naturelle à la suite des combinaisons des métalloïdes, lui laisserons-nous une certaine indépendance, en commençant un volume et en en finissant un autre avec elle.

Le carbone libre, sous quelque forme qu'il se présente, qu'il soit à l'état de diamant, de graphite ou de carbone amorphe, est d'une inertie physique presque invincible. Fixe et infusible aux températures les plus

élevées, il refuse de se dissoudre dans tous les véhicules, la fonte de fer exceptée. Nous avons aussi constaté une semblable résistance au point de vue chimique : ses affinités ne sont mises en jeu qu'à de hautes températures. Pour l'unir à l'hydrogène, nous devons recourir au puissant secours de l'arc voltaïque. L'oxygène et le soufre réclament également une chaleur assez intense pour entrer en relations avec lui. Quant au chlore, au brome, à l'iode et à l'azote, leurs combinaisons avec le carbone ne s'obtiennent qu'indirectement.

Cette première étape ne laisse prévoir en rien l'abondante moisson de faits qui va nous échoir. Après avoir gravi péniblement les pentes arides et sèches qui nous séparaient de la crête, nous voici tout d'un coup transportés dans une contrée d'une fertilité sans pareille. C'est la grande oasis de notre chimie. Autrefois on n'y arrivait que par le canal de la vie ; aujourd'hui on y pénètre par plus d'un sentier direct, frayé par les hardis pionniers de la science.

D'où vient cette richesse succédant à la pauvreté ? Pourquoi le carbone, tout à l'heure inerte et réfractaire, subitement doué d'affinités multiples et variées, est-il devenu apte à se prêter aux infinies et délicates exigences des conditions vitales ?

En voici la raison. Ce n'est plus au carbone du diamant, du graphite, du charbon de bois que nous avons affaire, mais au carbone modifié, transformé par les premières combinaisons qu'il a subies, c'est-à-dire aux composés simples qu'il forme avec l'hydrogène, avec l'oxygène, avec l'azote. En réalité, ce sont les affinités de ces corps nouveaux qui sont en jeu et qui se prêtent à une complication indéfinie. La chimie organique n'est pas, comme on le dit souvent, la chimie du carbone ; elle est plutôt la chimie de l'oxyde de carbone, de l'acétylène, du méthylène, de l'éthylène, du cyanogène.

Une circonstance exceptionnellement heureuse et favorable est venue influencer sur les progrès de cette branche de la science et provoquer son immense et rapide extension. Nous n'avons pas eu à remonter lentement la voie synthétique, en partant des premiers échelons. La nature vivante, les êtres organisés et leurs détritiques accumulés pendant de longues séries de siècles, ainsi que certains dépôts naturels, nous offrent une mine inépuisable des combinaisons du carbone les plus variées, placées à divers degrés de l'échelle, et souvent très haut. Notre travail pour les obtenir se trouve ainsi allégé dans des proportions incalculables. Il suffit dans beaucoup de cas de récolter, c'est-à-dire d'isoler, les corps synthétisés sans notre participation dans le laboratoire de l'être vivant.

Où en serait l'histoire de l'alcool et de ses nombreux dérivés, si nous n'avions à notre disposition que l'alcool synthétique formé avec l'éthylène ?

Les composés aromatiques formeraient-ils une série dont la description détaillée remplirait à elle seule plusieurs volumes, si, au lieu de puiser largement et à pleines mains dans le goudron de houille, il avait fallu travailler avec la benzine provenant de la condensation de l'acétylène?

Toutes ces admirables méthodes qui permettent de remonter progressivement des composés simples du carbone aux produits les plus complexes se seraient-elles introduites dans la science, si l'on n'avait connu d'avance les principaux types des corps qu'il s'agissait de reproduire, et si l'étude des décompositions éprouvées par eux n'avait préparé la voie à suivre pour arriver à la synthèse?

Au début, la chimie organique n'était bien réellement que l'étude des composés élaborés sous l'influence de la vie. On s'est dès l'abord trouvé en face d'une telle richesse de matériaux naturels que tous les efforts ont été un instant dirigés en vue de déblayer ce terrain. Ce fut la période de l'analyse immédiate, qui, sans être entièrement close, n'absorbe plus qu'une faible fraction des travaux actuels.

Un grand nombre de composés organiques, de principes immédiats, ayant été ainsi isolés et classés sommairement, d'après certaines analogies de propriétés physiques ou chimiques, on a fait un pas de plus en les soumettant à l'influence de divers agents physiques ou chimiques dont l'efficacité avait été reconnue en chimie minérale. Les uns se transformèrent en produits déjà connus et rencontrés dans l'organisme vivant; d'autres fournirent, au contraire, des substances tout à fait nouvelles, et bien propres, par conséquent, à stimuler l'ardeur des savants occupés à de semblables recherches.

Lavoisier avait prouvé que les réactions chimiques sont de simples transformations de la matière, qu'il n'y a ni gain ni perte de substance, mais arrangement nouveau des éléments. On fut donc naturellement amené à rechercher les rapports de composition existant entre le corps initial et ses dérivés. L'analyse organique élémentaire, successivement perfectionnée par les plus grands savants du commencement de ce siècle, permit de mettre en équations une série nombreuse de décompositions de corps organiques, et de rapprocher, par l'analogie et le parallélisme de ces équations de décomposition, des corps en apparence très éloignés les uns des autres.

De ces comparaisons et de ces rapprochements naquirent les premières théories, théories toutes partielles au début, mais qui, en se modifiant, en s'étendant, en se complétant, en perdant enfin ce qu'elles avaient de trop absolu et de trop étroit, ont fini par embrasser un nombre considérable de faits et à les réunir en un faisceau remarquable et vraiment grandiose.

Le progrès dans les idées ne s'est pas effectué par un saut brusque, sous l'impulsion d'un génie créateur. Depuis Lavoisier jusqu'à nos jours il a suivi une marche ascendante, continue; les doctrines se sont développées et transformées expérimentalement, et les théories modernes ont leurs racines jusque dans les commencements du siècle.

C'est à M. J. B. Dumas et à P. Boullay fils que nous devons les premières vues générales et la première théorie partielle sur la constitution des matières organiques; elles se trouvent à la suite de leur beau travail sur l'alcool et ses éthers<sup>1</sup>.

On savait, grâce aux recherches de Fourcroy, Vauquelin, Th. de Saussure, Boullay père, Thénard et Gay-Lussac, que l'alcool, l'éther sulfurique et l'hydrogène bicarboné ne diffèrent entre eux que par les éléments de l'eau: l'alcool contenant volumes égaux de vapeur d'eau et d'hydrogène bicarboné ( $H^2 O + C^2 H^2$ )<sup>2</sup>, l'éther sulfurique étant formé de 1 volume de vapeur d'eau et de 2 volumes d'hydrogène bicarboné ( $H^2 O + 2 C^2 H^2$ ). Les éthers simples résultant de l'action des hydracides sur l'alcool étaient envisagés comme produits par la combinaison de l'hydrogène bicarboné avec ces hydracides; enfin les éthers composés, éther nitreux, éther acétique, éther benzoïque, éther oxalique, qui prenaient naissance par l'action de l'acide sur l'alcool et qui, sous l'influence d'un alcali, régénéraient l'alcool, en donnant un sel de l'acide initial, ces éthers passaient pour des combinaisons de l'acide générateur avec l'alcool: on les considérait comme de véritables sels dans lesquels l'alcool jouerait le rôle de base.

Les analyses et les expériences de M. Dumas et de P. Boullay fils montrèrent que dans ces éthers composés il n'est pas possible de retrouver intégralement les éléments de l'acide et ceux de l'alcool; qu'il manque toujours un volume de vapeur d'eau égal au volume de l'acide combiné; enfin, que ces éthers, s'ils doivent être comparés aux sels, renferment comme base, non de l'alcool, mais de l'éther sulfurique. L'alcool devient ainsi l'hydrate d'une base organique, l'hydrate de l'éther sulfurique.

Pendant la décomposition sous l'influence d'un alcali, l'éther sulfurique se combine à l'eau au moment où il se sépare de l'acide et régénère ainsi l'alcool. Ces résultats permirent aussitôt à M. Dumas d'établir un lien intime de parenté et de constitution entre les corps gras et les

1. *Annales de Chimie et de Physique*, (2), t. XXXVI, p. 294, et t. XXXVII, p. 15, 1827.

2. Afin de simplifier les notations, nous nous servirons exclusivement, dans tout le cours de la chimie organique, des poids atomiques du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote: C = 12, H = 1, O = 16, Az = 14. Pour passer des formules écrites avec ces signes aux formules en équivalents, il suffira de remplacer C par C<sup>2</sup> et O par O<sup>2</sup>:

C = 6, O = 8; ainsi C<sup>2</sup>H<sup>2</sup>O (alcool) équivaut à C<sup>4</sup>H<sup>6</sup>O<sup>2</sup>.

éthers composés. Les remarquables travaux de M. Chevreul avaient, en effet, montré que ceux-ci sont également formés d'un acide uni à une base organique, qu'ils se décomposent dans ce sens sous l'influence des alcalis, et qu'au moment où la base organique se sépare de l'acide, elle absorbe de l'eau qu'on ne peut plus lui enlever ensuite, en constituant la glycérine.

Le rapprochement entre les corps gras et les éthers composés n'avait pas échappé à la sagacité de M. Chevreul; mais il acquit un plus haut degré d'évidence et d'intérêt lorsqu'on retrouva dans la décomposition des éthers les mêmes phénomènes de fixation d'eau déjà constatés pendant la saponification. Il constituait un progrès très sérieux, et tous les faits observés depuis ont contribué à le rendre plus intime.

Les auteurs du mémoire dont nous venons de donner une courte analyse terminent par une vue générale très hardie pour l'époque à laquelle elle fut produite et dont il est impossible de méconnaître la portée. Comparant entre eux, non seulement ce qu'on appelait alors éthers composés, mais encore l'éther sulfurique, les éthers à hydracides, l'alcool, l'acide sulfovinique, en un mot tous les dérivés directs et immédiats de l'alcool, ils arrivèrent à assimiler ces combinaisons à celles de l'ammoniaque, l'hydrogène bicarboné y jouant le même rôle que l'ammoniaque dans les sels ammoniacaux.

Dans le tableau comparatif dressé par M. Dumas et Boullay fils ces relations ressortent avec évidence<sup>1</sup>.

TABLEAU COMPARATIF DES COMBINAISONS AMMONIACALES ET DES DÉRIVÉS DE L'ALCOOL.

Combinaisons ammoniacales.		Dérivés de l'alcool.	
Chlorhydrate d'ammoniaque.	Cl H . Az H <sup>5</sup>	Éther chlorhydrique . . .	Cl H . C <sup>2</sup> H <sup>4</sup>
Iodhydrate	— . . I H . Az H <sup>5</sup>	— iodhydrique . . . . .	I H . C <sup>2</sup> H <sup>4</sup>
Acétate	— . . C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup> . Az H <sup>5</sup>	— acétique . . . . .	C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup> . C <sup>2</sup> H <sup>4</sup>
Benzoate	— . . C <sup>7</sup> H <sup>6</sup> O <sup>2</sup> . Az H <sup>5</sup>	— benzoïque . . . . .	C <sup>7</sup> H <sup>6</sup> O <sup>2</sup> . C <sup>2</sup> H <sup>4</sup>
Oxalate neutre	— . . C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> O <sup>4</sup> . 2 Az H <sup>5</sup>	— oxalique . . . . .	C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> O <sup>4</sup> . 2 C <sup>2</sup> H <sup>4</sup>
Azotate	— . . Az O <sup>3</sup> H . Az H <sup>5</sup>	— azotique . . . . .	Az O <sup>3</sup> H . C <sup>2</sup> H <sup>4</sup>
Sulfate acide	— . . S O <sup>4</sup> H <sup>2</sup> . Az H <sup>5</sup>	Acide sulfovinique . . . .	S O <sup>4</sup> H <sup>2</sup> . C <sup>2</sup> H <sup>4</sup>
Oxalate acide	— . . C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> O <sup>4</sup> . Az H <sup>5</sup>	— oxalovinique . . . . .	C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> O <sup>4</sup> . C <sup>2</sup> H <sup>4</sup>
Hydrate	— . . H <sup>2</sup> O . Az H <sup>5</sup>	Alcool . . . . .	H <sup>2</sup> O . C <sup>2</sup> H <sup>4</sup>
Autre hydrate	— . . H <sup>2</sup> O . 2 Az H <sup>5</sup>	Éther sulfurique . . . . .	H <sup>2</sup> O . 2 C <sup>2</sup> H <sup>4</sup>

Le parallélisme est parfait, comme on le voit; il se retrouve jusque dans les volumes gazeux des parties constitutives.

Des expériences plus récentes ont montré que l'hydrogène bicarboné peut s'unir directement aux hydracides et à l'acide sulfurique; les phénomènes sont moins rapides qu'avec l'ammoniaque et les affinités mises en jeu sont moins énergiques, mais le sens des réactions est le même.

1. Les formules des acides, de l'éthylène, de l'eau, de l'ammoniaque écrites en poids atomiques correspondent à 2 volumes.

Avec les idées actuelles sur l'atonicité ou la valence, il est évident qu'en comptant l'azote comme pentatomique et le carbone comme tétraatomique, les groupements isolables  $AzH^5$  et  $C^2H^4$  sont tous deux biatomiques et par conséquent équivalents au point de vue des substitutions; de là la similitude de constitution des composés dans lesquels ils entrent.

Cette théorie partielle, dite de l'éthérène, bien qu'accueillie avec froideur au début, a aujourd'hui traversé un demi-siècle rempli par d'innombrables recherches; loin de s'amoindrir à cet affinage puissant, elle ressort plus forte et mieux assise, comme un témoignage de la profondeur de vues qui caractérisent tous les travaux de M. Dumas.

De cette théorie à celle des radicaux adoptée par Berzelius et développée par Liebig il n'y avait qu'un pas. En effet, nous savons qu'Ampère, pour justifier l'isomorphisme des composés ammoniacaux et des sels de potasse, avait admis l'existence d'un radical composé, hypothétique et non isolable, l'ammonium  $AzH^4$ ; il suffit, dans les formules, de transporter 1 atome d'hydrogène de l'acide sur l'ammoniaque pour convertir tous les composés ammoniacaux en sels d'ammonium: chlorure et iodure d'ammonium  $Cl(AzH^4)$ ,  $I(AzH^4)$ ; acétate d'ammonium  $C^2H^3O^2(AzH^4)$ ; hydrate d'oxyde d'ammonium  $H\Theta(AzH^4)$ ; oxyde d'ammonium  $\Theta(AzH^4)^2$ .

On appliqua aux dérivés de l'alcool ce que l'on avait adopté pour les composés ammoniacaux; on déplaça 1 atome d'hydrogène de l'acide, pour le reporter sur l'éthylène (éthérène): l'éther chlorhydrique devint le chlorure d'éthyle  $C^2H^4 \cdot HCl = C^2H^5Cl$ ; l'éther acétique devint l'acétate d'éthyle  $C^2H^4 \cdot O^2 \cdot C^2H^3 = C^2H^3O^2(C^2H^3)$ ; l'éther sulfurique représente l'oxyde d'éthyle  $H^2\Theta \cdot 2C^2H^3 = \Theta(C^2H^3)^2$ .

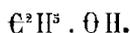
Berzelius vit dans l'idée des radicaux composés un puissant argument en faveur de sa théorie du dualisme et de la polarité. Liebig envisagea ces radicaux comme les pierres fondamentales de la chimie organique. A ses yeux, ils y jouaient le même rôle que les éléments en chimie organique<sup>1</sup>.

Dans la théorie de M. Dumas, l'alcool  $C^2H^4 \cdot H^2\Theta$  mis en présence de l'acide chlorhydrique échange son eau contre de l'acide chlorhydrique:



1. Nous verrons bientôt que ces radicaux, auxquels on attribuait jadis une si grande importance, ne sont que des fictions et que, s'ils rendent encore quelques services, c'est en permettant de représenter d'une manière simple le jeu des réactions et les transports de matière effectués pendant les échanges réciproques. Il convient de n'y attacher aucune autre signification, et il faut à tout prix se garder d'y voir des composés réels et isolables. Gerhardt les a définis de la façon la plus correcte: « Un radical n'est pas un corps susceptible d'être isolé et séparé de ses combinaisons; ce n'est qu'un résidu d'une réaction qui se combine aussitôt à un autre résidu ou radical. »

Avec la notion des radicaux on raisonne au contraire sur des êtres fictifs, et les doubles décompositions, les échanges, qui sont censés se produire, ont lieu entre des quantités imaginaires, non isolables. L'alcool devient un composé de deux inconnus : l'éthyle  $C^2H^5$  et l'hydroxyle ( $H\theta = H^2O - H$ ) :



Dans l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool, le chlore Cl vient prendre la place de  $\theta H$ , et réciproquement  $\theta H$  se substitue à Cl :



Liebig, adoptant sans restriction l'hypothèse des radicaux composés et donnant à cette théorie tous les développements dont elle était susceptible, l'étendit non seulement aux groupements non oxygénés, aux carbures d'hydrogène, mais aussi à des composés ternaires renfermant de l'oxygène. Les belles recherches qu'il fit en commun avec Wœhler sur la série benzoïque<sup>1</sup> vinrent prêter à ses idées un si puissant appui, qu'il triompha un instant des hésitations de M. Dumas. Ce dernier avait reconnu dès le début la possibilité d'expliquer les phénomènes relatifs à l'alcool et aux éthers par l'hypothèse de radicaux fictifs, mais il avait renoncé à cette interprétation en remarquant qu'elle n'offrait aucun avantage réel sur l'autre. Il se rallia cependant à l'opinion de Liebig, probablement sous l'influence des brillantes découvertes faites dans la série benzoïque. Nous trouvons, en effet, les passages suivants dans une note présentée le 25 octobre 1837 à l'Académie des sciences et intitulée : *Sur l'état actuel de la chimie organique*, note résumant un programme théorique arrêté en commun entre M. Dumas et Liebig :

« On comprend facilement qu'avec les cinquante-quatre éléments reconnus on puisse, à l'aide d'un très petit nombre de lois de combinaison et en formant tous les composés binaires ou tous les sels possibles, donner naissance non seulement à tous les composés connus dans le règne inorganique, mais faire naître, en outre, un très grand nombre de composés analogues.

« Mais comment appliquer avec quelque succès de telles notions à la chimie organique? Là on ne rencontre pas moins d'espèces que dans la chimie minérale, et elles n'y sont pas moins diverses. Là pourtant, au lieu de cinquante-quatre éléments, on n'en rencontre guère plus de trois ou quatre dans le plus grand nombre de composés connus. En un mot,

1. Les nombreux termes de la série benzoïque s'enchaînent les uns aux autres de la façon la plus simple et la plus naturelle, si l'on veut y admettre l'existence d'un radical oxygéné, le benzoïle  $C^7H^5\theta$ , y jouant le même rôle que l'éthyle dans les dérivés de l'alcool.

comment, à l'aide des lois de la chimie minérale, peut-on expliquer, classer les êtres si variés qu'on retire des corps organisés et qui presque tous sont formés seulement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, éléments auxquels l'azote vient s'ajouter quelquefois ?

« C'était là une grande et belle question de philosophie naturelle, une question bien faite pour exciter au plus haut degré l'émulation des chimistes ; car, une fois résolue, les plus beaux triomphes étaient promis à la science. Les mystères de la végétation, les mystères de la vie animale allaient se dévoiler à nos yeux ; nous allions saisir la clef de toutes ces modifications de la matière, si promptes, si brusques, si singulières, qui se passent dans les animaux et les plantes ! Bien plus, nous allions trouver les moyens de les imiter dans nos laboratoires.

« Eh bien, nous ne craignons pas de le dire, ce n'est pas de notre part une assertion émise à la légère : cette grande et belle question est aujourd'hui résolue ; il reste seulement à dérouler toutes les conséquences que sa solution entraîne.

« Et certes, si, avant que l'expérience eût ouvert cette nouvelle route, on eût demandé à quelque chimiste son opinion sur la nature des substances organiques, quelque grand qu'eût été son génie, il n'eût rien imaginé, on peut en être sûr, qui fût digne d'être mis en comparaison avec ces lois simples, régulières et si belles, que l'expérience nous a dévoilées depuis quelques années.

« En effet, pour produire avec trois ou quatre éléments des combinaisons aussi variées et plus variées peut-être que celles qui composent le règne minéral tout entier, la nature a pris une voie aussi simple qu'inattendue ; car avec des éléments elle a fait des composés qui jouissent de toutes les propriétés des corps élémentaires eux-mêmes.

« Et c'est là tout le secret de la chimie organique, nous en sommes convaincus.

« Ainsi, la chimie organique possède des éléments à elle qui tantôt jouent le rôle qui appartient au chlore ou à l'oxygène dans la chimie minérale, qui tantôt, au contraire, jouent le rôle des métaux. Le cyanogène, l'amide, le benzoïle, les radicaux de l'ammoniaque, des corps gras, des alcools et des corps analogues, voilà les vrais éléments sur lesquels la chimie organique opère, et non point les éléments définitifs, charbon, hydrogène, oxygène, azote, éléments qui n'apparaissent qu'alors que toute trace d'origine organique a disparu.

« Pour nous, la chimie minérale embrasse tous les corps qui résultent de la combinaison directe des éléments proprement dits.

« La chimie organique, au contraire, doit réunir tous les êtres formés par des corps composés fonctionnant comme le feraient des éléments. Dans la chimie minérale les radicaux sont simples ; en chimie organique

les radicaux sont composés : voilà toute la différence. Les lois de combinaison, les lois de réaction sont d'ailleurs les mêmes dans les deux branches de la chimie. . . .

« Telle que nous la concevons, la chimie organique nous présente donc des radicaux qui jouent le même rôle que les métaux, d'autres à qui appartient un rôle analogue à celui de l'oxygène, du chlore, du soufre, etc. Ces radicaux se combinent entre eux ou avec des éléments proprement dits, et donnent aussi naissance, au moyen des lois les plus simples de la chimie minérale, à toutes les combinaisons organiques. Découvrir ces radicaux, les étudier, les caractériser, telle a été, depuis dix ans, notre étude de chaque jour. »

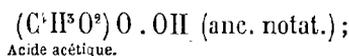
M. Dumas et Liebig déclaraient, en même temps, qu'ils avaient ouvert leurs laboratoires à tous ceux qui voudraient s'associer au développement de ce vaste programme de recherches.

Malgré la profonde conviction qui ressort des lignes précédentes, M. Dumas ne persévéra pas dans cette voie. D'autres vues détournèrent son attention et dirigèrent ses idées vers une théorie restée également célèbre; elle est connue sous les noms de *Théorie des substitutions et des types*. Nous y reviendrons plus loin; mais auparavant arrêtons-nous quelques instants pour résumer l'opinion de Berzelius sur la question des radicaux organiques, discutée jadis avec tant de passion.

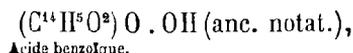
Le grand savant suédois fut, nous l'avons dit plus haut, le promoteur de la théorie des radicaux composés. Dès 1834 et avant Liebig, il envisageait l'éther comme l'oxyde d'un radical organique ( $C^2H^3.O$ , ancienne notation). Pour lui, cet oxyde peut, comme les oxydes minéraux, s'unir aux acides anhydres organiques et inorganiques. Avec les hydracides il donne de l'eau et un sel halogène du radical.

Ce sel halogène est aux éthers composés obtenus par le concours des oxacides ce que les chlorures, les bromures métalliques sont aux oxydes. Malgré cette conformité apparente, il existait une scission profonde entre Berzelius et Liebig, scission résidant surtout dans la manière de comprendre la nature des radicaux.

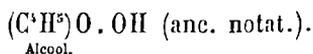
Le second envisage l'acide acétique comme l'hydrate d'oxyde d'un radical oxygéné, l'acétyle ( $C^2H^3O^2$ , anc. notat.) :



de même l'acide benzoïque est l'hydrate d'oxyde du benzoïle ( $C^7H^5O^2$ , anc. notat.)



l'alcool étant l'hydrate d'oxyde d'éthyle ( $C^2H^5$ ) :



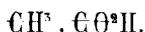
Berzelius, au contraire, n'admet à aucun prix les radicaux oxygénés, et, pour expliquer les phénomènes, il introduit une nouvelle hypothèse dans la science, celle des copules et des composés copulés. Par combinaison copulée, il entend une combinaison entre deux corps distincts, dans lequel l'un des termes, désigné sous le nom de *composé actif*, conserve la propriété de s'unir à d'autres corps comme s'il était isolé, tandis que le second terme, *la copule*, a perdu toute tendance à entrer en combinaison et suit d'une façon permanente la partie active dans les diverses transformations qu'elle est susceptible de subir. La théorie des copules n'a pas exercé une influence marquée et heureuse sur la science et n'a été adoptée que par un petit groupe de chimistes. Elle repose cependant, nous devons le dire, sur des faits bien établis. Sans compter les composés sulfoconjugués formés par l'addition de l'acide sulfurique à une foule de produits, nous pouvons citer de nombreux exemples à l'appui de cette notion. On connaît deux combinaisons de sous-chlorure de platine et de trichlorure de phosphore,  $PtCl^2 \cdot PhCl^3$  et  $PtCl^2 \cdot 2PhCl^3$ , dans lesquelles le trichlorure de phosphore conserve la faculté d'agir par double décomposition sur l'eau et sur les alcools, absolument comme s'il était isolé. Les produits résultant de ces réactions ne diffèrent de ceux que donne le trichlorure de phosphore que parce qu'ils traînent toujours et partout à leur suite le sous-chlorure de platine, comme un véritable parasite. Celui-ci joue bien réellement ici le rôle assigné par Berzelius à ses copules et le trichlorure représente le composé actif.

Étendant l'hypothèse des copules aux composés du carbone, Berzelius conclut que, bien que la théorie des radicaux paraisse tout à fait exacte, il reste encore plus d'un point à éclaircir avant de pouvoir en faire une application certaine et satisfaisante : « Si, dit-il, dans un composé organique quelconque on voulait regarder comme radical fixe tout ce qui n'est pas oxygène, on serait amené à des résultats complètement erronés. Le point le plus difficile dans l'appréciation de la composition rationnelle des corps organiques consiste à s'assurer si l'on n'a affaire qu'à un seul oxyde organique ou si l'oxyde actif se trouve combiné avec une copule. » L'acide acétique anhydre, par exemple,  $C^2H^6O^3$ , au lieu d'être un oxyde du radical  $C^2H^6$ , pourrait être formé par de l'acide oxalique anhydre,  $C^2O^3$ , copulé avec  $C^2H^6$ . De même l'acide benzoïque anhydre,  $C^{14}H^{10}O^3$ , pourrait être de l'acide oxalique,  $C^2O^3$ , copulé avec  $C^{12}H^{10}$ .

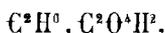
Berzelius, qui nie l'existence de radicaux oxygénés, se refuse égale-

ment à voir dans les alcools les hydrates d'oxydes des radicaux méthyl-lique, éthylique, etc., dont il accepte la présence dans les éthers. Il envisage les alcools comme des composés tout particuliers, sans se prononcer autrement sur leur constitution.

Il est à remarquer que les idées théoriques du savant suédois, bien que négligées et tombées dans l'oubli, se rapprochent singulièrement, sous certains rapports, de celles qui ont cours actuellement auprès des partisans de la théorie atomique. Ainsi, par exemple, on écrit la constitution de l'acide acétique hydraté sous la forme



Or il suffit de doubler cette formule et de l'écrire



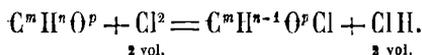
pour voir qu'elle répond à une combinaison de  $C^2H^6$  avec  $C^2H^2O^4$  (acide oxalique); tant il est vrai que dans les vues théoriques mises en avant par des esprits aussi élevés il y a toujours un fond de vérité qui peut être masqué par un langage ne semblant plus approprié aux besoins de la science.

Après les radicaux composés dont l'hypothèse s'accordait parfaitement avec le dualisme et la polarité admis depuis Lavoisier comme bases fondamentales en chimie, nous arrivons à la célèbre théorie des *substitutions* et des *types*.

Trois noms, ceux de M. Dumas, de Laurent et de Gerhardt, resteront attachés irrévocablement à ces deux théories connexes, qui ont joué et jouent encore un rôle important dans le développement de la chimie organique.

M. Dumas posa le premier les principes fondamentaux de la théorie des substitutions.

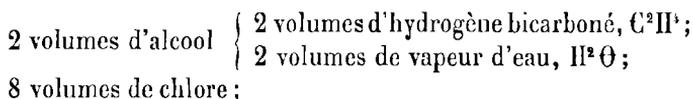
Gay-Lussac avait observé que la cire exposée à l'action du chlore gazeux et sec transforme celui-ci en acide chlorhydrique, sans qu'il y ait changement dans le volume du gaz. Il en résulte, étant données les relations entre les volumes de chlore et d'hydrogène qui se combinent et de l'acide chlorhydrique formé, que la moitié du chlore se fixe sur la cire; l'autre moitié donne de l'acide chlorhydrique, avec un volume d'hydrogène égal au volume du chlore fixé, volume enlevé au composé organique. On a



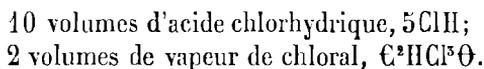
M. Dumas constata des faits analogues avec d'autres produits orga-

niques, tels que l'essence de térébenthine, la liqueur des Hollandais et l'alcool. Voici ce qu'il dit à ce sujet dans son mémoire<sup>1</sup> :

« Quand on soumet l'alcool à l'influence du chlore, en épuisant l'action de ce gaz, on voit que l'alcool conserve son carbone intact, son oxygène tout entier et qu'il perd 5 atomes d'hydrogène sur 6, en gagnant 3 atomes de chlore. La réaction exige :



elle fournit en définitive :



« En étudiant attentivement ces résultats, on voit que les 5 volumes d'hydrogène enlevés à l'alcool ont été remplacés par 3 volumes de chlore seulement. Or, je savais, par des expériences relatives à l'action du chlore sur l'essence de térébenthine, que chaque volume d'hydrogène enlevé était remplacé par un volume égal de chlore, ce qui s'accorde du reste avec le résultat obtenu par Gay-Lussac en traitant la cire par le chlore. Je devais donc m'attendre que les 5 volumes d'hydrogène perdus par l'alcool y seraient remplacés par 5 volumes de chlore, ce qui n'a pas eu lieu.

« La cause de cette différence est facile à saisir : l'alcool peut être représenté par de l'eau et de l'hydrogène bicarboné, et dès que l'on admet que le chlore agit sur l'hydrogène de l'eau tout autrement que sur l'hydrogène de l'hydrogène carboné, on tient la clef de l'anomalie apparente que l'on vient de signaler. On admettra donc que le chlore et l'alcool représentent ici de l'hydrogène carboné, de l'eau et du chlore. Ces corps mis en présence, le chlore déterminerait la décomposition de l'eau, s'emparerait de l'hydrogène pour former de l'acide hydrochlorique et laisserait à l'hydrogène carboné la faculté de s'unir à l'oxygène de l'eau :



« Après cette première réaction, l'influence du chlore se portant sur  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$ , on aurait



L'exception aux règles empiriques relatives à l'action du chlore sur les matières organiques offerte par l'alcool trouvait donc son explication naturelle dans l'idée même de l'auteur sur la constitution de cet alcool.

1. *Annales de Chimie et de Physique* (2), t. LVI, p. 140, 1834.

C'est ainsi qu'en s'appuyant sur des faits nombreux et concordants et sur des anomalies apparentes faciles à interpréter, M. Dumas formula les principes de sa théorie des substitutions. Elle s'applique non seulement au remplacement de l'hydrogène par le chlore, mais encore à la substitution d'autres éléments susceptibles d'agir comme ce dernier, tels que le brome, l'iode, l'oxygène, etc. Voici les propositions telles qu'elles furent présentées dans le mémoire original :

« 1° Quand un corps hydrogéné est soumis à l'action déshydrogénante du chlore, du brome, de l'iode, de l'oxygène, etc., pour chaque atome d'hydrogène qu'il perd, il gagne 1 atome de chlore, de brome ou d'iode, ou 1/2 atome d'oxygène<sup>1</sup>;

« 2° Quand le corps hydrogéné renferme de l'oxygène, la même règle s'observe sans modification ;

« 3° Quand le corps hydrogéné renferme de l'eau, celle-ci perd son hydrogène sans que rien le remplace, et à partir de ce point, si on lui enlève une nouvelle quantité d'hydrogène, celui-ci est remplacé comme précédemment<sup>2</sup>. »

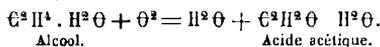
1. Au lieu d'atome on peut dire volume gazeux.

2. L'auteur donne les exemples suivants à l'appui de ces règles :

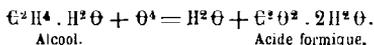
L'acide oxalique,  $C^2O^5 \cdot H^2O$ , oxydé par l'acide nitrique ou par l'acide hypermanganique, perd son hydrogène sans substitution et donne de l'acide carbonique,  $C^2O^3 \cdot O$  ou  $C^2O^2$ .

L'acide formique,  $C\theta \cdot H^2\theta$ , oxydé par l'oxyde d'argent, fournit également l'acide carbonique,  $C\theta \cdot O$  ou  $C\theta^2$ .

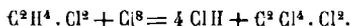
Lors de l'action des oxydants sur l'alcool envisagé comme hydrate d'éthylène,  $C^2H^4 \cdot H^2\theta$ , le pouvoir comburant ne peut s'exercer que sur l'hydrogène du carbure, celui de l'eau étant déjà complètement brûlé ; il doit donc y avoir substitution de 1 volume ou de 1 atome d'oxygène à 2 volumes ou à 2 atomes d'hydrogène. On a, en effet,



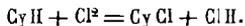
La substitution de  $\theta$  à  $H^2$  dans l'alcool peut être totale, si l'on emploie des oxydants convenables, tels qu'un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique :



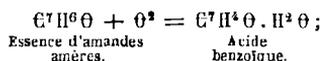
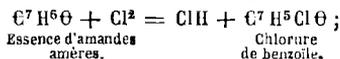
La liqueur des Hollandais,  $C^2H^4 \cdot Cl^2$ , traitée par le chlore, fournit le sesquichlorure de carbone :



Avec l'acide cyanhydrique et le chlore, on forme du chlorure de cyanogène et de l'acide chlorhydrique :



L'essence d'amandes amères,  $C^7H^6\theta$ , se comporte comme un corps qui ne contient pas d'eau et donne des substitutions avec le chlore et avec l'oxygène :



Dans le dernier cas l'eau formée reste combinée.

L'huile essentielle de cannelle,  $C^9H^8\theta$ , se comporte absolument de même sous l'influence du chlore et de l'oxygène.

M. Dumas, à ce moment, n'attachait aucune valeur théorique aux propositions précédentes et n'y voyait que des règles empiriques. Peu de temps après, grâce à des recherches étendues touchant l'action du chlore, du brome, de l'acide nitrique sur la naphthaline, recherches qu'il poursuivit plus tard avec l'isatine, la cinchonine, la strychnine, etc., Auguste Laurent fut amené à donner aux phénomènes de substitution une signification philosophique.

« Lorsqu'il y a substitution équivalente de l'hydrogène par le chlore ou le brome, le chlore vient prendre la place qui était occupée par l'hydrogène et jouer en quelque sorte son rôle; par conséquent, le composé chloré doit avoir de l'analogie avec le composé dont il dérive. »

Ces vues si entièrement opposées aux idées de dualisme et de polarité soulevèrent une tempête qui se déchaîna sur la tête du jeune et hardi innovateur. M. Dumas refusa tout d'abord de suivre son élève dans cette voie et, à l'occasion d'une attaque de Berzelius qui semblait le viser aussi bien que Laurent, il écrit : « Berzelius m'attribue une opinion précisément contraire à celle que j'ai toujours émise, savoir que le chlore prendrait la *place* de l'hydrogène. Je n'ai jamais rien dit de pareil et l'on ne saurait le déduire des opinions que j'ai émises sur cet ordre de faits. Si l'on me fait dire que l'hydrogène est remplacé par du chlore qui joue le même rôle que lui, on m'attribue une opinion contre laquelle je proteste hautement, car elle est en contradiction avec tout ce que j'ai écrit sur ces matières.

« La loi des substitutions est une loi empirique, rien de plus; elle exprime une relation entre l'hydrogène qui s'en va et le chlore qui entre. Je ne suis pas responsable de l'exagération outrée que M. Laurent a donnée à ma théorie. »

La théorie des noyaux, énoncée et développée par Laurent en 1836 et en 1837<sup>1</sup>, fut une conséquence directe des idées de ce savant sur les phénomènes de substitution. Nous n'en dirons que quelques mots, car l'auteur abandonna lui-même dans la suite la forme qu'il lui avait donnée, pour se rallier à la théorie des radicaux; on n'en trouve plus trace dans sa *Méthode de Chimie* (1854), qui résume ses convictions de la fin de sa vie.

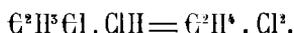
Dans cette théorie, les molécules organiques sont ou des noyaux ou des combinaisons de noyaux avec d'autres substances qui se trouvent placées en dehors.

Les noyaux eux-mêmes sont formés par des groupes d'atomes de carbone unis à divers éléments; chaque noyau renferme un nombre fixe d'atomes de carbone et un nombre déterminé d'autres atomes groupés autour des premiers suivant un ordre invariable. Les noyaux fonda-

1. Dissertation inaugurale, soutenue à la Faculté des sciences de Paris.

mentaux sont des carbures d'hydrogène. On peut agir sur eux, qu'ils soient libres ou combinés, par voie de substitutions régulières, et l'on obtient alors les noyaux dérivés. Si l'on met de l'oxygène ou du chlore en présence du radical fondamental, ceux-ci, ayant une grande affinité pour l'hydrogène, enlèvent un ou plusieurs atomes de cet élément; l'édifice ou le noyau se trouverait ainsi disloqué et s'effondrerait, si l'on ne mettait à la place de l'hydrogène éliminé un nombre égal d'atomes d'oxygène ou de chlore.

Les travaux de Laurent sur la naphthaline dotèrent la théorie des substitutions d'une règle nouvelle et très importante, grâce à laquelle il découvrit l'éthylène chloré  $C^2H^2Cl$  et fut amené à envisager la liqueur des Hollandais comme le chlorhydrate de l'éthylène chloré<sup>1</sup> :



Cette règle la voici :

Le chlore, en agissant sur un carbure tel que la naphthaline, peut former un composé dans lequel le nombre des atomes de chlore et d'hydrogène est supérieur à celui des atomes d'hydrogène du carbure initial. Dans ce cas, on peut éliminer de l'acide chlorhydrique, soit par l'action de la chaleur, soit au moyen de la potasse, et revenir à une somme égale au nombre des atomes d'hydrogène du carbure initial.

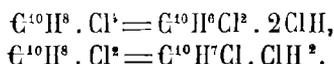
Le tétrachlorure de naphthaline  $C^{10}H^8Cl^4$  se dédouble par la chaleur ou sous l'influence de la potasse en naphthaline bichlorée et en acide chlorhydrique :



Dans les mêmes conditions, le bichlorure  $C^{10}H^8Cl^2$  donne



Laurent admettait, pour expliquer ces résultats, que la substitution se produit d'abord normalement et conformément à la règle générale, mais que le noyau dérivé reste uni à l'acide chlorhydrique, il écrivait



1. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), t. LVIII, p. 308, 1835. Le Mémoire de V. Regnault, alors élève ingénieur des mines, sur la même question, se trouve publié dans les *Annales*, un an avant celui de Laurent; mais ce dernier avait déjà lu à l'Académie des sciences les principaux résultats de ses recherches; elles sont, du reste, consignées dans le *Traité* de M. Dumas, t. V, p. 659, 1835. Voir aussi le second Mémoire de Regnault sur le bromure d'éthylène et l'éthylène bromé (bromure d'aldéhyde); *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), t. LIX, p. 358, 1835.

2. Cette notion si juste permit à Laurent de prévoir (*Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), t. LX, p. 326) toute la série des dérivés chlorés et bromés de l'éthylène. On ne connaissait alors que le chlorure d'éthylène  $C^2H^4 \cdot Cl^2$ , ou liqueur des Hollandais; l'éthylène monochloré ou

Tout cela se passait de 1834 à 1840.

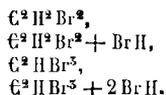
En 1840, M. Dumas publia son premier mémoire sur les types chimiques<sup>1</sup>. Il y débute ainsi :

« Dans la théorie de Lavoisier, avec laquelle, depuis quelques années, est venue se confondre la théorie électrochimique, on est convenu de considérer tous les composés comme étant formés de deux molécules ou de deux groupes moléculaires antagonistes.

« Lavoisier distinguait dans chacun d'eux l'élément comburant et l'élément combustible; la théorie électrochimique voit dans le premier un corps négatif et dans le second un corps positif; c'est toujours au fond la même pensée. Si l'on envisage au contraire les divers composés chimiques comme constituant autant de systèmes planétaires, formés de particules maintenues par les diverses forces moléculaires dont la résultante constitue l'affinité, on n'aperçoit plus la nécessité de cette application universelle de la loi du dualisme admise par Lavoisier. Ces particules pour-

chlorure d'aldéhydène  $C^2H^3Cl$  (Regnault); le bromure d'éthylène  $C^2H^4Br^2$ , ou hydrocarbure de brome (Regnault), l'éthylène monobromé ou bromure d'aldéhydène  $C^2H^3Br$  (Regnault). Regnault admettait que par l'action du brome sur le bromure d'aldéhydène  $C^2H^3Br$  il se produit de l'hydrocarbure de brome  $C^2H^4Br^2$  et de l'acide bromhydrique. Laurent fit voir que cette réaction n'est pas possible.

Appliquant au bromure d'aldéhydène de Regnault les idées que lui avaient suggérées ses travaux sur la naphthaline, il conclut que  $C^2H^3Br + Br^2$  doit donner  $C^2H^2Br^2$  et  $BrH$ ,  $BrH$  pouvant ou se dégager ou rester combiné avec le nouveau radical  $C^2H^2Br^2$ . De même,  $C^2H^3Br + Br^4$  donnera  $C^2H^2Br^5$  et  $2 BrH$ ;  $2 BrH$  peut ou se dégager ou rester combiné avec le radical chloré  $C^2H^2Br^5$ . On prévoit donc la possibilité de former les quatre combinaisons suivantes :



Le produit obtenu par Regnault par l'action du brome sur le bromure d'aldéhydène correspondant à la formule  $C^2H^2Br^2$ .  $BrH$ , il est permis d'espérer, dit Laurent, qu'un jour on réalisera le tableau suivant :

Composés connus	}	1° $C^2H^4$ , éthylène;
		2° $C^2H^3Cl$ . $HCl$ ou $C^2H^4$ . $Cl^2$ , liqueur des Hollandais;
		3° $C^2H^3Cl$ , éthylène monochloré;
		4° $C^2H^2Cl^2$ . $HCl$ = $C^2H^3Cl$ . $Cl^2$ , liqueur des Hollandais monochlorée;
		5° $C^2H^2Cl^2$ , éthylène bichloré;
		6° $C^2HCl^3$ . $HCl$ = $C^2H^2Cl^2$ . $Cl^2$ , liqueur des Hollandais bichlorée;
		7° $C^2HCl^3$ , éthylène trichloré;
		8° $C^2Cl^4$ . $HCl$ = $C^2HCl^3$ . $Cl^2$ , liqueur des Hollandais trichlorée;
		9° $C^2Cl^4$ . $2 HCl$ = $2 (C^2HCl^3)$ , chloroforme;
		10° $C^2Cl^4$ , éthylène perchloré.

Le n° 5 pourrait s'obtenir en traitant le n° 4 par la potasse; le n° 6 avec le n° 5 et le chlore; le n° 7 avec le n° 6 et la potasse; le n° 8 avec le n° 7 et le chlore; le n° 9 avec le n° 5 et le chlore en excès.

De fait Laurent découvrit les nos 6 et 7 et, trois ou quatre années après, Regnault acheva de compléter la série. Ce résultat établit la justesse des vues de Laurent, puisque ses idées purent être transportées sans restriction de la naphthaline  $C^{10}H^8$  à l'éthylène  $C^2H^4$ .

1. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), t. LXXIII, p. 73.

ront être plus ou moins nombreuses ; elles seront simples ou composées ; elles joueront dans la constitution des corps le même rôle que jouent, dans notre système planétaire, des planètes simples comme Mars ou Vénus, des planètes composées comme la Terre avec la Lune, et Jupiter avec ses satellites. Qu'on remplace, dans un système ainsi constitué, une particule par une autre particule d'espèce différente, il s'établira nécessairement un nouvel équilibre. Le nouveau corps ressemblera au premier ou bien en différera plus ou moins par ses réactions extérieures. Si la différence est faible ou nulle, les deux corps posséderont les mêmes propriétés chimiques ; si elle est plus marquée, ils appartiendront encore au même système mécanique, mais la ressemblance chimique sera plus difficile à saisir.....

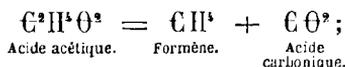
« Ce que je veux surtout mettre en évidence, c'est la haute valeur de ces propriétés chimiques que j'ai appelées fondamentales et au moyen desquelles on peut démontrer que deux corps, très différents en apparence, appartiennent néanmoins au même type chimique, c'est-à-dire qu'ils sont formés du même nombre d'équivalents, unis de la même manière. »

Ces idées prenaient leur point de départ dans la comparaison entre les propriétés de l'acide acétique et celles du dérivé engendré par l'action du chlore sur le même acide. Une étude approfondie ayant permis à M. Dumas d'établir la véritable composition et les principales réactions de l'acide trichloracétique découvert par lui dix ans auparavant, il reconnut que sous le même volume de vapeur l'acide chloracétique représente de l'acide acétique dont les trois quarts de l'hydrogène ont été remplacés par du chlore, équivalent pour équivalent. Sous l'influence de cette substitution, les propriétés acides et la capacité de saturation n'ont pas été modifiées :

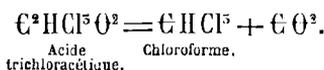
Les acétates sont  $C^2H^3MO^2$  ;

Les chloracétates sont  $C^2Cl^3MO^2$ .

Par l'action des alcalis, on obtient avec l'un de l'acide carbonique et du formène :



avec l'autre on produit de l'acide carbonique et du chloroforme ou formène trichloré :



Ces deux réactions sont parallèles. L'acide acétique et l'acide trichloracétique appartiennent au même type chimique ; ils renferment, en

effet, le même nombre d'atomes de divers éléments groupés de la même manière et offrent des propriétés fondamentales semblables. Dans cet ordre d'idées, l'acide acétique et les acétates appartiennent également au même type chimique ainsi qu'au même type mécanique.

« En chimie minérale, dit M. Dumas, on est conduit à réunir en un même type chimique général les corps qui se montrent comme étant formés du même nombre d'équivalents chimiques unis de la même manière. Il importe peu que ces corps soient formés du même métal uni à divers métalloïdes ou du même métalloïde uni à divers métaux. C'est ainsi que les protoxydes de baryum, de strontium, de plomb, de calcium, de magnésium, les sulfures des mêmes métaux appartiennent au même type AB, tandis que les chlorures, les bromures, les iodures, les cyanures correspondent à un second type AB<sup>2</sup>.

« Il en est précisément ainsi en chimie organique. Que l'on prenne CH pour point de départ et qu'on le combine successivement avec H<sup>2</sup>, Cl<sup>2</sup>, etc., ou bien que l'on prenne H<sup>2</sup> et qu'on l'unisse à C<sup>2</sup>H, à C<sup>2</sup>H<sup>2</sup>, etc., il en résultera évidemment dans le premier cas, comme dans le second, des groupes de corps liés par un grand nombre de propriétés communes et appartenant tous à un large type chimique susceptible de se sous-diviser en séries particulières. »

Dans deux autres mémoires sur les types chimiques, publiés en commun avec M. J.-S. Stas et M. Peligot<sup>1</sup>, M. Dumas compare l'action de quelques corps énergiques sur les matières qu'on est conduit à réunir, en vue d'arriver à une démonstration certaine de la réalité des rapprochements. Il fait connaître l'action de la potasse hydratée sur les alcools et sur leurs principaux éthers, action qui lui fournit une méthode nouvelle pour obtenir l'acide correspondant à un alcool donné. Les expériences portent sur l'action de la potasse hydratée ou de la soude sur l'alcool ordinaire, sur l'éthyl, sur l'huile de pommes de terre, sur la glycérine, sur l'acétone, sur l'aldéhyde, sur les éthers oxalique, acétique, benzoïque, iodhydrique, chlorhydrique, ainsi que sur les éthers du méthylène. Il termine, enfin, en dressant un tableau des principaux composés classés par types mécaniques et par types chimiques.

Le premier type mécanique comprend deux types chimiques : le type alcool et le type acétique. Le deuxième type mécanique comprend trois types chimiques : le type éther, le type aldéhyde et le type acide. Le troisième type mécanique comprend trois types chimiques : le type oléfiant, le type benzine, le type acétone. Cette classification n'a plus qu'un intérêt historique; nous n'y insisterons pas davantage. La conception générale des types mécaniques et chimiques mérite seule d'être

1. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2). t. LXXII, p. 115, et LXXIV, p. 5.

retenue; quant aux développements particuliers qui lui ont été donnés, ils ont nécessairement perdu toute valeur d'actualité, par suite des progrès incessants de la chimie.

La théorie des types mécaniques et chimiques offre, sous beaucoup de rapports, une analogie frappante avec celle des noyaux fondamentaux et dérivés. Il est évident aussi que la nouvelle façon dont M. Dumas envisage le rôle du chlore dans l'acide trichloracétique entraîne l'idée que cet élément a pris réellement la place de l'hydrogène dans le groupement complexe. Les vues développées par Laurent sur la substitution et les noyaux ont donc influé d'une manière sérieuse sur l'opinion du maître.

Avant d'aller plus loin dans cet exposé des théories, nous devons ouvrir une parenthèse et donner une idée de l'état de la science en ce qui concerne les valeurs attribuées aux poids atomiques des éléments et aux poids moléculaires des combinaisons.

Il régnait à cet égard une assez grande confusion.

L'hypothèse de la constitution atomique des corps était généralement admise, mais on ne s'accordait pas sur les valeurs relatives des poids atomiques.

Pour en donner la preuve, il suffit de mettre en regard quelques-unes des formules de chimie organique, telles que les écrivaient les auteurs les plus autorisés, abstraction faite de toute idée sur l'arrangement interne.

Noms des corps.	Dumas.	Liebig.	Berzelius.
Alcool méthylique. . . . .	C <sup>2</sup> H <sup>8</sup> O <sup>2</sup>	C <sup>2</sup> H <sup>8</sup> O <sup>2</sup>	C <sup>2</sup> H <sup>8</sup> O <sup>2</sup>
Alcool ordinaire. . . . .	C <sup>8</sup> H <sup>12</sup> O <sup>2</sup>	C <sup>4</sup> H <sup>12</sup> O <sup>2</sup>	C <sup>4</sup> H <sup>12</sup> O <sup>2</sup>
Éther sulfurique. . . . .	C <sup>8</sup> H <sup>10</sup> O	C <sup>4</sup> H <sup>10</sup> O	C <sup>4</sup> H <sup>10</sup> O
Éthylène. . . . .	C <sup>8</sup> H <sup>8</sup>	C <sup>4</sup> H <sup>8</sup>	C <sup>2</sup> H <sup>4</sup>
Naphtaline. . . . .	C <sup>40</sup> H <sup>16</sup>	C <sup>20</sup> H <sup>16</sup>	»
Acide benzoïque. . . . .	C <sup>28</sup> H <sup>12</sup> O <sup>4</sup>	C <sup>14</sup> H <sup>12</sup> O <sup>4</sup>	»
Chlorure de benzoïle. . . .	C <sup>28</sup> H <sup>10</sup> O <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup>	C <sup>14</sup> H <sup>10</sup> O <sup>2</sup> Cl <sup>2</sup>	C <sup>22</sup> H <sup>50</sup> Cl <sup>6</sup> O <sup>6</sup>

Pour M. Dumas, Liebig et Berzelius, l'atome d'oxygène pesait 8, celui de l'hydrogène 0,5 (H = 0,5). La différence résidait dans la valeur de l'atome de carbone, que M. Dumas prenait égal à 3 (C = 3) et les deux autres savants égal à 6 (C = 6). Ce n'était là qu'une variante, au fond

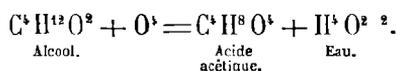
de peu d'importance. Quant à ce que l'on nommait alors *équivalent* ou *poids atomique* d'un composé et ce que nous appelons aujourd'hui *poids moléculaire*, on n'avait suivi pour le déterminer aucun principe fixe et bien défini.

Pour les acides et pour les bases organiques on avait, il est vrai, la capacité de saturation établie par rapport à une base ou à un acide dont les équivalents étaient connus. Mais là encore on pouvait commettre

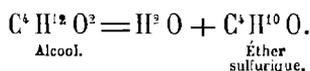
une erreur du simple au double, si le terme de comparaison se trouvait lui-même évalué d'une manière arbitraire. C'est ce qui arriva dans l'analyse des sels d'argent, Berzelius ayant admis pour ce métal un poids atomique double de ce qu'il est réellement.

On écrivait l'oxyde d'argent  $\text{AgO}$  au lieu de  $\text{Ag}^2\text{O}^1$ ; il en résultait que le poids atomique ou l'équivalent de l'acide acétique, par exemple, était pris égal à  $\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^4$  ( $\text{C} = 6$ ,  $\text{H} = 0,5$ ,  $\text{O} = 8$ ), celui de l'acide benzoïque étant égal à  $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{O}^4$ , celui de l'eau étant  $\text{H}^2\text{O}$  et celui de l'acide chlorhydrique  $\text{Cl}^2\text{H}^2$ .

Quant aux composés neutres, on adoptait de préférence les formules ou poids atomiques, qui permettaient de représenter de la manière la plus simple les réactions génératrices ou les réactions de décomposition. L'alcool se changeant en acide acétique par la substitution de 2 volumes ou atomes d'oxygène à 4 volumes ou atomes d'hydrogène, on exprimait cette relation par l'équation



L'alcool se convertissant en éther sulfurique en perdant un volume de vapeur d'eau égal à la moitié de son volume de vapeur, on écrivait



On avait donc pour les poids atomiques ou équivalents les valeurs suivantes :

Eau. . . . .	$\text{H}^2\text{O}$
Acide chlorhydrique. . . . .	$\text{H}^2\text{Cl}^2$
Acide acétique . . . . .	$\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^4$
Acide benzoïque. . . . .	$\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{O}^4$
Alcool. . . . .	$\text{C}^4\text{H}^{12}\text{O}^2$
Éther. . . . .	$\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$

Ces équivalents ne correspondaient pas aux mêmes volumes de vapeur. En effet, en prenant comme unité de volume celui de  $\text{O} = 8$  ou de  $\text{H} = 0,5$ , ce qui revient au même,

$\text{H}^2\text{O}$ correspond à. . . . .	2	volumes
$\text{H}^2\text{Cl}^2$ — à. . . . .	4	—
$\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^4$ — à. . . . .	4	—
$\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{O}^4$ — à. . . . .	4	—
$\text{C}^4\text{H}^{12}\text{O}^2$ — à. . . . .	4	—
$\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$ — à. . . . .	2	—
$\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^2\text{Cl}^2$ — à. . . . .	4	—

1. On prenait  $\text{Ag} = 108$  pour  $\text{O} = 8$  au lieu de  $\frac{108}{2}$ . Aujourd'hui nous avons adopté  $\text{Ag} = 108$  pour  $\text{O} = 16$ . L'oxyde d'argent est donc  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

2.  $\text{C} = 6$ ;  $\text{H} = 0,5$ ;  $\text{O} = 8$ .

En parcourant les mémoires publiés à cette époque<sup>1</sup> on recueille l'impression que les chimistes ne se préoccupaient pas comme aujourd'hui de la grandeur réelle de l'atome composé ou de la molécule ; ils n'y attachaient qu'une importance relative, en recherchant les formules qui permettaient de représenter les réactions nettes de la façon la plus simple. Les acides et les bases échappaient seuls à cet état flottant, grâce à leur capacité de saturation.

C'est dire que les hypothèses d'Avogadro et d'Ampère, qui datent de 1811 et de 1814, hypothèses inspirées par la loi de Gay-Lussac, n'avaient guère laissé de traces dans la science et n'exerçaient aucune influence sur les doctrines chimiques.

Les gaz, avait dit Avogadro, sont formés de particules matérielles assez espacées pour être complètement affranchies de toute attraction réciproque et ne plus obéir qu'à l'action répulsive de la chaleur. Ces petites masses ou molécules intégrantes, en lesquelles se résout la matière en prenant la forme gazeuse, occupent toutes le même volume ou sont en même nombre dans des volumes égaux de différents gaz, d'où il résulte que leurs poids sont proportionnels aux densités des gaz.

Ampère, de son côté, s'exprimait ainsi :

« Je suis porté à supposer que lorsque les corps passent à l'état de gaz, leurs particules seules sont séparées par la force expansive du calorique, à des distances beaucoup plus grandes que celles où les forces d'affinité et de cohésion ont une action appréciable, en sorte que ces distances ne dépendent que de la température et de la pression que supporte le gaz, et qu'à des pressions et des températures égales les particules de tous les gaz, soit simples, soit composés, sont placées à la même distance les unes des autres. Le nombre des particules est, dans cette supposition, proportionnel au volume des gaz. » Aux termes près, les deux hypothèses sont donc identiques.

Répétons encore une fois, pour bien préciser l'état de la science au moment où nous sommes arrivés, que jusqu'en 1835 toutes les théories sur la constitution des composés organiques prenaient comme base l'idée dualistique dont Lavoisier fut le promoteur et Berzelius l'apôtre convaincu. La théorie des radicaux avait été développée dans le sens dualistique ; la théorie de l'éthéréne de M. Dumas est dualistique ; il en est ainsi de celle des copules. Nous y voyons toujours deux éléments ou deux groupes d'éléments opposés l'un à l'autre.

La conception des noyaux, qui conduisait à faire envisager les composés comme des polyèdres dont les éléments constitutifs occupent les arêtes, les faces ou les sommets, celle des types mécaniques qui com-

1. 1835 à 1840.

paraît les corps à des systèmes planétaires dont toutes les parties relèvent les unes des autres, en s'influençant réciproquement et en produisant un état d'équilibre plus ou moins stable, ces conceptions, disons-nous, étaient neuves et éminemment originales ; elles rompaient brusquement avec les idées reçues et adoptées depuis près de cinquante ans.

Telle était la situation générale de la chimie organique, lorsque commença à se faire sentir l'influence de Gerhardt. Esprit à la fois généralisateur, indépendant et original, il sut introduire dans la classification des matières organiques et dans la façon d'envisager la constitution des corps des notions nouvelles, qui exercèrent une influence très marquée sur les progrès de la chimie. Comme Laurent, il fut l'adversaire du dualisme ; aussi ces deux savants, dont les idées offraient tant de points de contact et qui se complétaient pour ainsi dire l'un l'autre, associèrent-ils leurs efforts dans la lutte qu'ils eurent à soutenir.

Il serait inutile de suivre pas à pas Gerhardt et Laurent dans les modifications de forme et dans le développement progressif de leurs conceptions, à mesure qu'ils approfondissaient un sujet aussi vaste et aussi complexe. Nous ne rechercherons pas davantage quelle est la part exacte qui revient à chacun dans l'évolution.

Avant de mourir, jeunes encore et dans la plénitude de leur énergie, ils ont laissé l'un et l'autre un véritable testament scientifique : Laurent avait écrit sa *Méthode de chimie*, et Gerhardt avait corrigé la table des matières des quatre volumes de sa *Chimie organique*. C'est là que nous devons les chercher pour juger et connaître leur œuvre. En survivant de quelques années à Laurent, Gerhardt eut le temps d'atténuer ses opinions, en élaguant ce qu'elles avaient de trop absolu, et de relier pour ainsi dire la théorie unitaire à celle des radicaux, par un compromis fondé sur une heureuse et féconde extension de la théorie des substitutions.

Gerhardt et Laurent n'admettaient pas que l'on puisse exprimer par les formules chimiques la constitution moléculaire des corps, c'est-à-dire le véritable arrangement de leurs atomes. En disant que le sulfate de baryte renferme de l'acide sulfurique anhydre et de la baryte, on a en vue la production de ce sel par l'union directe de l'acide sulfurique avec la baryte ; mais comme on obtient le même sel par l'addition de l'acide sulfureux au bioxyde de baryum et de l'oxygène au sulfure de baryum, rien n'empêcherait d'écrire, avec tout autant de raison, le sulfate barytique sous les formes suivantes :



Chacune de ces formules rappelle un mode de synthèse, un certain ordre de phénomènes et d'analogies, et l'on sera porté à donner la pré-

férence à l'une d'entre elles suivant que l'on attachera une idée prédominante au mode de formation et aux analogies qu'elle résume.

Il en est de même des deux théories sur la constitution de l'éther sulfurique : l'une qui en fait de l'oxyde d'éthyle, l'autre qui veut y voir de l'hydrate d'éthylène. Elles rappellent chacune un groupe de faits bien caractérisés, et si la première a été plus généralement acceptée, c'est uniquement parce qu'elle permet d'expliquer un plus grand nombre de réactions, et non parce qu'elle est plus exacte. Dans l'esprit de Gerhardt et de Laurent elles ne sont vraies ou fausses ni l'une ni l'autre, d'une manière absolue.

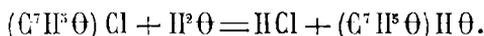
« En résumé, les formules chimiques n'expriment et ne peuvent exprimer que des rapports, des analogies. Les meilleures sont celles qui rendent sensibles le plus de rapports, le plus d'analogies. Ce caractère des formules chimiques rend oiseuses toutes les discussions qui portent uniquement sur la question de savoir sous quelle forme est engagé, dans une combinaison, tel élément ou tel groupe d'éléments qu'on peut en extraire ou qu'on y a fait entrer. »

Gerhardt n'exclut pas pour cela les formules rationnelles. Il leur donne pour but de rendre évidentes, de la manière la plus simple et la plus exacte, les relations qui rattachent les corps entre eux. Représenter un corps par une formule rationnelle, c'est résumer, par des signes de convention, un certain nombre d'équations dans lesquelles figure ce corps, un autre corps étant pris pour unité de comparaison. La substitution, dans sa pensée, n'est plus seulement ce que nous l'avons vue dans la théorie de M. Dumas, c'est-à-dire l'élimination d'un élément (hydrogène) par un autre (chlore ou oxygène), ce dernier prenant dans la molécule la place de l'élément sortant ; elle peut s'effectuer par double échange entre deux corps mis en présence et porte non seulement sur des éléments, mais sur des groupes d'éléments qui se transportent ainsi intacts d'un corps à l'autre dans toute une série de réactions analogues.

La double décomposition est la réaction type, fondamentale, à laquelle Gerhardt veut ramener toutes celles qui se produisent entre deux corps de la chimie. Il appelle *radicaux* ou *résidus* les groupements complexes qui peuvent être transportés d'un composé à l'autre par l'effet d'une double décomposition.

Le radical benzoïle, par exemple, n'a aucune raison d'être en tant que corps isolable ou isolé ; mais, comme toutes les combinaisons de la série benzoïque sont susceptibles d'échanger le groupement ou le résidu  $C^7H^5O$  contre un élément ou un autre groupe d'éléments, il est comode de faire intervenir ce résidu  $C^7H^5O$  (benzoïle) dans la formule des corps de la série benzoïque.

Quand on met le chlorure de benzoïle en présence de l'eau, la moitié de l'hydrogène de l'eau prend la place du benzoïle, et réciproquement celui-ci prend la place de l'hydrogène enlevé à l'eau. On a

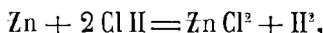


Poussant cette idée à ses dernières limites, Gerhardt distingua le radical ou résidu *chlore* du *chlore libre*, le radical ou résidu *hydrogène* de l'*hydrogène libre*. Les éléments libres sont non Cl et H, mais Cl<sup>2</sup> et H<sup>2</sup>.

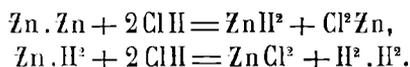
La combinaison directe entre le chlore et l'hydrogène, à volumes égaux et sans condensation, devient alors une double décomposition :



La réaction du zinc sur l'acide chlorhydrique n'est plus exprimée par



c'est-à-dire comme le résultat d'un déplacement de l'hydrogène par le zinc, mais par deux doubles décompositions successives et qui se suivent l'une l'autre très rapidement :

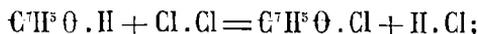


Le composé hypothétique H<sup>3</sup>.Zn serait un terme de passage se détruisant à mesure qu'il prend naissance.

La nécessité d'entrer ainsi dans le champ illimité des hypothèses aurait dû prémunir Gerhardt contre le danger d'une extension trop absolue d'une idée féconde et heureuse tant qu'elle reste dans le domaine de la réalité, mais qui cesse de trouver des applications pratiques dès qu'elle s'égaré dans le royaume de l'imagination.

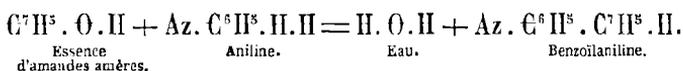
Quoi qu'il en soit, Gerhardt prend la *double décomposition*, forme de réaction la plus fréquente, peut-être même, selon lui, la forme générale de toutes les métamorphoses, comme base pour la construction de ses formules rationnelles. Il arrive alors à cette conséquence inévitable que pour un même corps le groupement radical ou le résidu, qui peut être échangé, n'est pas toujours identique.

Dans beaucoup de réactions, l'essence d'amandes amères se comporte comme renfermant le résidu benzoïle (C<sup>7</sup>H<sup>5</sup>O), c'est-à-dire comme un hydrure de benzoïle (C<sup>7</sup>H<sup>5</sup>O.H). Ainsi avec le chlore on a



si l'on veut, au contraire, représenter par un double échange l'action de

l'aniline sur le même corps, ce n'est plus  $C^7H^5O$  qui se transporte, mais  $C^7H^5$ . L'équation de réaction prend la forme

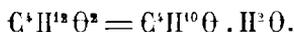


Un même corps peut donc avoir deux ou plusieurs formules rationnelles, suivant le nombre des systèmes de double décomposition qu'il présente. Cette supposition n'a rien de choquant, tant que la formule rationnelle n'a pas la prétention de représenter le véritable arrangement des atomes et tant que le radical n'est envisagé que comme résidu.

Pour arriver à interpréter les réactions avec ses idées et à les rattacher toutes à des échanges de résidus, Gerhardt avait dû faire subir aux formules admises avant lui des modifications importantes. Ces changements ne touchaient en rien aux rapports pondérables qui président aux combinaisons. Ces rapports sont du domaine de l'expérience et ne peuvent être altérés. Il n'en est pas de même de la valeur attribuée aux poids moléculaires.

Prenant la molécule de l'eau, à laquelle il donne la formule  $H^2O$  comme unité de molécule et comme terme de comparaison<sup>1</sup>, considérant les doubles décompositions auxquelles elle se prête comme les types de toutes les décompositions, admettant d'autre part, à priori et comme l'avaient fait Avogadro et Ampère, que les gaz et les vapeurs renferment, sous le même volume, le même nombre de molécules et que, par conséquent, le poids moléculaire est proportionnel à la densité, établissant enfin implicitement une distinction nette entre le radical simple ou composé qui ne peut jamais subsister libre, qui est, comme on l'a dit depuis, la plus petite quantité d'un corps susceptible d'entrer en combinaison, et entre la molécule composée d'atomes, qui est la plus petite quantité d'un corps qui puisse exister en liberté, distinction qu'il étend aux corps simples libres envisagés comme des molécules, Gerhardt est arrivé à doubler un assez grand nombre de formules de la chimie. Citons un exemple :

On écrivait l'alcool



L'éther sulfurique  $C^4H^{10}O$  dérivait de l'alcool par perte de 1 molécule d'eau :



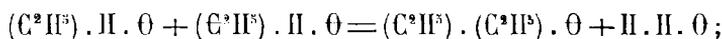
1. Cette formule a l'avantage de rappeler la composition de l'eau en volumes et les deux substitutions qu'elle peut éprouver par voie de double échange, en engendrant des composés tels que  $KH\Theta$  (hydrate d'oxyde de potassium) et  $K^2\Theta$  (oxyde de potassium),  $(C^2H^2)H, \Theta$  (alcool) et  $(C^2H^2)^2\Theta$  (éther sulfurique).

Il était impossible de représenter le phénomène par une double décomposition. Avec cette manière de formuler, la molécule d'éther occupe un volume moitié moindre que celle de l'alcool et égal à celui d'une molécule d'eau.

Pour ramener l'homogénéité, il faut ou doubler la molécule de l'eau et celle de l'éther, ou dédoubler celle de l'alcool, en prenant :

L'alcool . . . . .	=	$C^2H^6O$ ;
L'éther . . . . .	=	$C^4H^{10}O$ ;
L'eau . . . . .	=	$H^2O$ .

La transformation de l'alcool en éther peut alors se traduire ainsi :



elle devient une double décomposition effectuée entre 2 molécules d'alcool. Les travaux de M. Williamson sur l'éthérisation ont modifié depuis dans sa forme la théorie du phénomène, en le rattachant à la production de l'acide sulfovinique comme terme de passage, mais sans en altérer le sens général.

En adoptant l'eau ( $H^2O$ ) comme type de molécule, on arrivait bien à relier toutes les réactions à un seul et même système de doubles décompositions, mais les fonctions variées des corps, le type chimique de M. Dumas, disparaissaient dans une uniformité trop générale. C'est là un grave inconvénient dans un système rationnel de classification; aussi Gerhardt jugea-t-il utile d'adopter des types secondaires, dérivant directement du type eau, mais permettant de tenir compte des propriétés chimiques. Sa division des substances organiques est fondée sur l'emploi de quatre types moléculaires ou de double décomposition, savoir :

Le type hydrogène . . . . .	$H \cdot H$
Le type acide chlorhydrique . . . . .	$Cl \cdot H$
Le type ammoniaque . . . . .	$Az \cdot H^3$
Le type eau . . . . .	$O \cdot H^2$

Les trois premiers dérivent du quatrième par substitution. On remplace, à cet effet,  $O$  par les quantités équivalentes  $H^2$  ou  $Cl^2$  ou  $Az^{\frac{2}{3}}$  et on ramène les expressions à la valeur qui occupe le même volume gazeux que  $H^2O$  :

$H^2 \cdot O$	=	2	volumes (le volume de $H$ étant égal à 1);
$H^2 \cdot H^2$	=	4	— la molécule d'hydrogène est donc $H^2$ ;
$H^2 \cdot Cl^2$	=	4	— la molécule d'acide chlorhydrique est $ClH$ ;
$H^2 \cdot Az^{\frac{2}{3}}$	=	4	— la molécule d'ammoniaque est $AzH^3$ .

Les composés organiques dérivent de ces quatre types par la substitution de radicaux ou de résidus équivalents à  $H$ ; cette substitution peut se répéter autant de fois que le type contient d'atomes d'hydrogène.

En appelant R un radical organique équivalent à H dans le phénomène de double échange, les matières organiques les plus diverses présentent les formes suivantes :

R . H (hydrure)	R . R (radical libre);
R . Cl (chlorure)	
R . H <sup>2</sup> . Az ; R <sup>2</sup> . H . Az	R <sup>5</sup> . Az (ammoniaques composées);
R . H . O (hydrate d'oxyde)	R <sup>2</sup> . O (oxyde).

Toutes ces formules se laissent ramener à la forme H<sup>2</sup>O, en suivant l'ordre inverse des transformations indiquées plus haut.

On voit qu'il existe une différence essentielle entre les types moléculaires de double décomposition de Gerhardt et les types mécaniques de M. Dumas. Les deux conceptions n'ont de commun que le nom.

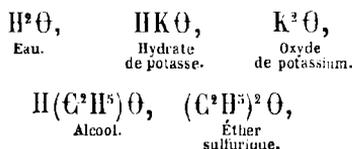
Telles sont les vues les plus générales formulées par Gerhardt dans le quatrième volume de la *Chimie organique*, paru en 1856; nous les avons développées avec assez d'étendue pour en donner une connaissance nette et précise. Elles résument l'état de la science à une époque déterminée; mais nous commettrions une erreur historique grave et une sérieuse injustice, si nous laissions croire que toutes ces idées, toutes les parties de l'ensemble théorique sont le fruit des travaux et des réflexions des deux savants dont nous avons cherché à faire ressortir l'influence.

De 1842 à 1856, la science avait marché à grands pas; des découvertes de premier ordre avaient été faites; elles donnèrent le jour à des théories partielles, que Gerhardt n'eut qu'à englober dans le système qu'elles servirent à édifier.

La belle et féconde observation de M. Wurtz relative aux ammoniaques composées à radicaux alcooliques <sup>1</sup>, découverte complétée quelques mois plus tard par celle des dérivés bisubstitués et trisubstitués de l'ammoniaque (Hofmann), imposait le type ammoniaque et ouvrait aussitôt un vaste champ à l'expérience et aux développements théoriques sur la constitution des corps azotés.

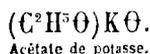
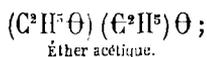
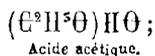
Laurent avait comparé à l'eau les oxydes métalliques, les hydrates d'oxydes, l'alcool et l'éther. Williamson donna plus de poids à cette relation (1851) en préparant les éthers mixtes; il étendit le rôle du type eau aux éthers composés, aux acides et aux sels.

On avait, d'après lui, non seulement

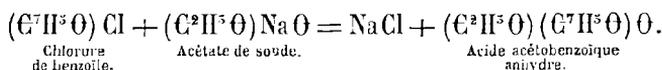
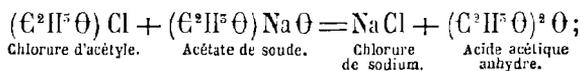


1. Wurtz, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XXVIII, p. 224, février 1849.

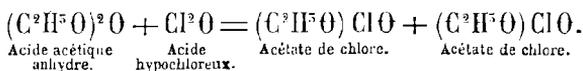
mais encore



Le même savant prévint l'existence de l'acide acétique anhydre, qu'il envisageait d'avance comme le résultat d'une double substitution du radical acétyle dans 1 molécule d'eau. De fait, Gerhardt réalisait plus tard la synthèse des acides organiques anhydres, en substituant par voie de double échange un radical d'acide au métal, dans un sel du même acide ou d'un acide distinct :



Dans les substitutions opérées par double échange sur les composés du type eau, jouissant des propriétés des acides, on remplace généralement l'hydrogène typique par un métal ou par un radical alcoolique ou encore par un radical d'acide et l'on obtient : les *sels*; les *éthers composés*; les *acides anhydres simples* ou *mixtes*<sup>1</sup>. L'auteur du présent ouvrage chercha des réactions permettant de substituer des éléments ou des radicaux éminemment électronégatifs, tels que le chlore, le brome, l'iode, le cyanogène, à l'hydrogène typique d'un acide; il parvint à former, dans quelques cas particuliers très nets, de véritables sels dans lesquels le chlore, l'iode ou le cyanogène jouent le rôle de métal. C'est ainsi qu'il obtint l'acétate de chlore, par l'union directe des acides acétique et hypochloreux anhydres :



L'acétate d'iode prend naissance par l'action de l'iode sur l'acétate de chlore; l'iode y déplace le chlore comme le cuivre déplace l'argent dans un sel métallique. On peut aussi le former en mettant en présence un acétate métallique et du protochlorure d'iode; il se produit un chlorure métallique et de l'acétate d'iode.

Tout en développant ses idées sur les phénomènes chimiques, Gerhardt

1. L'acide anhydre mixte contient deux radicaux acides distincts tenant la place de l'hydrogène du type eau.

provoqua un changement dans les valeurs attribuées aux poids atomiques du carbone et de l'oxygène. Il fit observer que dans les réactions convenablement formulées, où il ne se produit pas moins de 2 volumes ou 1 molécule d'un composé, les quantités de carbone et d'oxygène qui se séparent ou qui entrent dans une molécule, qui s'échangent, sont toujours des multiples entiers de  $C^2$  ( $C=6$ ) et de  $O^2$  ( $O=8$ ). De même, toutes les molécules ramenées à correspondre à 2 volumes de vapeur renferment  $mC^2$  et  $nO^2$ ,  $m$  et  $n$  étant entiers et variant de 1 à un nombre plus ou moins grand. Il en conclut que les véritables poids atomiques du carbone et de l'oxygène sont 12 et 16 et non 6 et 8, comme on le croyait autrefois. Il adopta de plus la valeur 1 pour l'atome d'hydrogène. Avec ces modifications, les formules écrites avec les symboles  $C=6$ ,  $H=0,5$ ,  $O=8$  n'eurent à subir d'autre altération qu'une division par 2 de tous les exposants, puisque les atomes du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène ont précisément les valeurs relatives que leur donne Gerhardt; telles sont les formules de Liebig et de Berzelius. Quant à celles qui sont écrites avec des valeurs  $C=6$ ,  $H=1$ ,  $O=8$ , la transformation s'effectue en divisant par 2 les exposants facteurs de C et de O sans toucher à celui de H. Pour distinguer la nouvelle notation de l'ancienne, on remplace  $C^2$  par  $\epsilon$  et  $O^2$  par  $\theta$ .

Exemple :

$C^{12}H^{12}O^8$  acide benzoïque, notation de Liebig ( $H=0,5$ ), devient  $C^7H^6O^3$ , notation de Gerhardt ( $H=1$ );

$C^{12}H^6O^8$  acide benzoïque, notation par équivalents ( $H=1$ ), devient  $\epsilon^7H^6\theta^3$ .

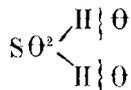
La théorie des types et des substitutions, telle que nous venons de la présenter dans toute sa simplicité, rencontrait dès le début quelques difficultés d'application. Pour les alcools semblables à l'alcool ordinaire, pour les acides monobasiques comme l'acide acétique, pour les chlorures de ces acides ou de ces alcools et enfin pour les amides et les amines dérivés d'un pareil acide ou d'un pareil alcool, l'explication des faits est aussi aisée que naturelle et les molécules dérivées restent strictement comparables aux types initiaux ( $H^2\theta$ ;  $H.H$ ;  $HCl$ ;  $AzH^3$ ). On connaissait cependant, tant en chimie minérale qu'en chimie organique, des acides bi et tribasiques, tels que l'acide sulfurique  $S\theta^2H^2$ , l'acide tartrique  $C^4H^6O^6=C^4H^3\theta^6H^2$ , l'acide phosphorique trihydraté  $Ph\theta^3H^2$ , etc., etc., susceptibles d'échanger 2 ou 3 atomes d'hydrogène contre 2 ou 3 atomes de métal.

Comment rattacher ces acides polybasiques à la théorie des types, ou, pour parler plus rigoureusement, au type eau  $H^2\theta$ ?

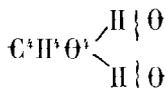
Pour tourner cette difficulté, on supposa (M. Williamson) que dans ces cas la molécule de l'acide correspond non à une seule molécule d'eau,

mais à deux ou à plusieurs molécules d'eau condensées en une seule; le radical qui se substitue remplace simultanément 1 atome d'hydrogène dans chacune des molécules d'eau et le nombre de celles-ci est égal au degré de basicité de l'acide.

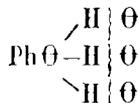
L'acide sulfurique bibasique devient ainsi



l'acide tartrique bibasique est représenté par la formule typique



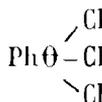
l'acide phosphorique tribasique, dérivant de 3 molécules d'eau condensées en une seule, s'écrit



Il en est de même pour les chlorures de ces acides; le radical ou résidu relie entre elles 2 ou 3 molécules d'acide chlorhydrique, en se substituant à 2 ou à 3 atomes d'hydrogène :

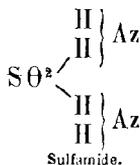


Chlorure de sulfuryle.



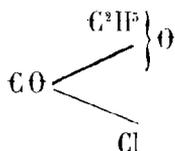
Oxychlorure de phosphore.

Il en est de même pour le type ammoniaque :



Pour de semblables résidus d'acides polybasiques, le pouvoir substituant s'exerce aussi sur des molécules appartenant à des types différents. Ils peuvent servir à réunir en une seule molécule deux ou plusieurs molécules simples, dont l'une, par exemple, serait de l'eau et l'autre de l'acide chlorhydrique ou de l'ammoniaque. La molécule ainsi constituée ne correspond plus alors à un seul type primordial, simple ou condensé, mais à deux ou à plusieurs de ces types. Elle renferme, en même temps, les fonctions acides ou alcool et les fonctions chlorure ou amide.

Dans cette théorie, la constitution de l'éther chloroxycarbonique s'interprète par la formule typique :



La raison de cette différence entre le mode d'agir des radicaux ou résidus, dont les uns condensent en une seule deux ou plusieurs molécules des types initiaux et dont les autres ne forment que des molécules d'un type simple, ont été fournies un peu plus tard ; nous y arriverons tout à l'heure.

Vers 1854 une notion nouvelle s'introduit dans la science, grâce aux belles recherches de M. Berthelot sur la synthèse des corps gras. M. Chevreul avait dédoublé ceux-ci, par l'action des alcalis, en glycérine et en acides gras et avait montré que cette décomposition est toujours accompagnée d'une fixation d'eau. M. Berthelot parvint à reconstituer les corps gras neutres par l'union de la glycérine avec l'acide gras, phénomène qui est corrélatif d'une élimination d'eau. Des réactions analogues obtenues avec la glycérine mise en contact avec d'autres acides que les acides gras, l'acide acétique par exemple, conduisirent à la synthèse de véritables éthers de la glycérine. Dès lors, la fonction alcoolique de ce corps, entrevue depuis longtemps, devint un fait acquis. Les corps gras neutres et les autres glycérides sont des éthers composés de l'alcool glycérique, éthers analogues, quant à leur constitution, aux composés dérivés de l'alcool ordinaire.

Ces résultats, intéressants par eux-mêmes parce qu'ils établissaient la possibilité de reproduire artificiellement des principes immédiats de l'organisme vivant, offraient de plus un caractère spécial et tout nouveau.

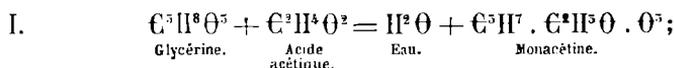
La glycérine est bien un alcool, mais cet alcool se distingue de l'alcool ordinaire, de l'esprit de bois, de l'huile de pommes de terre, par ce fait que la même réaction peut être successivement répétée trois fois avec un même acide, pour une seule molécule de glycérine.

Avec l'alcool éthylique et l'acide acétique, on a la réaction unique :

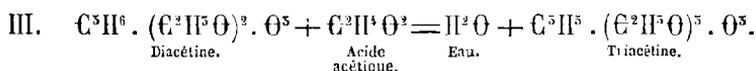
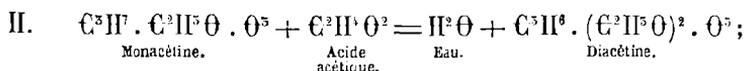


Alcool. Acide acétique. Eau. Éther acétique.

avec la glycérine on peut réaliser les trois phénomènes suivants :



Glycérine. Acide acétique. Eau. Monacétine.

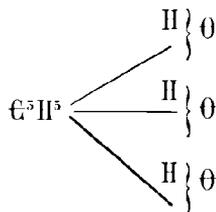


Après la dernière réaction, les caractères alcooliques de la glycérine sont épuisés.

La glycérine présente donc vis-à-vis de l'alcool ordinaire les mêmes relations que l'acide phosphorique normal vis-à-vis de l'acide azotique. Elle donne trois éthers avec le même acide, de même que l'acide phosphorique donne trois sels distincts avec la même base.

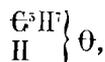
Pour exprimer cette puissance alcoolique triple, il fallait un mot correspondant à l'expression *polybasique* consacrée aux acides. M. Berthelot se servit du terme d'*alcool polyatomique*. L'auteur de ces belles recherches était resté et est resté jusqu'à présent étranger aux discussions théoriques dont nous donnons ici l'exposé. Il lui suffisait de savoir qu'un équivalent de glycérine peut réagir trois fois de suite sur une molécule ou sur un équivalent d'un acide monobasique, en produisant à chaque fois une molécule ou deux équivalents d'eau et que par conséquent elle représente trois alcools ordinaires réunis d'une manière indissoluble. Aller plus loin, c'était pour lui sortir de la réalité.

M. Wurtz chercha à faire rentrer les faits nouveaux et importants découverts par M. Berthelot dans la théorie des types et des substitutions. La chose était facile : il suffisait d'appliquer à la glycérine alcool triatomique l'interprétation donnée pour la constitution de l'acide phosphorique normal. Trois molécules d'eau sont condensées en une seule; chacune d'elles ayant perdu 1 atome d'hydrogène remplacé par le tiers de la puissance substituante d'un radical analogue à  $\text{PhO}$ , le glycéryle  $\text{C}^3\text{H}^5$  :



De ce rapprochement naquit une idée heureuse qui se traduit bientôt en une découverte importante.

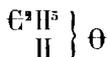
Le radical glycéryle  $\text{C}^3\text{H}^5$ , triatomique, ne diffère du radical propyle  $\text{C}^3\text{H}^7$ , qui est monatomique dans l'alcool propylique



c'est-à-dire qui ne remplace que 1 atome d'hydrogène, ne diffère, disons-

nous, du radical propyle que par 2 atomes d'hydrogène en moins. C'est donc en perdant H<sup>2</sup> que C<sup>3</sup>H<sup>7</sup> devient triatomique de monatomique qu'il était.

Dès lors, l'atomicité ou la capacité de saturation dépend du nombre des atomes d'hydrogène combinés à un même groupement de carbone. Le carbure C<sup>2</sup>H<sup>6</sup> est saturé; enlevons-lui 1 atome d'hydrogène, nous avons l'éthyle C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>, ou le radical monatomique de l'alcool, qui remplace H dans 1 molécule d'eau :

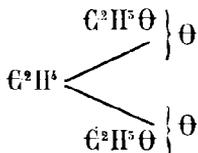


Enlevons H<sup>2</sup>, nous formons C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>, auquel manqueront 2 unités de saturation, qui sera biatomique et devra pouvoir tenir la place de 2 atomes d'hydrogène empruntés à 2 molécules d'eau. Celles-ci se trouveront ainsi soudées l'une à l'autre par l'influence de ce radical.

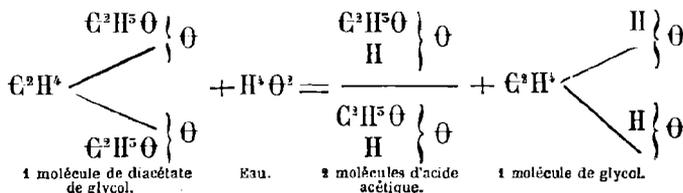
C<sup>2</sup>H<sup>4</sup> est évidemment un radical biatomique, puisqu'il s'unit directement à Cl<sup>2</sup>, à Br<sup>2</sup>, à I<sup>2</sup> pour former la liqueur des Hollandais, le bromure ou l'iode d'éthylène. Il restait à voir s'il peut réellement, comme les analogies semblaient l'indiquer, se substituer à 2 atomes d'hydrogène empruntés à 2 molécules d'eau.

C'est guidé par ces raisonnements que M. Wurtz institua les expériences mémorables qui le menèrent à la synthèse du glycol ou du premier alcool biatomique.

L'iodure d'éthylène C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>I<sup>2</sup> fut mis en présence de l'acétate d'argent C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O. Ag. Θ; l'iode se combina à l'argent, emprunté évidemment à 2 molécules d'acétate, et les trois résidus C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>, C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O. O, C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O. O se soudèrent pour former un véritable éther acétique, contenant deux fois le radical acétyle et un seul radical alcoolique C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>, qui tient la place de 2 atomes d'hydrogène :



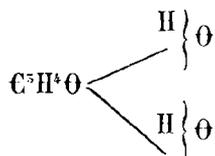
Enfin, la potasse dédoublait cet éther, à la manière d'un corps gras, en 2 molécules d'acide acétique, plus 1 molécule d'alcool biatomique, le glycol :



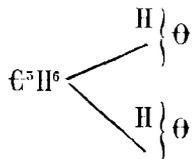
En se fondant sur l'ensemble de ces notions théoriques, théorie des types de Gerhardt, théorie des radicaux ou résidus monatomiques, diatomiques, triatomiques, etc., la chimie organique continua à étendre ses conquêtes. Des découvertes successives venaient confirmer de plus en plus la justesse des vues qui avaient servi de point de départ.

MM. Wurtz et Friedel démontraient, dans un beau travail sur l'acide lactique, que ce corps remplit deux fonctions distinctes. D'un côté, il échange facilement 1 atome d'hydrogène contre 1 atome de métal, en donnant des lactates  $C^3H^5M^O^5$ .

Un second atome d'hydrogène peut, d'autre part, être remplacé par un radical d'acide. L'acide lactique est donc à la fois acide et alcool; il est biatomique et monobasique et dérive de 2 molécules d'eau soudées par le radical  $C^3H^4\Theta$ ; en raison de l'oxygène qu'il renferme, ce dernier imprime à l'un des atomes d'hydrogène typiques le caractère acide, tandis que l'autre conserve le caractère alcoolique :



$C^3H^4\Theta$  est biatomique, parce qu'il dérive du carbure saturé  $C^3H^6$  par la perte de deux unités de saturation.  $C^3H^4\Theta$  équivaut<sup>1</sup>, en effet, à  $C^3H^6$ . Or  $C^3H^6$  biatomique substitué à  $H^2$  dans 2 molécules d'eau donne le propylglycol, qui est deux fois alcool :



On connaissait ainsi la cause de la variation de l'atomicité d'un radical, et pour en évaluer le degré il suffisait de le comparer au carbure saturé contenant le même nombre d'atomes de carbone.

Les carbures saturés rentrent généralement dans la formule  $C^nH^{2n+2}$ . Restait à trouver la raison de cette loi de saturation. Kekulé est allé la chercher dans la nature de l'élément spécial à toutes les combinaisons organiques, dans les propriétés du carbone.

De la notion de l'atomicité des radicaux composés à celle de l'atomicité ou de la capacité de saturation des corps simples, il n'y avait qu'un pas. A vrai dire, il avait déjà été franchi par M. Wurtz.

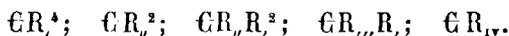
1.  $\Theta$  équivaut à  $H^2$ .

A la suite d'un mémoire sur une nouvelle classe de radicaux composés organiques<sup>1</sup>, ce savant développe diverses considérations sur la théorie des types de Gerhardt et sur les volumes occupés par les molécules de ces types. Il fait remarquer que l'eau peut être dérivée du type H. H deux fois condensé par la substitution de  $\Theta$  diatomique à  $H^2$ ; que, de même, l'ammoniaque  $AzH^5$  dérive du type H. H trois fois condensé ou de  $H^5.H^5$  par la substitution de Az triatomique à  $H^5$ . La biatomicité de l'oxygène, la triatomicité de l'azote étaient du reste implicitement admises depuis longtemps et avaient servi de base, avec un autre langage, à la classification des métalloïdes. Pour arriver où nous en sommes aujourd'hui, il suffisait d'étendre à l'hydrogène protocarboné  $C H^4$  le même raisonnement et de dire que  $C H^4$  dérive du type hydrogène quatre fois condensé ou de  $H^4.H^4$  par la substitution de C tétratomique à  $H^4$ . C'est ce que fit M. Kekulé trois ans plus tard<sup>2</sup>.

« Si l'on envisage, dit-il, les combinaisons les plus simples du carbone, le gaz des marais, le chlorure de méthyle, le perchlorure de carbone, le chloroforme, l'acide carbonique, l'oxychlorure de carbone, le sulfure de carbone, l'acide cyanhydrique, etc., on est frappé de ce fait que la quantité de carbone que les chimistes ont reconnue étant la plus petite qui puisse entrer dans un composé et qu'ils considèrent comme représentant le poids relatif de l'atome, sert toujours à fixer 4 atomes d'un élément monatomique ou 2 atomes d'un élément biatomique et qu'en général la somme des unités chimiques (unités de substitution) combinées à 1 atome de carbone est égale à 4. On est ainsi conduit à envisager le carbone comme un élément tétratomique ou tétrabasique. Le carbone vient donc se placer à la suite des trois premiers groupes d'éléments :

Hydrogène, chlore, brome, iode, fluor . . . . .	Monatomiques.
Oxygène, soufre. . . . .	Biatomiques.
Azote. . . . .	Triatomique.
Carbone. . . . .	Tétratomique.

« Les combinaisons saturées à 1 atome de carbone rentrent toutes dans l'une des formes :



« Telles sont :

« Le formène  $C H^4$ , le perchlorure de carbone  $C Cl^4$ , le chloroforme  $C H Cl^3$ , le chlorure de méthyle  $C H^3 Cl$ , le chlorure de méthyle monochloré  $C H^2 Cl^2$  correspondant au type  $C R_4$ ; l'acide carbonique  $C O^2$ , le sulfure de carbone  $C S^2$ ; l'oxysulfure de carbone  $C S O$ , appartenant au

1. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XIV, p. 305.  
 2. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVI, p. 153.

type  $\text{C}\text{R}_n^2$ ; l'oxychlorure de carbone  $\text{C}\text{OCl}^2$ , dérivé du type  $\text{C}\text{R}_n\text{R}_2^2$ ; l'acide cyanhydrique  $\text{C}\text{AzH}$ , qui correspond au type  $\text{C}\text{R}_n\text{R}_1$ . »

Dans les composés contenant 2 ou plusieurs atomes de carbone, la saturation étant toujours atteinte avant que le nombre des unités chimiques soit égal à quatre fois celui des atomes de carbone, M. Kekulé admit qu'une portion des atomicités de cet élément sert à relier entre eux les atomes du carbone<sup>1</sup>.

Les conséquences de cette théorie seront développées dans le courant de cet ouvrage, à l'occasion de chaque groupe de composés. Nous voici, en effet, arrivés à l'époque contemporaine. Actuellement, on est encore en plein dans le courant provoqué par l'hypothèse de l'atomicité des éléments. Un grand nombre de chimistes sont convaincus que les réactions synthétiques et analytiques doivent conduire à la connaissance de la constitution d'un composé, de l'arrangement des atomes ou, comme on s'exprime, de la *structure moléculaire*.

Les publications scientifiques, surtout en Allemagne, sont remplies de discussions sur la position qu'il convient de donner à tel ou tel radical imaginaire,  $\text{O}\text{H}$ ,  $\text{C}\text{O}^2\text{H}$ ,  $\text{S}\text{O}^3\text{H}$ ,  $\text{C}\text{H}^5$ , etc. Les formules de structure proposées pour un même corps y sont tour à tour attaquées et défendues. Pour beaucoup d'esprits trop absolus, la chimie n'a plus d'autre fin; on manie, *sur le papier*, des atomes de carbone munis chacun de quatre crochets; on les attache les uns aux autres de toutes les façons possibles, par un, par deux ou par trois crochets; les crochets qui restent servent à suspendre de l'hydroxyle, de l'oxygène, de l'hydrogène, du méthyle, de l'éthyle, etc.

De semblables tentatives ne sont pas à rejeter d'une façon absolue. Que le savant se serve d'un fil conducteur pour préciser par une figure, par un symbole, les relations de transformation et les voies au moyen desquelles il croit arriver à la synthèse de tel ou tel corps, rien de mieux et de plus légitime. Chacun a le droit et le devoir de prendre comme stimulant de ses expériences le procédé qui lui semble le plus apte à le maintenir dans la bonne voie; mais les hypothèses ne doivent être produites qu'avec réserve et maturité.

Si beaucoup d'esprits sérieux refusent encore aujourd'hui d'entrer dans la voie frayée par les atomistes et d'adopter ce que ce système offre réellement de bon et d'utile, la faute en est surtout aux exagérations et à l'extension par trop idéale qu'on lui a donnée quelquefois.

Jusqu'en 1855, on n'avait abordé que l'une des faces du problème général de la synthèse des composés du carbone. On savait dans beau-

<sup>1</sup>. Des idées analogues sur l'atomicité du carbone et sur ses conséquences ont été développées par M. Couper, qui n'avait pas eu connaissance des propositions énoncées par M. Kekulé.

coup de cas remonter d'un composé simple à un autre plus complexe ; mais une barrière en apparence difficile à franchir séparait le domaine des corps organiques de celui de la chimie minérale, c'est-à-dire des éléments. Quelques succès partiels permettaient néanmoins de considérer le problème comme susceptible d'une solution positive.

On savait que l'acide prussique formé par l'action de l'ammoniaque sur le carbone incandescent se convertit en acide formique ; l'urée prenait naissance, d'après la belle expérience de Wœhler, par une transformation moléculaire du cyanate d'ammoniaque. Le cyanogène offrait donc une porte de communication entre les deux chimies.

On doit à M. Berthelot, dont les premiers travaux sur ce sujet datent de 1853, plusieurs méthodes nouvelles qui permettent de remonter des éléments aux carbures, aux alcools et par conséquent à tous leurs dérivés ; un chapitre spécial est réservé à l'étude des procédés de synthèses totales ou partielles ; nous n'entrons pas ici dans plus de développements sur cette question.

## CHAPITRE II

### PRINCIPES GÉNÉRAUX D'UNE CLASSIFICATION DES COMPOSÉS DU CARBONE

---

Le nombre pour ainsi dire illimité de produits, tant artificiels que naturels, qui encombrant la chimie du carbone impose la nécessité de les grouper d'après une méthode rationnelle et basée sur des principes définis ; une bonne classification qui résume et condense tout ce que l'on sait de général sur la constitution des corps et sur leurs relations de transformation est le seul fil conducteur permettant de s'orienter dans le labyrinthe de cette science vaste et arborescente. Elle doit non seulement laisser une place ouverte à tous les composés connus et déjà formés, mais aussi à ceux dont on prévoit l'existence, en raisonnant d'après les analogies et d'après les lois de dérivation établies. Dans l'état actuel de nos connaissances, la plupart des corps sont assez bien étudiés pour qu'il soit possible de leur assigner leur véritable situation topographique ; le problème général d'une classification scientifique est donc susceptible de recevoir une solution très approchée.

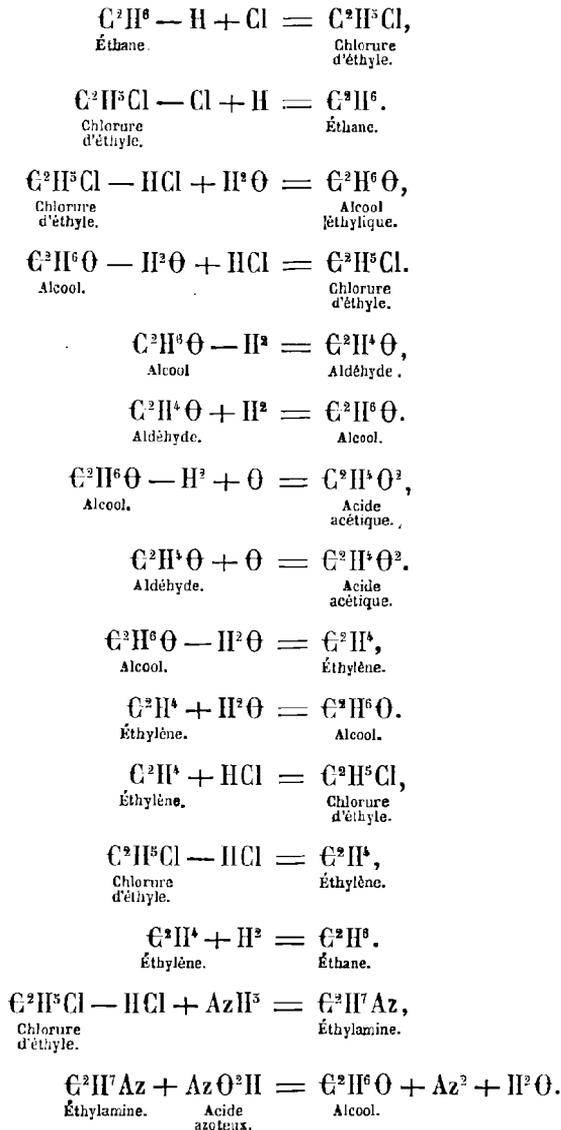
Envisageons une série de composés binaires, ternaires ou quaternaires, renfermant pour 1 molécule ou pour 2 volumes de vapeur le même nombre  $n$  d'atomes de carbone. L'expérience nous apprend que la plupart de ces corps se relient les uns aux autres par des lois régulières et simples de transformations réciproques, lois que nous pouvons traduire par des formules rationnelles, rappelant d'une façon abrégée la relation qui rattache un composé quelconque à  $n$  atomes de carbone à l'un des termes adoptés comme points de départ.

Les réactions mises en jeu se traduisent généralement par une addition, par une soustraction d'éléments ou de groupes d'éléments, ou encore par des substitutions et des doubles décompositions.

Par exemple, parmi les composés dont la molécule contient  $C^n$ , nous

pouvons en isoler un certain nombre qui présentent les uns par rapport aux autres les lois de dérivation les plus nettes.

Si nous prenons comme origine le carbure d'hydrogène le plus riche en hydrogène, soit  $C^2H^6$ , nous sommes maîtres de lui faire subir les modifications suivantes :



Toutes ces réactions sont pratiquement effectuables; elles montrent

que le chlorure d'éthyle, l'alcool éthylique, l'aldéhyde, l'acide acétique, l'éthylamine, l'éthylène, etc., se forment aux dépens de l'éthane et y reviennent en parcourant un cycle de réactions successives nettes et bien définies. Les lois précédentes acquièrent une valeur plus philosophique et un degré de généralité remarquable par la comparaison de ce groupe en  $C^2$  avec d'autres groupes analogues plus riches en carbone.

Les mêmes phénomènes, les mêmes lois de dérivation se reproduisent et se répètent avec une précision mathématique.

A l'éthane  $C^2H^6$  correspond le propane  $C^3H^8$ ;

A l'alcool éthylique  $C^2H^6O$  correspond l'alcool propylique  $C^3H^8O$ , d'où dérivent :

le chlorure de propyle  $C^3H^7Cl$ ,  
 l'aldéhyde propionique  $C^3H^6O$ ,  
 l'acide propionique  $C^3H^6O^2$ ,  
 la propylamine  $C^3H^9Az$ ,  
 le propylène  $C^3H^6$ , etc.

A mesure que le nombre des atomes de carbone augmente, on constate la possibilité de former des dérivés d'un ordre nouveau qui manquent dans les séries précédentes. Le propane engendre deux alcools isomères, l'alcool propylique et l'alcool isopropylique, tandis que l'éthane ne peut en fournir qu'un seul.

La marche à suivre pour une classification rationnelle se trouve toute tracée par ce que nous venons de dire.

Procédant du simple au composé, nous débutons d'abord par les termes les plus pauvres en carbone, pour passer progressivement à ceux qui renferment un nombre de plus en plus grand d'atomes de carbone. Pour chaque valeur de  $n$  ou de l'exposant de  $C$  ( $C^n$ ), nous partageons les corps correspondants en groupes naturels contenant des corps susceptibles d'être dérivés de l'un d'entre eux, suivant des lois simples et bien définies, du genre de celles qui nous ont servi d'exemples, en ayant soin de répéter le même arrangement et dans le même ordre pour les diverses valeurs de  $n$ , de façon que les corps analogues viennent se superposer suivant une ligne verticale. Nous avons ainsi à la fois une classification par séries de dérivation et par fonctions. Chaque ligne horizontale comprendra les corps ayant le même nombre d'atomes de carbone; elle sera subdivisée en autant de tronçons qu'il y aura de groupes relativement indépendants<sup>1</sup>. Les lignes verticales, au contraire, correspondent à des termes dont les fonctions sont les mêmes et dont la

1. Le nombre de ces groupes correspondant à une même valeur de  $n$  peut être augmenté ou diminué à volonté, et même réduit à l'unité. Il suffit d'élargir le cadre des réactions génératrices pour fondre ensemble deux ou plusieurs groupes distincts. En parcourant un chemin suffisamment long, on arrive toujours à établir une relation d'origine entre deux corps quelconques; nous en trouvons la preuve dans la possibilité d'effectuer la synthèse totale de la plu-

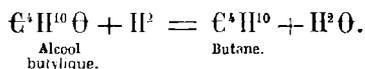
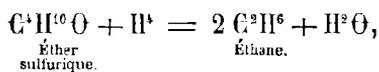
composition est analogue, mais avec des valeurs de  $n$  distinctes et croissantes de haut en bas depuis  $n = 1$  jusqu'à  $n = \infty$ .

Nous construirons ainsi un tableau à deux entrées, allant en s'élargissant en éventail à mesure que  $n$  augmente, et renfermant tous les composés *possibles*, connus ou à découvrir, qui obéissent aux lois de dérivation entrées en ligne de compte.

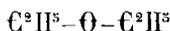
Les composés qui ont le même nombre d'atomes de carbone se divisent en deux sections distinctes. Pour les uns, les atomes de carbone forment un noyau stable et relativement résistant. Toute réaction qui n'est pas trop destructive, comme celles que provoquent les températures élevées ou l'intervention des oxydants énergiques, en respecte l'intégrité. Les modifications portent uniquement sur la nature et l'arrangement particulier des éléments étrangers au carbone. Cette section renferme autant de groupes divers qu'il existe de noyaux  $C^n$  distincts.

La seconde section comprend des composés en  $C^n$  formés par l'association de deux ou de plusieurs noyaux moins riches en carbone, reliés entre eux indirectement et d'une façon relativement instable; le nombre des groupes possibles dépend de la valeur de  $n$ , qui doit être partagé en deux nombres dont la somme est égale à  $n$ . Un exemple fera mieux comprendre la distinction capitale que nous établissons.

Parmi les corps répondant à la formule  $C^4H^{10}O$ , l'un porte le nom d'éther sulfurique, l'autre celui d'alcool butylique. L'éther sulfurique contient deux fois le noyau  $C^2$  de l'alcool ordinaire dont il dérive, et c'est en ces deux noyaux  $C^2$  qu'il tend toujours à se dédoubler, tandis que l'alcool butylique renferme le noyau  $C^4$ . Sous l'influence de l'acide iodhydrique concentré, l'éther sulfurique, au lieu de fournir du butane  $C^4H^{10}$ , comme le fait l'alcool butylique, donne 2 molécules d'éthane :

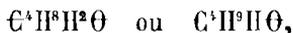


Dans l'éther, comme nous le verrons, les deux noyaux  $C^2$  ne sont pas unis directement l'un à l'autre; c'est l'oxygène qui sert de chaînon intermédiaire. En écrivant l'éther sous la forme



part des têtes de séries. Le carbone est le tronc commun d'où sortent toutes les branches; mais il n'est pas toujours nécessaire de descendre aussi bas pour relier deux corps. Le but utile et pratique d'une classification se trouverait manqué si l'on donnait un trop grand degré de généralité aux méthodes employées pour l'édifier. Il est plus sage de s'en tenir aux phénomènes simples, qui se répètent nettement d'une série de dérivation à l'autre, sauf à jeter des ponts où faire se peut entre deux groupes distincts.

et l'alcool butylique sous la forme



on ne fait que rappeler les caractères particuliers des deux composés de même formule, ainsi que leurs modes de transformation et les conditions de leur synthèse.

L'interprétation méthodique et attentive des faits permet seule de décider si un corps en  $C^n$  est formé d'un noyau unique, dans lequel les divers atomes de carbone sont en relations directes les uns avec les autres, ou s'il résulte de la soudure, avec chaînons intermédiaires, de deux ou plusieurs noyaux plus simples.

Les composés en  $C^n$  dans lesquels  $C^n = C^m + C^p$  ( $m + p = n$ ) ne trouvent pas naturellement leur place à côté des groupes indivisibles en  $C^n$ . Leur position est indéterminée; ils se rattachent à volonté à des groupes en  $C^m$  ou à des groupes en  $C^p$ . Ainsi l'acétate de méthyle contenant les deux noyaux  $C$  et  $C^2$  peut être décrit comme acétate ou comme dérivé de l'alcool méthylique. Le choix se décidera par l'importance relative que l'on attachera à tel ou tel point de vue.

En résumé, nos séries horizontales de dérivation ne comprendront que des termes dans lesquels les atomes de carbone forment un noyau unique. Pour une même valeur de  $n$  nous formerons autant de tronçons qu'il existe de dispositions effectuelles de  $n$  atomes de carbone, en se basant sur les lois de l'isométrie développées plus loin.

Nous appliquerons à ces groupements  $C$ ,  $C^2$ ,  $C^3$ , ...,  $C^n$ , etc., les lois régulières de formation des composés binaires, ternaires ou quaternaires révélées par l'expérience.

Les composés mixtes, à deux ou plusieurs noyaux, trouveront place dans les groupes correspondant à leurs noyaux constitutifs. D'après cela, un corps de cet ordre sera rappelé autant de fois qu'il contient de noyaux distincts. Pour éviter les redites, l'histoire en sera faite une fois pour toutes, et des renvois sommaires marqueront les diverses places que l'on pourrait attribuer au composé.

Dans l'*histoire générale* des composés organiques la meilleure direction à suivre est celle où se rencontrent le plus d'analogies. Nous y envisagerons donc de préférence la colonne verticale de notre tableau, c'est-à-dire celle qui répond à une même fonction, à un même ensemble de propriétés chimiques.

Avant d'aller plus loin, nous devons préciser le sens attaché aux mots *isométrie* et *corps isomères*.

L'isométrie domine l'histoire entière de la chimie du carbone; elle se retrouve dans tous les groupes que nous pouvons former.

**Isoméris.**

Dans l'acception propre et directe du mot, deux corps sont isomères lorsqu'ils contiennent les mêmes éléments unis d'après les mêmes proportions. Cette relation peut dériver de plusieurs causes, qui déterminent divers genres d'isoméris.

1<sup>o</sup> Elle se rencontre chez des corps doués de caractères chimiques parfaitement distincts et n'offrant d'autre analogie que la composition centésimale :

L'alcool éthylique  $C^2H^6O$  est représenté par la formule de l'oxyde de méthyle; l'acide acétique  $C^2H^4O^2$  possède la composition et le poids moléculaire de l'éther méthylformique, composé neutre.

Ce genre d'isoméris est dû au nombre considérable de proportions suivant lesquelles s'unissent le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, et au hasard qui amène une identité de proportions avec des constitutions bien distinctes.

2<sup>o</sup> Les fonctions étant les mêmes, si les composés sont formés par deux groupes d'ordres différents, les relations d'homologie donnent souvent lieu à une isoméris par compensation, en reportant sur un groupe les  $n$  fois  $CH^2$  qui manquent à l'autre :

L'éther méthylacétique est isomère avec l'éther éthylformique; l'acide acétique diffère, en effet, de l'acide formique par  $CH^2$  en plus, tandis que l'alcool méthylique diffère de l'alcool éthylique par  $CH^2$  en moins.

Le premier est



le second est



3<sup>o</sup> On donne le nom de corps *polymères* à des composés de même fonction, de même composition centésimale, mais dont les poids moléculaires sont des multiples les uns des autres :

Tous les carbures  $C^nH^{2n}$  offrent entre C et H les mêmes rapports que  $CH^2$ ; ils se distinguent les uns des autres par le poids moléculaire ou par la densité de vapeur.

La polyméris est un genre particulier d'isoméris.

4<sup>o</sup> Les caractères chimiques généraux ou les fonctions sont identiques, les poids moléculaires sont égaux; d'autre part, on ne peut invoquer une compensation par homologie de deux groupes distincts; cependant les corps comparés offrent des différences dans leurs propriétés physiques et même dans certains de leurs caractères chimiques. Dans ce cas, ces différences conduisent forcément à l'idée d'une particularité dans la structure des molécules et dans les dispositions respectives des parties.

La marche suivie pour réaliser la synthèse des deux corps isomères suffit souvent pour expliquer l'origine de constitutions non identiques. En hydrogénant l'acétone



on obtient l'alcool isopropylique



en hydrogénant l'aldéhyde propionique



on forme l'alcool propylique

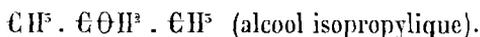


L'acétone et l'aldéhyde propionique sont des isomères par compensation ; il en est de même des deux alcools isomères isopropylique et propylique qui remplissent les mêmes fonctions. Les causes de l'isomérisie, de la non-identité de ces deux alcools, se trouvent dans les différences de structure entre l'acétone et l'aldéhyde propionique.

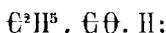
Le premier contient deux groupes méthyles reliés par  $CO$  :



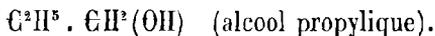
en s'hydrogénant, il donne



Le second renferme un groupe éthyle et 1 atome d'hydrogène reliés par  $CO$  :



en s'hydrogénant, il donne



La théorie des liens atomiques permet, on le voit, d'expliquer facilement les cas d'isomérisie si fréquents dans la chimie du carbone; elle fait plus: elle les prévoit et en fixe le nombre; nous nous étendrons plus particulièrement sur ce sujet à l'occasion des divers groupes de composés <sup>1</sup>.

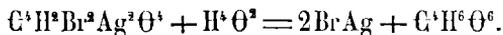
1. Bien que la théorie des liens atomiques rende parfaitement compte de tous les faits de la chimie organique et qu'il soit impossible, à l'heure qu'il est, de s'en passer sans être amené à une notation et à un langage équivalents et moins simples, nous donnerons une fois pour toutes notre opinion sur sa valeur absolue.

Il paraît certain que 1 atome de carbone ne met en jeu que 4 unités chimiques, l'azote ordinairement 5, l'oxygène 2. Dans tout composé, le nombre des unités chimiques correspondant au carbone, à l'azote et à l'oxygène, c'est-à-dire aux éléments polyvalents, est toujours

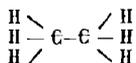
5° Dans certains cas, les réactions synthétiques et analytiques sont impuissantes à rendre compte des différences observées entre deux corps isomères, non polymères, de mêmes fonctions, sans compensation par homologie et possédant en apparence la même constitution.

On connaît deux acides tartriques parfaitement semblables par l'ensemble de leurs caractères. La seule distinction à faire repose : 1° sur l'observation du pouvoir rotatoire des solutions : la solution de l'un dévie à droite le plan de la lumière polarisée ; la solution de l'autre, au même degré de concentration, dévie à gauche d'une quantité égale ; 2° sur l'examen des cristaux : dans l'un des acides les facettes hémihédriques sont tournées à droite, dans l'autre elles sont tournées à gauche.

Ces deux acides sont engendrés simultanément par la même réaction synthétique, par l'ébullition avec de l'eau du libromosuccinate d'argent :

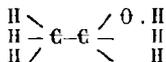


suffisant pour que l'on puisse imaginer les diverses parties d'une molécule comme liées entre elles à la manière des chaînons d'une chaîne. C'est ce qui arrive quand, conformément aux réactions synthétiques et analytiques, nous représentons le carbure  $C^2H^6$  par



Aucun autre arrangement n'est imaginable sans soustraire un ou plusieurs atomes à toute influence chimique, et par conséquent sans les mettre en liberté.

Dans cet ordre d'idées, l'existence d'un corps tel que  $C^2H^8$  est impossible, et en réalité on n'en connaît pas. L'exemple de l'alcool  $C^2H^6O$  ne doit pas être invoqué comme preuve du contraire ; l'atome d'oxygène ne s'ajoute pas purement et simplement au carbure complet  $C^2H^6$ . S'il trouve place dans la molécule, c'est en changeant la situation de l'un des atomes d'hydrogène vis-à-vis du carbone, comme le montre le schéma



Mais il faut bien comprendre et ne jamais perdre de vue que nous ne représentons pas ainsi un état réel et absolu des éléments dans la molécule, mais une résultante d'actions communes.

Le carbure fondamental de l'alcool,  $C^2H^6$ , est un corps parfaitement symétrique ; il n'y a aucune raison de croire que dans l'alcool l'oxygène se trouve lié à l'un des atomes de carbone plutôt qu'à l'autre, ou à l'un des 6 atomes d'hydrogène de préférence aux 5 autres. Il est infiniment plus logique de supposer que dans l'alcool à l'état statique, c'est-à-dire soustrait à l'influence de corps étrangers, l'oxygène partage son action entre les 2 atomes de carbone et entre les 6 atomes d'hydrogène. Si nous faisons intervenir un acide, les influences réciproques provoqueront un phénomène chimique, une double décomposition. Celle-ci marche dans un sens figuré par les formules de structure, qui représentent, dans notre pensée, non un état réel, mais une résultante des influences réciproques exercées par les atomes intégrant de l'alcool et de l'acide.

En mécanique on ne tient compte que de la résultante en intensité et en direction des forces qui sollicitent un point matériel ; en chimie, où l'on s'occupe de réactions, ce qu'il importe avant tout de connaître, ce sont les résultantes des actions qu'exercent les atomes les uns sur les autres ; et c'est ce qu'expriment précisément les formules de structure. En écrivant l'alcool  $C^2H^5 \cdot OH$  nous n'entendons pas dire que  $OH$  (hydroxyle) existe réellement dans la molécule, mais que les actions réciproques entre l'acide et l'alcool sont telles, qu'il y a toujours dans ce dernier 1 atome d'hydrogène participant des propriétés de l'hydrogène dans l'eau.

Evidemment l'opposition des caractères dépend d'une différence dans la structure des molécules des deux acides; mais cette différence passe par-dessus les liens atomiques, elle en est indépendante. On donne à ce genre d'isomérisie le nom d'*isomérisie physique*.

En résumé, les corps de même composition centésimale sont divisibles en :

Corps isomères à fonctions distinctes ;

- isomères par compensation, à fonctions semblables ;
- polymères ;
- isomères par structure moléculaire, à fonctions semblables ;
- isomères physiquement, à fonctions semblables.

#### CLASSIFICATION DES CARBURES.

La classification des carbures d'hydrogène a une importance toute spéciale. Elle domine et règle celle des autres ordres de composés dérivant des carbures par des réactions régulières.

Les carbures une fois rangés en familles naturelles, nous y rattacherons facilement les composés ternaires et quaternaires, qui se laissent grouper en un nombre assez restreint de types chimiques ou fonctionnels.

Nous tiendrons compte de la constitution générale des carbures et du rapport entre l'hydrogène et le carbone.

#### 1<sup>re</sup> FAMILLE. — Carbures arborescents, acycliques.

Tout d'abord, nous rencontrons une grande famille dont les termes dérivent plus ou moins directement du formène ou gaz des marais,  $C_2H_2$ , par substitutions ou par soustractions d'hydrogène.

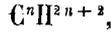
Dans tous ces carbures, la somme des unités chimiques unies au carbone et représentées par des atomes univalents d'hydrogène, ou la somme de ces unités augmentée de celles que l'on peut y fixer, par addition directe, d'un ou de plusieurs éléments univalents (chlore, brome, iode, hydrogène), est toujours égale à 2 fois + 2 le nombre des atomes de carbone. Cette famille, que nous appelons famille des carbures arborescents ou acycliques <sup>1</sup>, se subdivise en plusieurs groupes.

#### 1<sup>er</sup> Groupe. — Carbures forméniques.

L'expérience apprend que  $n$  atomes de carbone condensés dans 2 volumes de vapeur ou dans 1 molécule ne peuvent s'associer plus de  $2n + 2$  unités chimiques ou atomes d'hydrogène. Cette loi de satura-

1. Pour des raisons qui seront développées plus loin.

tion maximum du carbone est l'une des plus générales et des mieux établies de la chimie. Les carbures les plus riches en hydrogène répondent donc à la formule



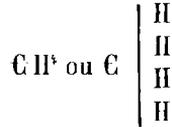
$n$  variant de 1 à une valeur indéterminée.

Nous donnons à ces carbures le nom général de *carbures forméniques*, proposé par M. Berthelot. Il rappelle les relations d'origine qui relient tous les termes du groupe au premier :

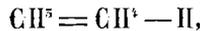


formène ou méthane.

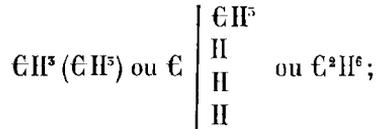
Si dans



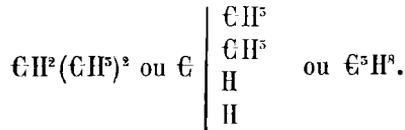
nous remplaçons H par le résidu monovalent



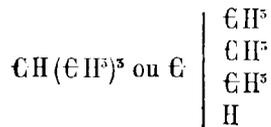
nous formons



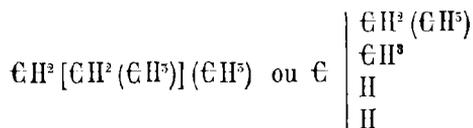
la même substitution se répétant deux fois, nous aurons



Pour atteindre le carbure en  $C^4 (C^4 H^{10})$ , nous remplacerons une troisième fois H par le résidu  $C H^5$ ; mais cette troisième substitution donne des résultats distincts, suivant qu'elle porte sur l'un des deux derniers atomes d'hydrogène du formène initial, ce qui conduit à



ou sur l'hydrogène de l'un des deux groupes ou résidus  $\text{C}\text{H}^3$  déjà substitués à  $\text{H}$ , d'où naît le carbure



Ce mode de génération, appliqué à des carbures de plus en plus riches en carbone, implique l'existence d'isomères distincts à partir du terme en  $\text{C}^4$  et permet d'en fixer le nombre pour chaque valeur de  $n$ . Il conduit aux résultats calculés en partant de la notion du carbone tétratomique. En effet, le point de départ  $\text{C}\text{H}^4$  renferme implicitement l'idée de la tétratomicité de  $\text{C}$ .

L'hydrogène monovalent ne peut servir de lien entre deux ou plusieurs atomes de carbone; dès lors, si un carbure renferme par molécule deux ou plusieurs fois la quantité  $\text{C} = 12$ , les atomes de carbone sont en relation directe les uns avec les autres et forment un noyau unique. Chaque atome de carbone représentant 4 unités chimiques, si les  $n$  atomes en consomment ensemble  $2n + 2$  pour l'hydrogène, le lien qui forme le noyau ne peut en utiliser que  $2n - 2$ . Il est facile de voir que c'est là un minimum qui répond au cas spécial où 2 atomes de carbone ne sont unis que par l'échange d'une unité émanée de chacun d'eux, avec exclusion de tout arrangement conduisant à un cycle fermé total ou partiel.

Représentons les atomes  $\text{C}$  de carbone par des points ( $\bullet$ ), les liens réciproques par des traits d'union ( $-$ ) et par des chiffres le nombre des atomes d'hydrogène que chaque atome de carbone peut encore fixer, les figures 1, 2, 3 indiqueront les arrangements possibles du noyau  $\text{C}^5\text{H}^{12}$  :

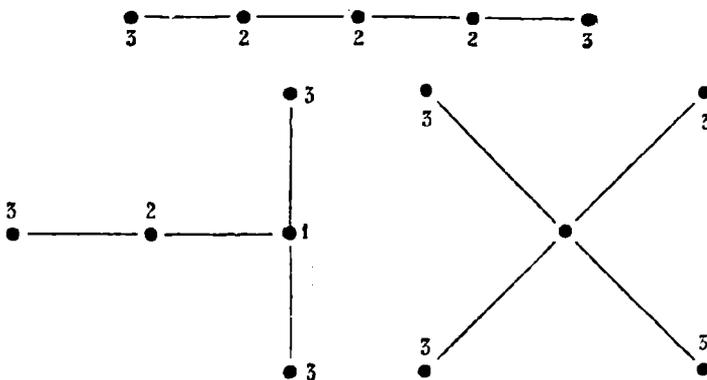


Fig. 1, 2 et 3.

Toute autre disposition, telle que celles des figures 4 et 5, ne laisserait disponible pour l'hydrogène qu'un nombre d'unités chimiques inférieur à 12 :

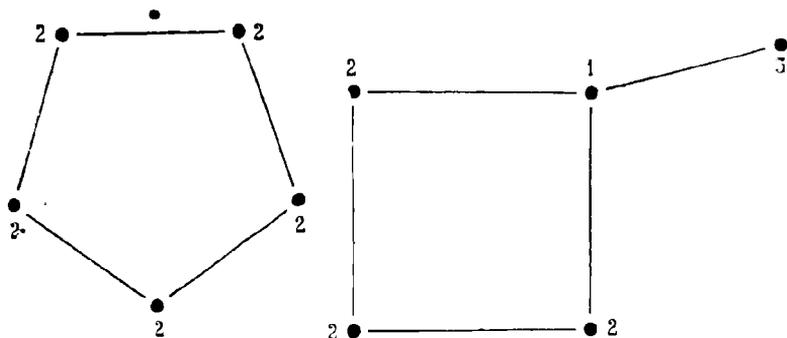
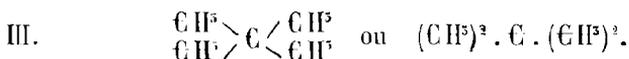
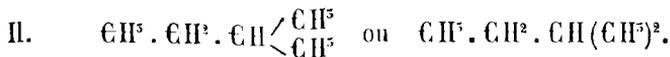
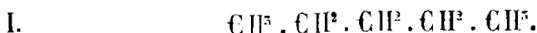


Fig. 4 et 5.

Les formules I, II, III traduisent les caractères saillants des figures 1, 2, 3 :



On voit clairement aussi, à l'inspection des figures ou des formules, que la structure des carbures forméniques est arborescente, d'où le nom de carbures *arborescents* donné aux composés qui offrent ce caractère.

2<sup>e</sup> Groupe. — Carbures  $\text{C}^n \text{H}^{2n+1}$ .

La décroissance du nombre des atomes d'hydrogène, à partir des termes les plus riches, se fait toujours par paires d'atomes. De  $\text{C}^n \text{H}^{2n+2}$ , qui correspond au maximum d'hydrogène, nous tombons directement et sans intermédiaire à  $\text{C}^n \text{H}^{2n}$ . C'est là une vérité expérimentale qui n'offre aucune exception. *Les carbures  $\text{C}^n \text{H}^{2n+1}$  n'existent pas.* Toutes les fois que par une réaction convenablement dirigée on arrive à arracher un seul atome d'hydrogène à un carbure forménique, deux des résidus  $\text{C}^n \text{H}^{2n+1}$  se soudent pour donner une molécule  $\text{C}^{2n} \text{H}^{4n+2}$ , c'est-à-dire un nouveau carbure forménique deux fois plus riche en carbone.

3<sup>e</sup> Groupe. — Carbures éthyléniques  $(\text{C}^n \text{H}^{2n})_n = \text{C}^{2n} \text{H}^{4n+2} - \text{H}^2$ .

Si à chacun des carbures forméniques connus ou prévus théoriquement nous enlevons, par la pensée, 2 atomes d'hydrogène, nous for-

merons évidemment des composés incomplets, offrant deux lacunes susceptibles d'être comblées par addition de nouveaux éléments ou groupes d'éléments.

Ces carbures existent, ils occupent une place importante dans l'histoire des composés du carbone, et jouissent de toutes les propriétés qu'on peut leur assigner d'avance, en les envisageant comme dérivés des carbures forméniques par perte de deux unités chimiques.

Ils conservent dans leur constitution le caractère arborescent et acyclique de leurs générateurs. Le nombre des isomères dans ce groupe est supérieur à celui du groupe précédent; il est réglé non seulement par la forme de l'arborescence du noyau, mais encore par les positions relatives des vides laissés par la perte d'hydrogène.

L'éthylène  $C^2H^4 = C^2H^6 - H^2$  est le premier terme du groupe, le méthylène  $CH^2$  n'ayant pu être isolé. De là le nom de carbures *éthyléniques* donné à ces corps.

4<sup>e</sup> Groupe. — Carbures acétyléniques  $(C^n H^{2n-2})_n = C^n H^{2n+2} - H^4$ .

En enlevant  $n$  fois  $H^2$  aux carbures éthyléniques, nous formons des groupes de carbures de moins en moins complets :  $C^n H^{2n-2}$ ,  $C^n H^{2n-4}$ ,  $C^n H^{2n-6}$ .

Le premier seul est représenté par un nombre suffisant de termes pour mériter une mention dans une histoire générale. Il porte le nom de groupe *acétylénique*, rappelant le premier terme, l'acétylène.

Ces carbures sont à structure arborescente comme les carbures forméniques et éthyléniques et fonctionnent comme des résidus polyatomiques pairs, conformément à leur origine.

Mêmes remarques pour les carbures  $C^n H^{2n-4}$ ,  $C^n H^{2n-6}$ , etc.

2<sup>e</sup> FAMILLE. — Carbures à cycles ou à chaînes fermées.

Le nombre des groupes que l'on peut imaginer est presque illimité. Pour poursuivre la classification, comme nous l'avons fait jusqu'à présent, d'après les principes de la théorie de l'atonicité, il nous faudrait tout d'abord dresser un tableau méthodique de toutes les formes possibles de noyaux correspondant aux diverses valeurs de  $n$  et de  $x$  dans la formule générale  $C^x H^{2(x+1-2)}$ . De ces noyaux-types complets dériveraient des séries de carbures obtenus soit par élimination d'hydrogène, soit par substitution à l'hydrogène de résidus d'autres séries.

Le nombre des arrangements ainsi imaginés dépasserait bientôt la réalité et nous perdriions notre temps en cherchant à les énumérer. Nous préférons nous en tenir aux faits d'expérience et n'envisager que les données positives et les lois de dérivation observées.

1<sup>er</sup> Groupe. — Carbures  $C^nH^{2n}$  à chaîne fermée, paraffènes.

Les paraffènes réalisent le cas le plus simple de noyaux à chaînes fermées. L'hydrogène s'y trouve vis-à-vis du carbone dans le même rapport que dans les carbures éthyléniques ; le noyau n'y dispose pour se constituer que de deux unités ou liens de plus que le strict nécessaire. Ces carbures étant du reste complets et impropres à fixer des éléments par addition, on ne peut y admettre de lacunes comme dans les éthylènes.

La formule générale  $C^nH^{2n}$  pour une molécule complète ne peut se traduire, dans la théorie des liens atomiques, que par un cycle partiel ou total, tels que les montrent les figures 6 et 7 :

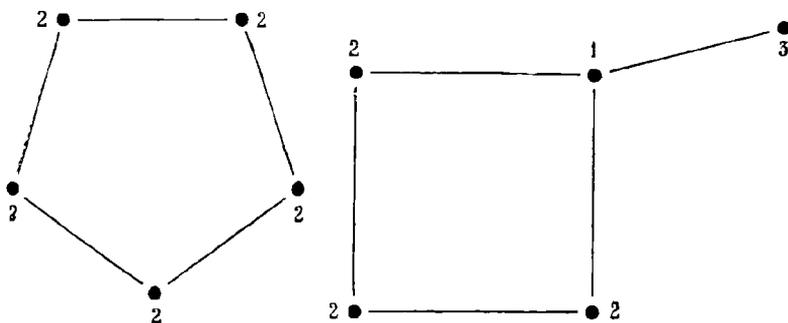


Fig. 6 et 7.

Nous verrons dans la suite que ces carbures existent tout formés dans certains pétroles et peuvent être préparés synthétiquement. Le mot *paraffènes* rappelle des analogies de propriétés chimiques avec les paraffines ou carbures forméniques complets.

2<sup>e</sup> Groupe. — Carbures benziniques.

La benzine  $C^6H^6$  est formée d'un noyau très stable, constitué d'une façon particulière. Elle se prête à la génération d'un nombre presque illimité de carbures.

Pour le concevoir, il suffit de rappeler quelques-uns des caractères chimiques les plus essentiels de ce corps.

1<sup>o</sup> Dans la plupart de ses réactions il se comporte comme un corps complet. La saturation du carbone n'est cependant pas absolue, et dans des conditions particulières on peut ajouter 6 unités chimiques à la molécule, ce qui la transforme en un corps du type paraffénique  $C^6H^{12}$ .

2<sup>o</sup> Les 6 atomes d'hydrogène en relation avec le noyau  $C^6$  semblent parfaitement équivalents les uns par rapport aux autres, d'après l'en-

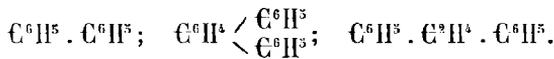
semble de tous les faits acquis. On ne connaît aucun cas d'isomérisie de dérivés monosubstitués :

3° La substitution peut porter successivement sur 1, 2, 3, . . . , 6 atomes d'hydrogène.

4° En perdant 1, 2, 3, . . . , 6 atomes d'hydrogène, la benzine devient successivement résidu monovalent, bivalent, trivalent, etc., hexavalent.

Nous formons des carbures dérivés à noyaux mixtes, benziniques et arborescents, en remplaçant dans la benzine  $\text{H}$ ,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^6$  par 1, 2, 3, . . . , 6 résidus de carbures arborescents, forméniques, éthyléniques, acétyléniques.

Deux ou plusieurs noyaux benziniques peuvent se trouver en relation, directement ou par l'intermédiaire de résidus arborescents, comme dans les composés



Les noyaux benziniques ainsi reliés sont à leur tour susceptibles d'être modifiés par de nouvelles substitutions. De là naissent des carbures de plus en plus compliqués et dont le nombre est illimité.

Les carbures benziniques se subdivisent en plusieurs sections :

1<sup>re</sup> SECTION. — Benzine ou benzol  $\text{C}^6\text{H}^6$ .

2<sup>e</sup> SECTION. — Association d'un noyau benzinique et d'un ou de plusieurs noyaux forméniques : homologues de la benzine  $\text{C}^n\text{H}^{2n-6}$ .

3<sup>e</sup> SECTION. — Association d'un noyau benzinique avec un résidu éthylénique : styrol et homologues  $\text{C}^m\text{H}^{2m-8}$ .

4<sup>e</sup> SECTION. — Association d'un noyau benzinique avec un résidu acétylénique.

5<sup>e</sup> SECTION. — Association simultanée d'un noyau benzinique avec des résidus forméniques, éthyléniques, acétyléniques.

6<sup>e</sup> SECTION. — Association directe de deux résidus benziniques modifiés ou non par la substitution d'après les sections 1, 2, 3, 4, 5.

7<sup>e</sup> SECTION. — Association indirecte de deux résidus benziniques, modifiés ou non, par l'intermédiaire d'un résidu forménique diatomique.

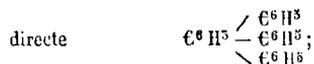
8<sup>e</sup> SECTION. — Association indirecte de deux résidus benziniques, modifiés ou non, par l'intermédiaire d'un résidu éthylénique ( $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}$ ) ou d'un résidu acétylénique ( $\text{C}^n\text{H}^{2n-4}$ ).

9<sup>e</sup> SECTION. — Association de trois résidus benziniques, modifiés ou non :



indirecte, par l'intermédiaire d'un résidu forménique triatomique ( $\text{C}^n\text{H}^{2n-4}$ ).

10<sup>e</sup> SECTION. — Association de quatre résidus benziniques modifiés ou non :



indirecte, par l'intermédiaire de résidus forméniques ( $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}$ ), éthyléniques ( $\text{C}^n\text{H}^{2n-4}$ ).

3<sup>e</sup> Groupe. — Naphtaline  $C^{10}H^8$  et carbures dérivés.

La naphtaline contient certainement des noyaux benzéniques, mais leur arrangement est plus compliqué que dans les sections du 2<sup>e</sup> groupe. Une discussion des théories proposées pour expliquer sa constitution nécessiterait des développements trop étendus sur ses réactions; nous renvoyons sur ce point à l'histoire du groupe naphtalique.

4<sup>e</sup> Groupe. — Anthracène  $C^{14}H^{10}$ , isomères et carbures dérivés.

Ce que nous venons de dire de la naphtaline s'applique à l'anthracène et à quelques autres carbures moins bien connus.

5<sup>e</sup> Groupe. — Carbures divers peu connus.6<sup>e</sup> Groupe. — Carbures térébéniques  $C^{10}H^{16}$ , isomères et polymères.

Les carbures térébéniques offrent un intérêt particulier, à cause des nombreux cas d'isomérisie et de polymérisie qui s'y rapportent.

Après cette classification sommaire des carbures d'hydrogène, il nous reste à indiquer rapidement comment on y rattache les composés ternaires ou quaternaires du carbone.

1<sup>o</sup> Si le carbure est incomplet, on peut le modifier par voie d'addition, en y fixant autant d'unités chimiques, chlore, brome, iode, hydrogène, etc., qu'il contient de vides.

2<sup>o</sup> Un carbure complet ou fonctionnant comme tel dans les conditions où il est placé, n'est modifiable que par substitution.

a. L'hydrogène du carbure est remplacé en tout ou en partie par des éléments ou par des groupes équivalents isolables : dérivés chlorés, bromés, iodés, cyanés, nitrés des carbures.

b. L'hydrogène du carbure est remplacé en tout ou en partie par des résidus ou radicaux mono ou polyvalents n'ayant pas d'existence propre, ne pouvant pas être isolés.

Ce mode de transformation des carbures conduit à des classes importantes de dérivés, parmi lesquels se trouvent en première ligne les alcools et les phénols.

*Alcools.* — Un alcool prend naissance lorsque dans un carbure arborescent, associé ou non à d'autres noyaux, on remplace H par le résidu monatomique de l'eau, OH (hydroxyle).

*Phénols.* — Un phénol dérive de la même façon d'un noyau benzénique.

*Amines.* — Les amines dérivent des carbures arborescents ou benzéniques par substitution du résidu monovalent de l'ammoniaque  $\text{AzII}^{\text{e}}$   $\equiv \text{AzII}^{\text{e}} - \text{H}$  à l'hydrogène du carbure.

Aux alcools se rattachent : les aldéhydes et les acétones formés par déshydrogénation ; les acides dérivés par déshydrogénation et fixation d'oxygène ; les alcoolates et les éthers, composés obtenus en substituant un métal ou le résidu monovalent d'un acide à l'hydrogène du groupe  $\text{OH}$  (hydroxyle) ; les oxydes, engendrés en remplaçant l'hydrogène de l'hydroxyle alcoolique par un résidu de carbure.

# LIVRE DEUXIÈME

## HISTOIRE GÉNÉRALE DES COMPOSÉS A NOYAUX ARBORESCENTS

### CHAPITRE PREMIER

#### CARBURES

##### I. Carbures forméniques ou complets, $C^nH^{2n+2}$ .

*Constitution.* — On arrive, avons-nous vu, à des résultats identiques, soit que l'on dérive les carbures forméniques du méthane, par des substitutions successives portant sur l'hydrogène d'un groupe initial  $CH^4$  ou sur l'hydrogène des groupes résidus déjà introduits, soit que l'on se serve de la théorie des liens atomiques, en soudant l'un à l'autre 2 atomes de carbone par l'échange d'une unité chimique, avec exclusion de tout cycle fermé.

Les noyaux carbone ont la forme arborescente; on peut déterminer tous les cas qui correspondent à une valeur donnée de  $n$  en greffant sur un même atome de carbone 1, 2, 3 ou 4 branches qui elles-mêmes sont plus ou moins ramifiées :

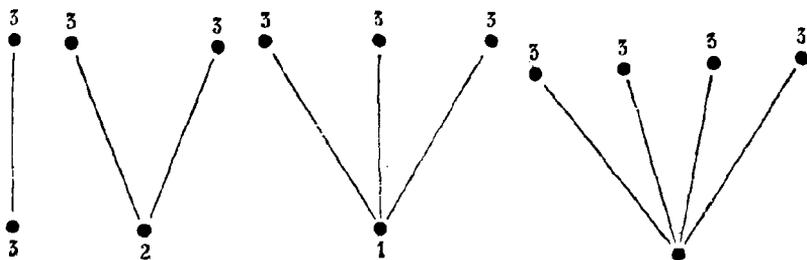


Fig. 8, 9, 10 et 11.

Sur chacun des atomes additionnels de carbone des figures 8, 9, 10 et 11, nous pouvons fixer une, deux, ou trois branches, et ainsi de suite, comme le montrent les figures 11 et 12.

On comprend facilement qu'au moyen de considérations mathématiques il soit possible de calculer le nombre des isomères ou des arborescences distinctes pour chaque valeur de  $n$ .

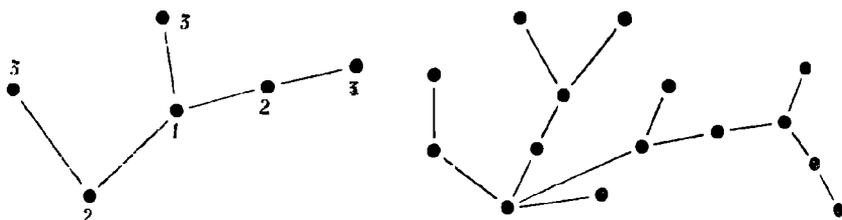


Fig. 12 et 15.

M. Cayley<sup>1</sup> a fourni une solution mathématique de la question. Sans entrer dans les détails développés dans le mémoire cité, contentons-nous de transcrire les résultats pour les valeurs de  $n$  depuis 1 jusqu'à 13.

## CALCUL DU NOMBRE DES ISOMÈRES DES CARBURES FORMÉNIQUES.

Valeurs de $n$ . . . .	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$
Nombre des isomères possibles. . . . .	1	1	1	2	3	5	9
Valeurs de $n$ . . . .	$n = 8$	$n = 9$	$n = 10$	$n = 11$	$n = 12$	$n = 13$	
Nombre des isomères possibles. . . . .	48	35	75	159	557	799	

*Nomenclature.* — Une confusion regrettable s'est introduite dans la nomenclature des carbures forméniques, à mesure que leur nombre s'est accru.

Les premiers connus ont reçu des noms quelconques, tels que *gaz des marais* ou *formène* pour le carbure  $\text{C}\text{H}^4$ , noms consacrés par un usage prolongé, et aujourd'hui assez difficilement modifiables.

Certains de ces carbures ont été longtemps envisagés comme les hydrures des radicaux ou résidus alcooliques; de là les expressions d'*hydrure de méthyle*  $\text{C}\text{H}^3$ . H, d'*hydrure d'éthyle*  $\text{C}^2\text{H}^5$ . H, etc.

A la suite des travaux de Frankland et de M. Wurtz sur les radicaux alcooliques, un certain nombre de ces carbures furent considérés comme résultant de l'union de deux résidus d'alcools distincts ou identiques; de là les noms de *diméthyle*  $\text{C}\text{H}^5$ .  $\text{C}\text{H}^5$ , de *diéthyle*  $\text{C}^2\text{H}^5$ .  $\text{C}^2\text{H}^5$ ,

1. Cayley, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1875, p. 1056.

d'*éthyle amyle*  $C^2H^5$ .  $C^3H^{11}$ , etc. On ne reconnut que plus tard l'identité des hydrures et des radicaux alcooliques libres.

Depuis lors, des faits nouveaux et multipliés ont jeté la lumière sur la constitution des carbures forméniques et l'on a senti le besoin de règles fixes de dénomination.

La nomenclature proposée par M. Cahours est excellente en principe. Au moyen de préfixes *prot*, *deut*, *tri*, *tétr*, etc., elle rappelle la valeur de *n*. La terminaison *ylène* qu'il adopte est seule défectueuse :

Protylène  $C^2H^4$ , deutylène  $C^3H^6$ , tritylène  $C^4H^8$ , tétrylène  $C^5H^{10}$ ,  
pentylène  $C^6H^{12}$ , hexylène  $C^7H^{14}$ ;

elle offre l'inconvénient d'amener la confusion de ces carbures avec ceux de la série de l'éthylène et de ses homologues. L'auteur cherche, il est vrai, à l'éviter en substituant, aux noms usités jusqu'à présent pour ces derniers, d'autres expressions dans lesquelles la terminaison *ylène* est remplacée par la terminaison *ène* :

Protène  $C^2H^4$ ; deutène  $C^3H^6$ ; tritène  $C^4H^8$ ; tétrène  $C^5H^{10}$ ; etc.

Pour l'avenir il n'y aurait aucun mal, mais il est impossible d'effacer le passé et ses publications. Il y a donc avantage à éviter cette cause de trouble, et à adopter pour les carbures forméniques une terminaison nouvelle et non encore usitée. Kolbe a proposé la finale *ane*, qui peut être employée sans inconvénient. On dira donc :

Protane	$CH^4$	(Méthane ou formène)
Deutane	$C^2H^6$	(Éthane)
Tritane	$C^3H^8$	(Propane)
Tétrane	$C^4H^{10}$	(Butane)
Pentane	$C^5H^{12}$	
Hexane	$C^6H^{14}$	
Heptane	$C^7H^{16}$	

Cette règle suffirait sans les cas d'isomérisie qui se multiplient de plus en plus à mesure que le nombre des atomes de carbone augmente. Ici les méthodes suivies par les divers auteurs sont très variables, incomplètes et tout à fait insuffisantes.

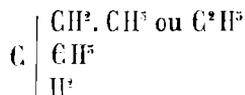
Kolbe a fondé un système de nomenclature sur son principe de dérivation par substitutions opérées sur le formène ou méthane, principe développé au chapitre II, page 47.

On fait précéder le mot *méthane* ou *formène* des noms des radicaux

ou résidus alcooliques  $C^nH^{2n+1}$  substitués à l'hydrogène :



est appelé *triméthylformène* ou *triméthylméthane* ;



est le *méthyléthylméthane*.

Rien ne serait plus aisé que l'application de cette règle, si tous les résidus alcooliques ou tous les carbures  $C^nH^{2n+1}$  et leurs isomères avaient des noms spéciaux ; mais nous sommes bien loin du compte : le nombre de ces résidus est plus grand que celui des carbures forméniques possédant la même valeur de  $n$ . Ce n'est donc que reculer la difficulté.

La réunion des noms des deux radicaux alcooliques, dont la combinaison détermine la formation du carbure, rappelle mieux que la méthode de Kolbe certaines conditions de synthèse, mais elle se butte aux mêmes entraves dès que l'on monte un peu haut sur l'échelle. On peut bien dire *diétyle* ou *méthylpropyle*, *méthylisopropyle* ; mais pour des carbures plus condensés l'indication de la nature des isomères n'est plus possible.

Du reste, il n'est pas fort utile de donner un nom à chaque isomère d'un carbure forménique ; ce qu'il importe de fixer, ce sont les particularités les plus intéressantes de sa constitution.

La première de toutes, la valeur de  $n$ , est donnée par les expressions, *protane*, *deutane*, *tritane*, *tétrane*, *pentane*, *hexane*, *heptane*, etc., qui deviennent génériques pour les isomères d'une même valeur.

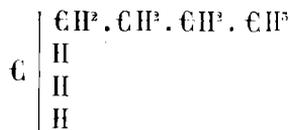
Un carbure, quelque complexe qu'il soit, se laisse dédoubler en groupes formés d'un atome de carbone plus ou moins hydrogéné, et reliés les uns aux autres par l'échange d'une unité chimique.

Nous appellerons *primaires* ou *normaux* les carbures uniquement constitués par des groupes  $CH^3$  et  $CH^2$ . Un semblable corps peut toujours être envisagé comme produit par la substitution à  $H$ , dans  $CH^3$ , du résidu monatomique du carbure forménique placé immédiatement au-dessous de lui, et ne contenant également que des groupes  $CH^3$  et  $CH^2$ .

Le pentane normal s'écrit sous la forme

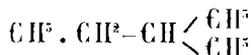


ou



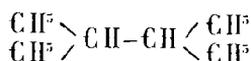
Si nous complétons par de l'hydrogène ce qui manque au résidu substitué pour en faire un carbure forménique, nous avons  $\text{CH}^5$ .  $\text{CH}^2$ .  $\text{CH}^3$ .  $\text{CH}^3$ .  $\text{CH}^5$  (tétrane normal ou primaire). En appliquant à ce dernier la règle précédente, nous arrivons à  $\text{CH}^5$ .  $\text{CH}^2$ .  $\text{CH}^3$  (tritane ou propane normal). Celui-ci nous conduit à  $\text{CH}^5$ .  $\text{CH}^5$ , pour aboutir enfin au méthane. Tous les carbures ne contenant que des groupes  $\text{CH}^5$  et  $\text{CH}^2$  sont donc des dérivés monosubstitués du méthane, d'où le nom de *primaire* ou *normal*. A partir de  $n = 3$  ils contiennent au moins une fois le groupe  $\text{CH}^2$  et se laissent aussi envisager comme des dérivés bisubstitués ou *secondaires* du formène.

Le carbure

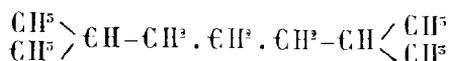


renferme le groupe  $\text{CH}^2$  et représente un dérivé trisubstitué du méthane; nous lui donnons le nom de carbure *tertiaire*. Lorsque ce groupe  $\text{CH}^2$  se répète deux, trois, quatre fois, etc., nous appelons bitertiaires, tritertiaires, etc., les composés correspondants.

Les carbures

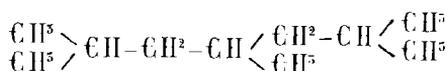


et



sont bitertiaires.

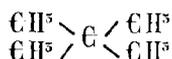
Le carbure



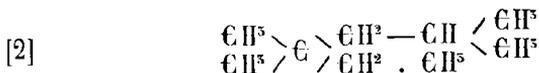
est tritertiaire, et ainsi de suite.

Enfin, si nous rencontrons un atome de carbone non lié à de l'hydrogène, le carbure dérive du méthane par quatre substitutions de résidus alcooliques, et prend le nom de carbure *quaternaire*; un carbure forménique peut être biquaternaire, triquaternaire, quaternaire tertiaire, etc.

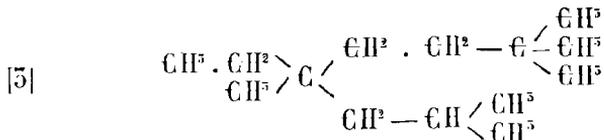
[1]



pentane quaternaire.



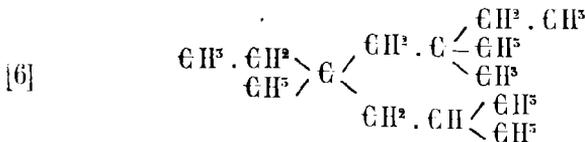
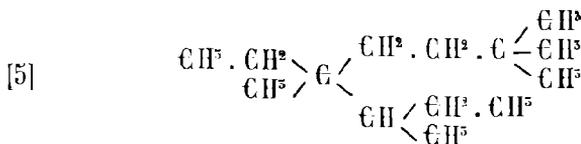
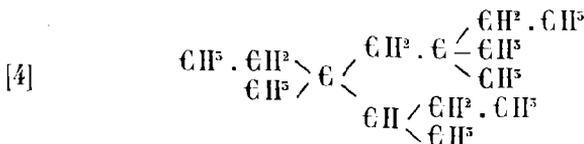
nonane quaternaire tertiaire.



tétradécane biquaternaire tertiaire.

On fixe ainsi par un nom composé, relativement simple, les principales particularités de la constitution d'un carbure, particularités d'où dépendent surtout ses réactions chimiques. Pour aller plus loin, il faudrait préciser la nature des branches qui viennent se greffer sur le tronc commun. Dans le nonane quaternaire tertiaire de la formule [2] nous avons deux branches méthyle, une branche éthyle, une branche tétryle tertiaire. On dirait nonane quaternaire éthyl-diméthyl-tertiobutylique.

Pour le tétradécane [3] on dirait : tétradécane quaternaire méthyl-éthyl-tertiotétryl-quaternohexylique. Mais il existe deux tétryles tertiaires et deux hexyles quaternaires, et la liaison avec C peut se faire par un groupe éthylique ou par l'un des groupes méthyliques :



Nous devrions encore, pour compléter, faire ressortir ces arrangements.

Si la liaison se fait par le groupe éthylique, on dira :

Tertiotétryl-éthylique;

Quaternohexyl-éthylique.

Si la liaison se fait par le groupe méthylique, on dira :

- Tertiotétryl-méthylique ;
- Quaternohexyl-méthylique.

Le nom composé pour la formule [6] serait alors : tétradécane quaternaire méthyl-éthyl-tertiotétryl-éthylique quaternohexyl-méthylique. Il est impossible, à moins de frais, de définir par un nom la structure complète d'un corps aussi complexe.

Le tableau suivant donne la constitution des cas prévus par la théorie des liens atomiques ou des substitutions à partir du méthane, pour les valeurs de  $n$  depuis 1 jusqu'à 7 ; il permet de saisir la méthode à suivre pour trouver les isomères de  $C^n H^{2n+2}$ , connaissant ceux de  $C^{n-1} H^{2n}$  :

$$n = 1$$

$CH^4$ .  
Méthane.

$$n = 2$$

$CH^5 \cdot CH^5$  ;  $CH^5 (CH^5)$  ;  $C^2 H^6$ .  
Éthane.

$$n = 3$$

$CH^5 \cdot CH^2 \cdot CH^5$  ;  $CH^5 [CH^2 (CH^5)]$  ;  $C^3 H^8$ .  
Propane.

$$n = 4$$

1°  $CH^5 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^5$  ;  $CH^5 [CH^2 [CH^2 (CH^5)]]$  ;  $C^4 H^{10}$ .  
Butane primaire ou normal.

2°  $CH^5 \begin{matrix} \diagup CH^5 \\ | CH^5 \\ \diagdown CH^5 \end{matrix}$  ;  $CH (CH^5)^3$ .

Butane tertiaire triméthylique.

$$n = 5$$

1°  $CH^5 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^5$  ;  $CH^5 [CH^2 [CH^2 [CH^2 (CH^5)]]]$  ;  $C^5 H^{12}$ .  
Pentane primaire.

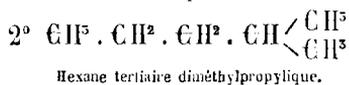
2°  $CH^5 \cdot CH^2 \cdot CH \begin{matrix} \diagup CH^5 \\ | CH^5 \\ \diagdown CH^5 \end{matrix}$  ;  $CH (CH^5)^2 [CH^2 (CH^5)]$ .

Pentane tertiaire diméthyléthylique.

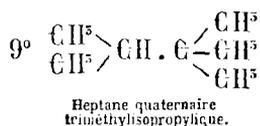
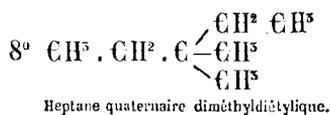
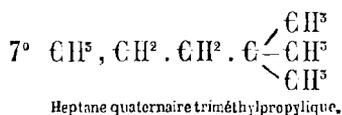
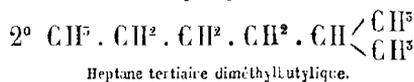
3°  $CH^5 \begin{matrix} \diagup \\ | \\ \diagdown \end{matrix} C \begin{matrix} \diagdown CH^5 \\ | CH^5 \\ \diagup CH^5 \end{matrix}$  ;  $C (CH^5)^4$ .

Pentane quaternaire tétraméthylique.

$$n = 6$$

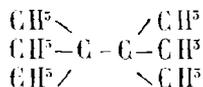


$$n = 7$$



Le procédé suivi dans la construction des isomères est facile à comprendre. On part du carbure primaire normal, on enlève 1 ou 2 atomes d'hydrogène à un ou à plusieurs groupes  $\text{CH}^3$ , pour les reporter sur d'autres groupes de même espèce qui se changent ainsi en groupes monatomiques  $\text{CH}^2$ ; ceux-ci restent fixés à  $\text{CH}$  ou à  $\text{C}$  avec ou sans intermédiaire de  $\text{CH}^3$ . En épuisant toutes les combinaisons réalisables, c'est-à-dire en permutant, autant de fois que faire se peut, les unités chimiques du noyau  $\text{C}^n$  d'un atome de carbone à l'autre et en éliminant les résultats qui font double emploi, on est certain d'atteindre tous les arrangements.

Dans l'heptane, il est impossible de dépouiller à la fois deux groupes  $\text{CH}^3$  de tout l'hydrogène, car il ne resterait alors que trois groupes  $\text{CH}^3$  pour le recevoir. Avec l'octane, au contraire, on peut former un carbure biquaternaire,



octane biquaternaire hexaméthylque.

Nous avons vu, page 56, avec quelle rapidité croît le nombre des isomères avec la valeur de  $n$ . Aux possibilités théoriques opposons la réalité.

On connaît :

Le protane, méthane ou formène,  $\text{CH}^4$ ;

Le deutane, éthane,  $\text{C}^2\text{H}^6$ ;

Le tritane, propane,  $\text{C}^3\text{H}^8$ .

#### *Deux butanes.*

Butane primaire ou normal, dibutyle ;

Butane tertiaire triméthylque, pseudobutane, triméthylformène, méthylisopropyle.

#### *Trois pentanes.*

Pentane primaire ou normal, méthylbutyle normal ;

Pentane tertiaire diméthyléthylque, diméthyléthylformène ;

Pentane quaternaire tétraméthylque, tétraméthylformène.

#### *Quatre hexanes.*

Hexane normal ou primaire, dipropyle normal ;

Hexane tertiaire diméthylpropylque, diméthylpropylformène ;

Hexane bitertiaire, diméthylisopropylformène ;

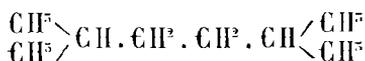
Hexane quaternaire triméthyléthylque, triméthyléthylformène.

*Quatre heptanes.*

Heptane primaire ou normal ;  
 Heptane tertiaire diméthylbutylique, diméthylbutylformène ;  
 Heptane tertiaire triéthylque, triéthylformène ;  
 Heptane quaternaire diméthyl-diéthylque, diéthyl-diméthylformène.

*Deux octanes.*

Octane primaire ou normal, dibutyle normal ;  
 Octane bitertiaire diméthylpentylque, diisobutyle.



Au-dessus de  $n = 8$ , on connaît encore un certain nombre de carbures forméniques ; ils ne sont généralement représentés que par un seul terme, dont la constitution n'est pas établie.

Ce sont :

- Le nonane,  $\text{C}^9\text{H}^{20}$  ;
- Le décane,  $\text{C}^{10}\text{H}^{22}$  ;
- L'undécane,  $\text{C}^{11}\text{H}^{24}$  ;
- Le duodécane ou laurane,  $\text{C}^{12}\text{H}^{26}$  ;
- Le tridécane ou cocinane,  $\text{C}^{13}\text{H}^{28}$  ;
- Le tétradécane ou myristane,  $\text{C}^{14}\text{H}^{30}$  ;
- Le pentadécane ou bénane,  $\text{C}^{15}\text{H}^{32}$  ;
- L'hexadécane ou palmitane,  $\text{C}^{16}\text{H}^{34}$ .

Enfin, sous le nom de *paraffine*, nom que l'on a depuis étendu à l'ensemble des carbures forméniques, on désigne un produit solide, mélange de plusieurs carbures saturés, à poids moléculaires élevés, qu'il n'est pas possible de séparer.

*État naturel.* — Les pétroles américains constituent la source la plus abondante de carbures de cette classe. On en extrait tous les termes connus, isomérisés à part, depuis le formène jusqu'à l'hexadécane. Ce dernier ne représente pas le terme le plus élevé des carbures forméniques du pétrole, la présence de la paraffine en est une preuve ; mais, à partir d'une certaine limite, l'élévation du point d'ébullition ne permet plus d'opérer la séparation des carbures voisins par des distillations fractionnées, seul moyen dont nous disposions.

On connaissait depuis longtemps et dans diverses localités des sources naturelles de liquides inflammables : Perse, Indes, bords de la mer Caspienne, Italie. Vers 1859 on signala, dans plusieurs parties de

l'Amérique du Nord, l'existence de réservoirs considérables d'huiles minérales. Leur exploitation prit rapidement une importance considérable<sup>1</sup>. Le mode d'extraction est des plus simples. On fore avec le trépan des trous de sonde de 0<sup>m</sup>,076 à 0<sup>m</sup>,450 de diamètre et d'une profondeur de 15 à 150 mètres. Lorsque la sonde a rencontré l'huile, on tube le trou et on y installe une pompe qui extrait le mélange d'eau et d'huile et le fait écouler dans des réservoirs.

La distillation des pétroles bruts fournit les quatre produits suivants : 1<sup>o</sup> l'essence ; 2<sup>o</sup> l'huile pour l'éclairage, d'une densité variant de 0,780 à 0,800 ; 3<sup>o</sup> l'huile lourde, jaune paille, pesant 820 à 850 grammes par litre ; 4<sup>o</sup> l'huile rouge servant au graissage.

L'origine des pétroles est attribuée soit à une sorte de fermentation lente des plantes marines et des détritux animaux de la période paléozoïque, fermentation opérée à basse température et dans un milieu privé d'air, soit à une distillation lente de charbons bitumineux opérée à des températures peu élevées. L'absence de la benzine et de ses homologues, qui accompagnent toujours les produits de la distillation des houilles faite à des températures plus ou moins élevées, et avec plus ou moins de lenteur, tend à écarter l'origine houillère des pétroles.

Récemment Mendeleeff a cherché à expliquer la formation des pétroles par la décomposition de carbures de fer riches en carbone.

En distillant 1000 litres de pétrole d'Amérique et en condensant les premiers produits au moyen d'un mélange réfrigérant, M. Lefebvre<sup>2</sup> a obtenu un liquide bouillant à — 3<sup>o</sup>. Ce liquide rectifié a fourni d'abord un produit bouillant à — 17<sup>o</sup>, renfermant 65 à 70 pour 100 de propane bouillant de — 25 à — 50<sup>o</sup> et 35 à 30 pour 100 de butane. E. Reynolds<sup>3</sup> a trouvé par l'analyse eudiométrique, dans les portions les plus volatiles du pétrole d'Amérique, qui se dégagent déjà à la température ordinaire et sous forme de gaz, à peu près parties égales d'éthane et de propane, sans mélange de formène. D'après lui, les liquides qui passent en premier, lors de la distillation du pétrole brut, dégagent ces carbures en grandes quantités, en même temps que du butane condensable au-dessous de 0<sup>o</sup> ; les parties condensables entre — 6 et — 8<sup>o</sup> seraient un mélange de butane et de propane. Le résidu de cette rectification fournit du butane. La fraction qui passe entre 10 et 15<sup>o</sup> est un mélange de butane et de pentane.

1. Les sources les plus abondantes de pétrole américain sont à Mecca, dans le comté de Trumbull, et à Titusville, dans le comté de Vinango, en Pensylvanie ; au Canada, à Gaspé sur le golfe Saint-Laurent, et dans le comté de Lambton, à l'extrémité occidentale de la péninsule comprise entre les lacs Huron, Érié et Ontario ; on y trouve de véritables puits jaillissants. Le pétrole se rencontre également au Texas, en Californie, dans l'Illinois et dans quelques autres États de l'Union.

2. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XLVII, p. 1552.

3. *Chem. Soc. Journ.*, (2), t. IV, p. 54.

MM. Pelouze et Cahours<sup>1</sup>, dans une étude très approfondie des pétroles d'Amérique, ont également constaté la présence du butane et du pentane. L'échantillon le plus volatil sur lequel ces savants ont expérimenté laissait passer environ le sixième de son poids à une température inférieure à 55°.

Des distillations fractionnées dans une cornue chauffée au bain-marie, avec réfrigérant entouré d'un mélange de glace et de sel, ont fourni une quantité très notable de produit bouillant de 50 à 52° (pentane) et un liquide bouillant entre 5 et 10°, renfermant une forte proportion de butane.

L'hexane passant de 68 à 70° est l'un des carbures les plus abondants des parties légères du pétrole. En soumettant à des rectifications ménagées l'huile volatile d'où l'on a séparé le pentane et l'hexane, on voit la température se fixer assez longtemps entre 90 et 96°. Le produit accumulé de plusieurs opérations et employé en fortes masses fournit, à une rectification faite avec soin, de l'heptane bouillant de 92 à 94°. Après séparation de l'heptane, le thermomètre oscille assez longtemps entre 115 et 120°. De ces portions on finit par extraire un carbure passant entre 116 et 118° : c'est l'octane. En poursuivant la distillation du pétrole, on recueille un nouveau carbure, le nonane, bouillant de 136 à 138°.

Le décane se trouve dans les produits passant de 158 à 163°. L'isolement définitif de ces carbures exige une purification spéciale consistant en un traitement à l'acide sulfurique concentré, suivi de lavages à l'eau chargée de carbonate de soude et d'une dessiccation sur le chlorure de calcium. On réussirait encore mieux en traitant par l'acide sulfurique fumant en excès, puis en agitant la partie non attaquée avec de l'acide nitrique fumant et froid. On termine par un lavage à l'eau alcaline et une dessiccation. A l'aide de rectifications ménagées et en suivant la

1. Le tableau suivant résume les résultats de MM. Pelouze et Cahours :

CARBURES DÉFINIS DU PÉTROLE AMÉRICAIN.

Noms.	Densité liquide.	Point d'ébullition.	Densité de vapeur.
Butane. . . . .	0,600 à 0°	vers 0°	»
Pentane. . . . .	0,628 à 18°	50°	2,557
Hexane. . . . .	0,669 à 18°	68°	3,055
Heptane. . . . .	0,699 à 16°	92 à 94°	3,600
Octane. . . . .	0,726 à 15°	116 à 118°	4,010
Nonane. . . . .	0,741 à 15°	156 à 158°	4,541
Décane. . . . .	0,757 à 16°	158 à 162°	5,040
Undécane. . . . .	0,766 à 16°	180 à 182°	5,458
Duodécane. . . . .	0,778 à 20°	198 à 200°	5,972
Tridécane. . . . .	0,796 à 17°	218 à 220°	6,569
Tétradécane. . . . .	0,809 à 20°	226 à 250°	7,010
Pentadécane. . . . .	0,825 à 19°	258 à 262°	7,526
Hexadécane. . . . .	»	280°	8,078

première méthode de purification, MM. Pelouze et Cahours ont encore isolé des homologues supérieurs :

- Undécane;
- Duodécane;
- Tridécane;
- Tétradécane.

Des travaux plus récents, ceux de Schorlemmer et de Warren entre autres, ont démontré que certains de ces carbures sont représentés dans le pétrole par au moins deux isomères; tels sont le pentane et l'heptane. Pour ce dernier, l'un des isomères bout entre 90 et 92°, l'autre bout de 97 à 98°. Des deux pentanes, l'un bout à 30°, l'autre vers 37°. Selon Warren, le pétrole renfermerait deux séries de carbures dont les termes isomères deux à deux diffèreraient de 7° environ par leurs points d'ébullition.

*Modes de formation.* — La distillation sèche d'une foule de matières organiques, avec ou sans le concours des alcalis caustiques ou des hydrates alcalino-terreux, fournit un mélange de carbures forméniques, éthyléniques et benzéniques.

D'après les recherches de Warren et Storer<sup>1</sup>, les produits liquides formés par la distillation avec un excès de chaux du savon calcaire préparé avec l'huile de l'aloë menhaden contiennent du pentane, de l'hexane, de l'heptane, de l'octane. Ces carbures forméniques sont accompagnés de divers carbures éthyléniques, C<sup>n</sup>H<sup>2n</sup>, depuis n = 5 jusqu'à n = 12, ainsi que de benzène et de ses homologues<sup>2</sup>.

Thorpe et Young<sup>3</sup> ont soumis la paraffine à des distillations répétées

1. *Bulletin de la Société chimique de Paris*, (2), t. IX, p. 524.

2. Tableau donnant les proportions des divers carbures formés dans l'expérience de Warren et Storer :

Noms.	Formules.	Points d'ébullition.	Quantités pour 100.
Amylène . . . . .	C <sup>5</sup> H <sup>10</sup>	55 à 57°	} 0,8
Pentane . . . . .	C <sup>5</sup> H <sup>12</sup>	57 à 41°	
Caproylène . . . . .	C <sup>6</sup> H <sup>12</sup>	65 à 66°	3,9
Hexane . . . . .	C <sup>6</sup> H <sup>14</sup>	67,5 à 68°	2,8
Benzène . . . . .	C <sup>6</sup> H <sup>6</sup>	80 à 81°	3,1
Énantylène . . . . .	C <sup>7</sup> H <sup>14</sup>	93 à 94°	4,7
Heptane . . . . .	C <sup>7</sup> H <sup>16</sup>	97 à 98°	7,6
Toluène . . . . .	C <sup>7</sup> H <sup>8</sup>	110 à 111°	6,9
Caprylène . . . . .	C <sup>8</sup> H <sup>16</sup>	121 à 122°	} 12,5
Octane . . . . .	C <sup>8</sup> H <sup>18</sup>	128 à 129°	
Xylène . . . . .	C <sup>8</sup> H <sup>10</sup>	140 à 144°	13,5
Pélargylène . . . . .	C <sup>9</sup> H <sup>18</sup>	155°	7,8
Rutylène . . . . .	C <sup>10</sup> H <sup>20</sup>	} 165 à 174°	} 25,5
Isocume . . . . .	C <sup>9</sup> H <sup>12</sup>		
Margarylène . . . . .	C <sup>11</sup> H <sup>22</sup>	193 à 196°	10,2
Laurylène . . . . .	C <sup>12</sup> H <sup>24</sup>	208 à 213°	5,1

3. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXV, p. 1.

en vase clos et à des températures élevées; ils ont pu constater la formation de carbures liquides parmi lesquels figuraient le pentane, l'hexane, l'heptane, l'octane, le nonane, le décane, l'undécane et le dodécane, accompagnés de divers carbures éthyléniques. Les produits plus lourds, passant entre 200 et 300°, n'ont pas été fractionnés, mais ils se comportaient comme des mélanges de carbures forméniques saturés et de carbures éthyléniques susceptibles de s'unir directement au brome.

Il résulte de là que les carbures forméniques qui composent la paraffine se dédoublent, par la distillation à haute température et en vase clos, en carbures moins condensés, forméniques et éthyléniques. L'appareil dont on s'est servi se composait de deux bouteilles en fer forgé reliées par un tube en fer courbé muni d'un robinet et d'une soupape. L'une des bouteilles contenant le produit était chauffée sur un feu de charbon réglé de façon à produire une pression de 20 à 25 livres; l'autre servait de récipient condensateur. L'opération durait de 4 à 5 heures et se répétait plusieurs fois. La liquéfaction ou plutôt la transformation en produits liquides ne réussit qu'avec des paraffines à points d'ébullition élevés. Les paraffines bouillant vers 255° peuvent être redistillées plusieurs fois sans altération<sup>1</sup>. La décomposition de la paraffine dans ces conditions ne donne pas lieu à la formation de beaucoup de gaz.

Les goudrons provenant de la distillation à basse température du boghead renferment simultanément les homologues de la benzine, ceux de l'éthylène et les carbures forméniques, pentane, hexane, octane, décane, duodécane. Ce sont les parties non combinables aux acides qui donnent ces derniers carbures (C.-G. Williams)<sup>2</sup>.

Le goudron de houille, formé par la distillation du cannel-coal de Wigan, distillation dirigée à une température aussi basse que possible, a fourni, après rectification et purification des carbures par les acides, une masse assez notable passant entre 35 et 45°; la majeure partie passait au-dessus de 65°. Les parties bouillant au-dessous de 120°, traitées par un égal volume d'acide sulfurique concentré, ont laissé un résidu non attaqué; celui-ci, débarrassé de la benzine et de ses homologues par une agitation avec de l'acide azotique fumant ou avec un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique, décanté, lavé à l'eau alcaline, séché sur de l'hydrate de potasse solide, et enfin distillé sur du sodium et fractionné, a fourni les carbures forméniques suivants :

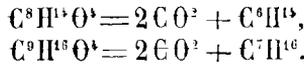
1. Le produit employé provenait de la distillation des schistes bitumineux; il fondait à 46°, se solidifiait à 43° et possédait une densité égale à 0.906 à 17°.

2. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 106.

	Points d'ébullition,	Densité.	Densité de vapeur.
Pentane. . . . .	39 à 40°	0,636 à 17°	2,49
Hexane. . . . .	68 à 70°	0,678 à 15°,5	2,98
Heptane. . . . .	98 à 99°	0,709 à 17°,5	3,49
Octane. . . . .	119 à 120°	0,719 à 17°,5	3,98

(Schorlemmer <sup>1</sup>.)

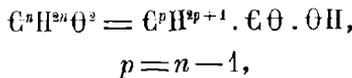
L'acide subérique  $C^8H^{14}O^4$ ,  $(C^8H^{12} < C^6O^2H)$ , mélangé à de l'hydrate de baryte et chauffé au rouge naissant, laisse dégager une huile jaune. Celle-ci, traitée par le mélange d'acides sulfurique et nitrique concentrés et rectifiée sur du sodium, donne de l'hexane  $C^6H^{12}$ , bouillant à 69°,5, identique avec l'hexane du pétrole. Dans les mêmes conditions l'acide azélaïque  $C^9H^{16}O^4$ ,  $(C^7H^{14} < C^5O^2H)$ , fournit de l'heptane bouillant à 98-99°, identique avec l'heptane du pétrole (R.-S. Dale) <sup>2</sup> :



La masse spongieuse, restant après la préparation de l'œnanthol par l'huile de ricin, se décompose en un produit dont les parties volatiles au-dessous de 200° contiennent de l'heptane bouillant de 95 à 100° et de l'undécane bouillant de 180 à 185°; on les sépare des carbures des autres séries avec lesquels ils sont mélangés, par agitation avec l'acide sulfurique fumant (Amato) <sup>3</sup>.

MM. Cahours et Demarcay <sup>4</sup> ont soumis les acides gras à l'action de la vapeur surchauffée; l'huile distillée, traitée par l'acide sulfurique concentré, lavée au carbonate de soude, séchée sur le chlorure de calcium et fractionnée, a donné les carbures forméniques suivants : pentane, hexane, heptane, octane, nonane, décane, undécane.

La belle expérience de Persoz (1838), qui décomposa l'acétate de potasse chauffé avec de l'hydrate potassique en formène et en carbonate de potasse, permettait de supposer qu'en s'élevant dans la série des acides gras, on réaliserait la mise en liberté des carbures forméniques homologues. L'expérience n'a pas entièrement confirmé ces conclusions. En étudiant l'action de la chaleur, en présence d'un excès d'alcali, sur les acides de la série :



1. *Journal of the Chemical Society*, t. XV, p. 419.  
 2. *Journal of the Chemical Society*, (2), t. II, p. 258.  
 3. *Gazz. Chem. ital.*, 1872.  
 4. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXX, p. 1368.

M. Cahours<sup>1</sup> trouva que les acides œnanthylrique  $C^7H^{14}O^2$ , caprylique  $C^8H^{16}O^2$ , pèlargonique  $C^9H^{18}O^2$ , chauffés au rouge sombre avec 4 à 5 fois leur poids de chaux sodée, laissent un résidu formé de carbonate alcalin et fournissent des gaz dont une partie appartient à la série éthylénique et est absorbable par le brome ( $C^2H^4$ ,  $C^3H^6$ ,  $C^4H^8$ ); la fraction non absorbée est un mélange d'hydrogène et de gaz des marais.

M. A. W. Hofmann<sup>2</sup> est arrivé à des résultats analogues en dirigeant les vapeurs d'acide valérique  $C^5H^{10}O^2$  à travers un tube chauffé au rouge; les carbures gazeux formés dans ce cas sont en partie absorbés par le brome et se composent, comme dans le cas précédent, d'un mélange d'éthylène, de propylène dominant et de butylène.

De même, dans la distillation à température élevée du formiate de baryte, M. Berthelot<sup>3</sup> a constaté la production du méthane et des carbures éthyléniques  $C^nH^{2n}$  ( $n = 2, 3, 4$ ). Avec le butyrate, ce savant a obtenu du formène et de l'éthane, de l'éthylène, du propylène, du butylène et de l'amylène.

Il résulte de ces faits que la distillation sèche des acides monobasiques  $C^nH^{2n}O^2$  depuis l'acide formique  $n = 1$ , jusqu'à l'acide pèlargonique et même plus loin, distillation opérée en présence d'un excès d'alcali, donne à peu près les mêmes produits, quelle que soit la valeur de  $n$ : acide carbonique, carbures forméniques  $n = 1$  et 2 au plus, hydrogène et carbures éthyléniques  $n = 2, 3, 4, 5$ , la valeur 5 dominant notablement<sup>4</sup>.

Nous venons de passer en revue les principaux cas dans lesquels on voit se former des carbures forméniques par l'action de la chaleur seule ou de la chaleur aidée du concours des alcalis sur les matières organiques. Rappelons encore que le premier et quelquefois le second terme de la série (méthane, éthane) se retrouvent parmi les gaz provenant de la distillation de la houille, dans les gaz qui s'échappent des dépôts naturels de charbon de terre (grisou), parmi ceux qui prennent naissance par la décomposition lente des matières végétales immergées (gaz des marais), dans les émanations volcaniques.

*Formation synthétique des carbures forméniques.* — On peut réaliser la synthèse de carbures forméniques par diverses réactions plus nettes et moins destructives que celles qui résultent de l'emploi de températures élevées. L'étude de ces réactions est particulièrement intéressante au point de vue de la constitution.

1. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XXXI, p. 142, 1850.

2. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXVII, p. 161.

3. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. III, p. 75 et 158.

4. Parmi ces carbures, les uns sont moins riches en carbone que l'acide générateur et peuvent être envisagés comme des produits de destruction; les autres contiennent plus de carbone que lui et sont des termes de synthèse.

En soumettant l'alcool amylique ordinaire à la distillation sur du chlorure de zinc anhydre, M. Wurtz<sup>1</sup> obtint deux séries de carbures : éthyléniques, depuis  $n = 5$  jusqu'à  $n = 10$ ; forméniques, de  $n = 5$  à  $n = 10$ . Cette réaction ne se borne donc pas à une élimination d'eau, comme on l'avait cru pendant longtemps, et à la formation d'amylène et de ses polymères; elle offre, au contraire, une grande complication.

Pour réaliser l'expérience, on mit l'alcool amylique en contact avec 1,5 fois son poids de chlorure de zinc récemment fondu et réduit en poudre grossière. Au bout de vingt-quatre heures, et après avoir agité de temps en temps la liqueur, on distilla au bain de sable. Le produit distillé était formé d'une couche inférieure aqueuse et d'une couche supérieure constituée par les carbures et par l'alcool amylique non décomposé. Cette dernière, séparée et distillée, donna de l'amylène presque pur passant au-dessous de  $50^{\circ}$ . La distillation fut continuée jusqu'à  $120^{\circ}$ . Le résidu, passant au-dessus de  $120^{\circ}$  et contenant encore beaucoup d'alcool amylique, fut distillé de nouveau sur du chlorure de zinc, et le produit fut rectifié une seconde fois et séparé en trois portions (au-dessous de  $50^{\circ}$ , de  $50$  à  $120^{\circ}$ , au-dessus de  $120^{\circ}$ ). Pour se débarrasser de l'alcool amylique entraîné et contenu dans les deux dernières portions, on les mit en contact avec du sodium dans de grands matras résistants, qui furent chauffés au bain-marie, après fermeture à la lampe; de temps en temps, on ouvrait les pointes pour laisser échapper l'hydrogène. L'alcool amylique est converti ainsi en amylate de soude fixe. Après épuisement de cette action, on soumit les produits à de nombreuses distillations fractionnées. Une quantité notable d'amylène ayant encore été extraite des parties les plus volatiles, on partagea les autres en diverses fractions passant de  $50$  à  $84^{\circ}$ , de  $80$  à  $110^{\circ}$ , de  $110$  à  $135^{\circ}$ , de  $135$  à  $150^{\circ}$ . Chacune de ces portions fut chauffée séparément avec du sodium, puis distillée à nouveau. On recommença alors une seconde série de distillations fractionnées, en recueillant les portions passant de  $60$  à  $70^{\circ}$ , de  $85$  à  $95^{\circ}$ , de  $115$  à  $125^{\circ}$  et de  $135$  à  $145^{\circ}$ , qui renferment de l'hexylène, de l'heptylène, de l'octylène, du nonylène. Ces carbures éthyléniques sont accompagnés des carbures forméniques correspondants. La séparation s'effectue par l'action ménagée d'un léger excès de brome qui s'unit aux carbures éthyléniques. Les dibromures ayant des points d'ébullition notablement supérieurs à ceux des carbures forméniques, il devient facile d'opérer la mise en évidence de ces derniers. Afin d'éviter l'altération des bromures, il est nécessaire d'opérer la distillation dans le vide ou sous une pression de 20 millimètres au moins, lorsqu'on opère sur le bromure d'octylène, l'octane et les homologues supérieurs.

1. *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1863. p. 500.

2° M. Berthelot a publié en 1868<sup>1</sup> une méthode générale et universelle de réduction ou d'hydrogénation qui permet de ramener à la forme définitive de carbures complets, non seulement les carbures incomplets de diverses séries, mais encore toute espèce de composés organiques, oxygénés ou azotés. Elle est fondée sur l'emploi de solutions aqueuses d'acide iodhydrique, au maximum de concentration, agissant à des températures assez élevées. Il est aisé, avec l'acide iodhydrique moyennement concentré, d'arriver à une saturation relative, à une hydrogénation partielle, qui réalise les mêmes types que les additions directes de chlore ou de brome dont les composés incomplets sont susceptibles. C'est ainsi que le styrol, la naphthaline, l'anthracène, le térébenthène sont transformés en hydrures.

L'hydrogénation *complète* et *maximum* nécessite au contraire l'observation de certaines conditions : L'acide iodhydrique doit être aussi concentré que possible, saturé à 0° et d'une densité au moins égale à 2. Dans beaucoup de cas, un acide d'une densité égale à 1,7 ou à 1,8 n'agit pas, tandis qu'à 2 il fixe de l'hydrogène. Il est de plus nécessaire de porter la température entre 275 et 280°. Ce n'est, en effet, qu'à cette température que l'acide iodhydrique commence à se décomposer; l'hydrogène mis en liberté se fixe en grande partie sur la matière organique, tandis qu'une autre portion est mise en liberté; aussi la pression est-elle considérable, 100 atmosphères environ, et convient il d'employer des tubes très résistants. La proportion d'acide iodhydrique doit être égale à 80 ou 100 fois le poids de la substance à réduire; cette nécessité s'explique par l'abaissement du titre qui résulte de la réaction elle-même, réaction qui s'arrêterait si cet abaissement dépassait la limite d'activité de l'hydracide. Un contact prolongé pendant 24 heures est nécessaire pour amener une réduction complète. Enfin dans ces expériences on doit faire usage de bains d'huile permettant de régler la température à quelques degrés près, afin de rester dans les limites assez étroites entre lesquelles la réduction a lieu, 275 à 300°; au-dessus de 300° l'hydrogène mis en liberté briserait les tubes les plus résistants.

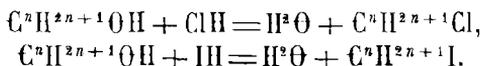
Suivant la nature du composé auquel on applique ce traitement, l'hydrogénation totale peut conduire, soit à un carbure forménique contenant dans sa molécule le même nombre d'atomes de carbone que le produit initial, soit à deux ou à plusieurs carbures plus simples.

La méthode universelle de réduction a été appliquée par l'auteur aux carbures éthyléniques, acétyléniques, aux alcools monobasiques et polybasiques, aux amines, ainsi qu'aux carbures benzéniques. D'après des travaux plus récents, les carbures benzéniques ne fourniraient pas par

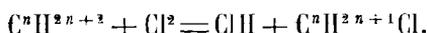
1. *Bulletin de la Société chimique de Paris.*

hydrogénation des carbures forméniques à chaînes ouvertes, mais une série de carbures à chaînes fermées rentrant dans la série des paraffènes. Nous reviendrons plus tard sur ce point.

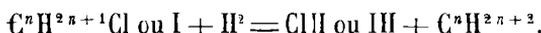
3° Les monalcools forméniques, représentés par la formule générale  $C^n H^{2n+2} O = C^n H^{2n+1} OH$ , soumis à l'action des hydracides, tels que l'acide chlorhydrique ou l'acide iodhydrique, provoquent la réaction suivante :



Le composé  $C^n H^{2n+1} Cl$  peut être envisagé comme dérivé d'un carbure forménique par substitution de Cl à H. Il s'obtient, en effet, dans certains cas, par l'action du chlore sur le carbure :



La substitution inverse est réalisable, si l'on fait intervenir l'hydrogène à l'état naissant. On a



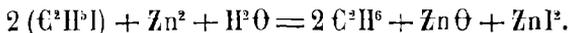
De là découle une méthode générale de synthèse de ces carbures. En partant de l'alcool en  $C^n$ , on transforme celui-ci en éthers chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique, par l'action des hydracides ou au moyen des chlorures, bromures ou iodures de phosphore. Enfin, on réduit l'éther halogène par l'hydrogène naissant.

Quelques exemples choisis parmi les plus intéressants vont nous montrer comment cette réaction est effectuable en pratique.

Dans son beau travail sur la préparation des radicaux alcooliques, M. Frankland<sup>1</sup> fut amené à chauffer parties égales d'eau et d'iodure d'éthyle (éther iodhydrique,  $C^2 H^5 I$ ) avec du zinc, à 150°, dans un tube fermé et vide d'air. Au bout de deux heures l'action est terminée.

Le contenu du tube est épais et se solidifie par refroidissement en une masse amorphe. Le tube étant ouvert sous de l'eau contenant du sulfure de potassium (pour absorber les vapeurs d'iodure d'éthyle), il se dégage beaucoup de gaz éthane,  $C^2 H^6$ . Le résidu solide se compose d'oxyiodure de zinc.

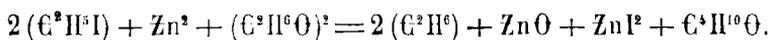
En présence de l'eau et à 150°, le zinc représente une source d'hydrogène naissant, sous l'influence duquel s'opère la substitution de H à l'élément halogène. On a



Un mélange d'iodure d'éthyle, d'alcool absolu et de zinc divisé, chauffé

1. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 171, 1849.

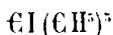
dans les mêmes conditions, fournit un résultat analogue. Il se sépare de l'éther :



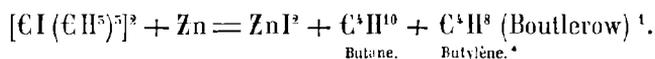
De même, en chauffant l'iodure de méthyle avec du zinc et de l'eau on forme du gaz des marais :



La réaction du zinc sur l'iodure d'un radical alcoolique peut commencer à la température ordinaire et s'accompagner d'un notable dégagement de chaleur. Ainsi l'iodure correspondant à l'alcool butylique tertiaire



étant mis sous une couche d'eau, en contact avec du zinc grenailé, développe au bout de quelque temps une réaction qui doit être modérée par refroidissement. Dans ce cas cependant l'eau n'intervient pas par ses éléments et la décomposition s'effectue d'après l'équation

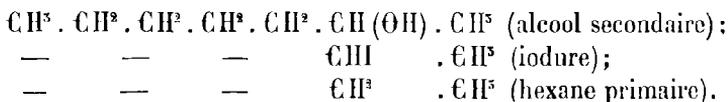


Butane.                  Butylène.\*

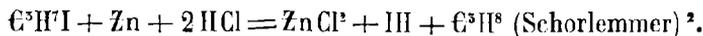
Le pentane tertiaire diméthyléthylrique,  $\begin{matrix} \diagup \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{CH} - \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{CH}^3 \end{matrix}$ , s'obtient en chauffant à 140°, en vase clos, l'iodure dérivé de l'alcool amylique de fermentation avec du zinc et de l'eau :



L'iodure d'hexyle correspondant à l'alcool hexylique secondaire, chauffé avec du zinc et de l'alcool, fournit l'hexane normal ou primaire :



L'hydrogène naissant, nécessaire à la transformation de l'iodure alcoolique en carbure, peut être préparé par l'action de l'acide chlorhydrique étendu sur le zinc. C'est ainsi que l'iodure d'isopropyle, correspondant à l'alcool propylique secondaire, traité par du zinc et de l'acide chlorhydrique étendu, se transforme en propane souillé d'hydrogène :



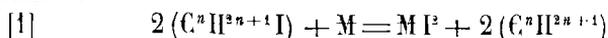
1. *Zeitschrift für Chemie*, nouv. série, t. III, p. 561.

2. *Zeitschrift für Chemie*, 1868, p. 49.

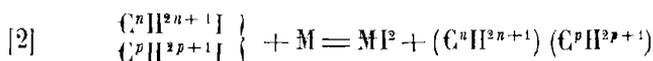
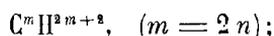
Il est convenable de refroidir le ballon dans lequel se fait la réaction; les vapeurs d'iode alcoolique entraînées sont éliminées en lavant le gaz à l'acide sulfurique fumant et avec un mélange d'acides sulfurique et azotique concentrés, puis avec une solution de potasse. En raison de sa solubilité dans l'eau, on recueille le propane sur de l'eau salée.

En soumettant l'iode d'octyle  $C^8H^{17}I$ , dérivé de l'alcool octylique de l'huile de ricin, à l'action du zinc et de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique étendus, à froid, le même auteur<sup>1</sup> a vu se séparer, au bout de quelques heures, une couche légère, nageant à la surface, formée d'octane, que l'on purifie par l'acide nitrique et par le sodium.

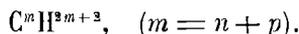
4° Si, au lieu de faire réagir le zinc ou un métal analogue sur l'iode alcoolique, en présence de l'eau, on opère à sec et à une température convenable, on arrive également à produire des carbures forméniques. Le phénomène offre ceci de particulier que ce n'est plus par addition d'hydrogène au radical alcoolique que la transformation s'effectue, mais par soudure de deux radicaux ou résidus, tantôt semblables, tantôt distincts :



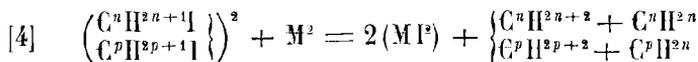
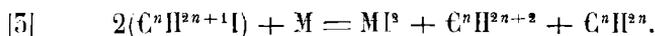
ou



ou



Le phénomène n'est cependant pas aussi simple que le montrent les équations précédentes. Dans les deux cas, une portion du carbure résidu se complète en enlevant de l'hydrogène à une quantité correspondante du même résidu, et l'on obtient un mélange de carbure forménique et de carbure éthylénique :

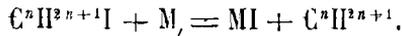


La réaction des équations [1] et [3], dans laquelle n'intervient qu'un seul radical alcoolique, fut découverte et étudiée par M. Frankland<sup>2</sup>; celle des équations [2] et [4] a été utilisée par M. Wurtz pour effectuer la synthèse des radicaux mixtes ou des carbures forméniques contenant un nombre impair d'atomes de carbone.

1. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVII, p. 222.

2. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 174.

Frankland avait cru isoler ainsi les véritables résidus alcooliques. Il leur attribua des poids moléculaires moitié moindres que ceux que l'on admet aujourd'hui et les représenta par  $C^nH^{2n+1}$ , correspondant à un seul volume gazeux, la décomposition étant formulée par l'équation



Gerhardt et Laurent proposèrent les premiers de doubler les formules de Frankland. Ils se fondaient sur l'état anormal de condensation de ces soi-disant radicaux libres; ceux-ci, du reste, n'offraient aucun des caractères chimiques que l'on pouvait prévoir; au contraire, ils se distinguaient par leur inertie. Les corps de Frankland devinrent les homologues du gaz des marais. En rapprochant les propriétés physiques, Hofmann<sup>1</sup> arrivait aux mêmes conclusions que Laurent et Gerhardt, touchant la nécessité de doubler les formules des résidus alcooliques. Cependant il admit que les carbures de Frankland sont isomères et non identiques avec les homologues du formène. M. Wurtz émit la même opinion. Voici maintenant quelques détails pratiques sur les recherches de Frankland.

Du zinc en limaille sèche et bien décapée est introduit dans un tube en verre fermé par un bout, à parois très résistantes; le tube est ensuite étranglé et reçoit l'iodure alcoolique; on fait le vide et on ferme à la lampe la partie étranglée; enfin, on chauffe au bain d'huile à 150°. Avec l'iodure d'éthyle, il se forme des cristaux blancs, et il reste un liquide mobile, occupant à peu près la moitié du volume de l'iodure d'éthyle employé. Au bout de deux heures, la réaction est terminée. En ouvrant la pointe sous l'eau, il s'échappe un gaz qui occupe 40 fois environ la capacité du tube. Ce gaz, mis en contact prolongé avec une solution de sulfure de potassium, pour absorber les vapeurs d'iodure d'éthyle, puis séché sur de l'hydrate de potasse solide, donna à l'analyse eudiométrique des nombres correspondants à un mélange de 50 volumes d'éthyle ou butane  $C^4H^{10}$ , de 25,79 volumes d'éthane  $C^2H^6$  et de 21,7 volumes d'éthylène  $C^2H^4$ . On sépare en grande partie le butane de l'éthylène et de l'éthane en refroidissant le tube au-dessous de 0° avant de l'ouvrir et en perdant le gaz qui s'échappe tout d'abord; si on laisse ensuite le tube se réchauffer, le butane qui bout vers 0° se volatilise et peut être recueilli presque pur. Le résidu cristallin, traité au bout de 12 heures par l'eau, dégage également un gaz qui est un mélange de 72 à 73 volumes de butane et de 22,4 à 25,3 pour 100 d'éthane. Ce

1. D'après ce chimiste, on est conduit à adopter les formules doublées, en considérant les distances entre les points d'ébullition de deux termes voisins de la série. Le butyle, par exemple, bouillant à 108° et l'amyle à 198°, la différence 50° de ces deux points d'ébullition serait au moins le double de celle que l'on remarque ordinairement entre les points d'ébullition de deux composés homologues, ne différant que par  $C^2H^2$ .

même résidu traité immédiatement par l'eau a donné un gaz contenant 47,5 volumes de butane et 50,1 volumes d'éthane. Schœyen<sup>1</sup> prépare le butane diéthylique ou primaire en chauffant pendant plusieurs heures des copeaux de zinc bien décapés avec une quantité suffisante d'iode d'éthyle sec, additionné de son volume d'éther anhydre, à 100°, dans des tubes remplis aux trois quarts. Les tubes sont ouverts après quelque temps, pour laisser échapper l'éthane formé sous l'influence d'une trace d'humidité. On chauffe ensuite entre 130 et 140°. Finalement, on refroidit à 0° et on recueille le butane en chauffant légèrement après avoir ouvert la pointe.

L'éthane se prépare avec l'iode de méthyle et le zinc, dans des conditions analogues<sup>2</sup>. Après élimination du gaz, il reste une masse cristalline que l'eau décompose avec incandescence en donnant du formène pur.

Frankland<sup>3</sup> a également étudié l'action du zinc sur l'iode d'amyle dérivé de l'alcool amylique de fermentation. Cet iode est plus difficilement attaqué que l'iode d'éthyle. A 180°, l'action ne s'effectue qu'avec peine. En employant, au contraire, de l'amalgame de zinc, la décomposition est rapide à 160°. Les produits résultants sont de l'iode de zinc et un liquide transparent que la distillation dédouble en deux portions : l'une, bouillant de 30 à 35°, est un mélange d'amylène C<sup>5</sup>H<sup>10</sup> et de pentane C<sup>5</sup>H<sup>12</sup> ; la seconde, bouillant à 155°, est du décane ou diamyle C<sup>10</sup>H<sup>12</sup>.

Nous verrons ailleurs (combinaisons organo-métalliques) que dans l'action du zinc sur les iodures alcooliques il se forme, outre les carbures, des combinaisons particulières contenant du zinc uni aux résidus alcooliques : zinc-méthyle, zinc-éthyle, zinc-amyle, etc.

M. Wurtz prépare l'octane ou dibutyle par l'action du potassium ou du sodium sur l'iode de butyle. Avec le premier métal il y a souvent des explosions, car il se dégage du butylène et du butane. Avec le sodium, la réaction est plus calme et il se forme moins de produits gazeux, résultats d'une décomposition secondaire. Voici comment il convient d'opérer : L'iode de butyle est placé avec un léger excès de sodium (pour 100 grammes d'iode il convient d'employer 13 à 14 grammes de sodium) dans un ballon auquel on adapte un serpentín réfrigérant en verre, dans le manchon duquel on introduit de l'eau maintenue à 0° pendant toute la durée de l'expérience. La réaction commence à froid et dégage de la chaleur. Le métal se boursoufle et se recouvre d'une couche bleue analogue à celle observée par M. Bouis avec l'éther iodo-

1. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXX, p. 253.

2. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 215; *Annales de Chimie et de Physique*, (5), t. XXIX, p. 253.

3. *Annales de Chimie et de Physique*, (5), t. III, p. 572.

caprylique. Lorsque la réaction se ralentit, on chauffe doucement et on maintient l'ébullition jusqu'à ce que la couleur bleue ait disparu. Il reste, à la fin, de l'iodure de sodium imprégné d'octane liquide. Le butylène et le butane formés en même temps se dégagent par l'extrémité ouverte du serpentín et peuvent être condensés à part. Il ne reste plus qu'à chauffer le ballon au bain d'huile à 150° et à rectifier sur du sodium ce qui passe.

Le décane  $C^{10}H^{22}$  s'obtient dans des conditions analogues, mais la réaction ne commence pas à froid et sans le concours de la chaleur.

En mettant en contact, à froid, de l'éther caprylchlorhydrique (octane monochloré, dérivé de l'alcool caprylique de l'huile de ricin) avec du sodium, on voit aussitôt le métal se recouvrir d'une couche blanche qui se détache par l'agitation et se trouve immédiatement remplacée par une autre; le liquide devient pâteux; si l'on exprime la masse et si l'on ajoute dans le liquide une nouvelle proportion de métal alcalin, le même phénomène se reproduit; on obtient en définitive un liquide répondant à la formule  $C^{16}H^{34}$ . A chaud, la réaction est différente; le métal prend une teinte violette, se gonfle beaucoup, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène avec formation de caprylène  $C^8H^{16}$  <sup>1</sup>.

Les recherches de M. Wurtz sur la synthèse des radicaux mixtes furent inspirées par le désir d'apporter des arguments nouveaux dans la discussion soulevée entre MM. Frankland et Kolbe d'une part, Gerhardt, Laurent et Hofmann, d'autre part. « Si, dit-il, les radicaux alcooliques constituent à l'état de liberté des molécules doubles, on doit pouvoir remplacer dans ces molécules un groupe alcoolique par un autre et obtenir ainsi une série de radicaux mixtes. Si l'éthyle est  $C^2H^5 \cdot C^2H^5$  et non  $C^2H^5$ , on doit pouvoir substituer à l'un des groupes éthyliques le radical de l'alcool butylique ou celui de l'alcool amylique, et former



Ces radicaux mixtes existent en effet : M. Wurtz les a obtenus par l'action du sodium sur un mélange en proportions équivalentes de deux iodures alcooliques <sup>2</sup>. L'éthylbutyle  $C^6H^{14} = C^2H^5 \cdot C^4H^9$  a été préparé de la manière suivante : 40 grammes d'iodure de butyle et 54 grammes d'iodure d'éthyle ont été décomposés par 11 grammes de sodium, dans l'appareil à reflux décrit plus haut, à l'occasion de la préparation du dibutyle ou octane. La réaction commence d'elle-même, mais bientôt il est nécessaire de chauffer. Après trois jours d'ébullition, le sodium s'est

1. Bouis, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (5), t. XLIV, p. 143.

2. Dans les radicaux mixtes ainsi obtenus, la liaison des deux résidus alcooliques se fait évidemment par le carbone; ils rentrent donc dans les isomères prévus des carbures forméniques. Leur constitution dépend uniquement de celle des deux iodures employés à la synthèse.

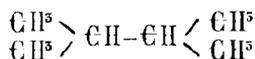
trouvé converti en une masse blanche d'iodure. On a distillé au bain d'huile; le thermomètre s'est arrêté quelque temps entre 60 et 70°. De 100 à 110° il a passé beaucoup de dibutyle. La partie la plus volatile, chauffée en tube scellé avec du sodium, jusqu'à refus de réaction, a fourni à la rectification de l'éthylbutyle ou hexane passant de 60 à 65°.

En décomposant par 34 grammes de sodium un mélange de 154 grammes d'iodure d'amyle et de 127 grammes d'iodure d'éthyle, distillant ensuite au bain d'huile et recueillant à part ce qui passe au-dessous de 120°, enfin en chauffant à 120° avec un excès de sodium dans un tube scellé assez fort, on a pu retirer par fractionnement un produit bouillant de 85 à 89°,5, constitué par de l'éthylamyle (heptane C<sup>7</sup>H<sup>16</sup>)<sup>1</sup>. L'éthylamyle ainsi obtenu contient toujours un peu d'éther sulfurique et d'éther mixte éthylamylique, dont la formation s'explique par l'intervention de l'humidité ou par la présence des alcools correspondants aux iodures. On le purifie le mieux en traitant le produit par un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide azotique; on lave à l'eau, on sèche sur de l'hydrate de potasse, et on distille sur du sodium.

160 grammes d'un mélange d'iodure de butyle et d'amyle ont été décomposés de la même façon par 20 grammes de sodium. La réaction étant terminée au bout de quelques jours d'ébullition, on a distillé. La majeure partie a passé entre 130 et 140°. L'octane, le nonane et le décane ayant des points d'ébullition assez voisins, il a fallu recourir à un grand nombre de fractionnements pour atteindre un produit à point d'ébullition fixe. On a cependant pu isoler une certaine quantité de liquide passant entre 132 et 135° et correspondant au butylamyle.

Grâce à ces résultats, M. Wurtz a fixé la constitution des radicaux alcooliques, en fournissant une preuve expérimentale semblable à celle donnée par M. Williamson touchant les éthers ou oxydes de ces radicaux.

Dans certains cas, l'action du sodium sur les iodures alcooliques est singulièrement favorisée par la présence d'éther anhydre. Ainsi, l'iodure d'isopropyle C<sup>3</sup>H<sup>7</sup>. CHI. C<sup>3</sup>H<sup>6</sup> n'est attaqué ni à froid ni à chaud par le sodium; mais si l'on ajoute de l'éther anhydre pur, il s'établit assez rapidement une réaction; l'iodure est décomposé avec dégagement de chaleur et production d'un mélange gazeux renfermant du propylène C<sup>3</sup>H<sup>6</sup> et du propane C<sup>3</sup>H<sup>8</sup>; on obtient en même temps un carbure liquide (hexane bitertiaire tétraméthylque)



Le ballon contenant l'iodure mélangé d'éther et le sodium est mis en

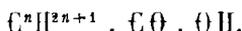
1. Wurtz, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (5), t. XLIV, p. 275. Ces radicaux se forment également par l'électrolyse de deux sels de potasse; voir plus loin.

communication avec un réfrigérant ascendant; il s'établit une réaction énergique au début et qui se termine tranquillement; les gaz qui se dégagent entraînent la majeure partie de l'éther ajouté. On distille et on sépare par fractionnement l'éther et l'iode non altéré. Ce qui passe entre 50 et 70° se compose en grande partie d'isopropyle. On agite à plusieurs reprises avec de l'acide sulfurique concentré, on rectifie, on traite par le mélange d'acides azotique et sulfurique, tant qu'il se sépare de l'iode, on lave et on sèche; enfin, on distille sur du sodium. Le diisopropyle bout à 58°.

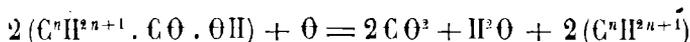
Un mélange d'iode d'amyle et d'iode d'isopropyle additionné d'éther pur agit énergiquement sur le sodium; aussi convient-il de refroidir avec de l'eau. Il se forme du propylène  $C^3H^6$ , du propane  $C^3H^8$ , du diisopropyle  $C^6H^{14}$ , du diamyle  $C^{10}H^{22}$  et enfin de l'amylpropyle ou octane  $C^8H^{18}$ . Ce dernier se trouve dans les portions passant de 100 à 120°. On le purifie par les acides sulfurique et azotique et, après dessiccation, on rectifie sur le sodium.

5° L'électrolyse de l'acétate de potasse et de ses homologues  $C^nH^{2n+1}K\Theta^2$  fournit à Kolbe une méthode synthétique assez générale pour l'obtention des radicaux alcooliques. M. Wurtz, en substituant un mélange de deux sels distincts de la même série au sel unique de Kolbe, l'a étendue à la préparation des radicaux mixtes. Le carbure isolé dans ces conditions renferme  $2n$  atomes de carbone, l'acide en contenant  $n + 1$ .

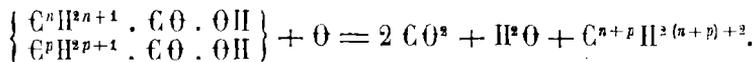
Un acide quelconque de la série grasse offre la constitution suivante :



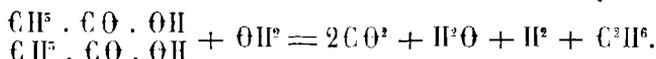
L'électrolyse ayant pour effet de décomposer l'eau, il se dégage  $H^2$  au pôle négatif, tandis que l'oxygène, qui tend à se séparer au pôle positif, oxyde 2 molécules d'acide, d'après l'équation



ou d'après l'équation



En séparant les deux électrodes par une cloison poreuse, on aurait, dans le cas de l'acétate de potasse, volumes égaux d'hydrogène et d'éthane :



Kolbe obtint d'autres rapports. Le mélange gazeux, débarrassé d'acide carbonique par lavage à la potasse, renfermait pour 100 volumes :

Oxygène . . . . .	0,7
Oxyde de méthyle . . . . .	2,1
Acétate de méthyle. . . . .	0,8
Éthane . . . . .	32,6 à 28
Hydrogène . . . . .	63,8 à 66

c'est-à-dire très près de 2 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'éthane.

La différence entre la pratique et la théorie s'explique, si l'on admet qu'une partie de l'oxygène naissant brûle complètement une fraction du carbure  $C^2H^6$ , en donnant de l'eau et de l'acide carbonique. Pour les détails de cette décomposition appliquée à l'acétate de potasse, nous prions le lecteur de se reporter au tome II, page 137.

Kolbe étudia également l'action du courant électrique sur l'acide valérique<sup>1</sup>. Il fit agir le courant de 4 à 6 couples Bunsen sur une solution neutre et concentrée de valérate de potasse, maintenue à 0°. Le pôle négatif était formé par une lame de cuivre, l'électrode positive par une lame de platine isolée par un vase poreux. Il se sépara de l'hydrogène au pôle négatif, de l'acide carbonique et un carbure gazeux ainsi qu'un carbure liquide au pôle positif. Le liquide huileux, séché sur du chlorure de calcium, passait entre 100 et 160°. Après traitement à l'ébullition par une solution alcoolique de potasse, dans un vase muni d'un réfrigérant à reflux, afin de saponifier l'éther valérique qui s'y trouve, et après addition subséquente d'eau, il se sépara une huile qui, lavée et séchée, puis rectifiée, passait à 108° et représentait un octane,  $C^8H^{18}$ .

Brazier et Gossleth ont soumis le caproate de potasse en solution concentrée à l'influence du courant de 6 éléments Bunsen. Dans cette expérience, il se dégage de l'hydrogène et de l'acide carbonique et il se sépare une huile bouillant de 125 à 160°. Après ébullition avec une solution alcoolique de potasse, opération qui donne lieu à la formation de caproate, la solution étant distillée et le liquide étant précipité par l'eau, on obtient une huile bouillant de 150 à 160°; la partie qui distille à 155° offre la composition et les propriétés du diamyle (décane  $C^{10}H^{22}$ ).

L'électrolyse de l'œnanthylate de potasse donne également de l'hydrogène, de l'acide carbonique et un liquide oléagineux, d'odeur éthérée, passant de 130 à 250°. Bouilli avec une solution alcoolique de potasse, puis distillé, il laisse un résidu d'œnanthylate; la partie distillée, traitée par l'eau, fournit une huile dont la majeure partie passe vers 202° et offre la composition du dodécane  $C^{12}H^{26}$ .

M. Wurtz<sup>2</sup> a préparé le butylcaproyle ( $C^4H^9 . C^6H^{13}$ , décane) par l'électrolyse d'un mélange de valérate et d'œnanthylate de potasse. 100 gram-

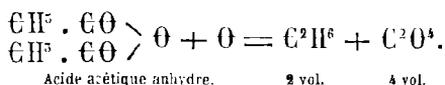
1. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIV, p. 359, et t. LXIX, p. 257.

2. *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XLIV, p. 291.

mes d'acide œnanthylique pur ont été mélangés à 120 grammes d'acide valérique et ce mélange a été saturé par du carbonate de potasse pur. La solution concentrée fut placée dans une éprouvette et décomposée par le courant d'une pile de 6 éléments. On avait eu soin, ainsi que le recommande Kolbe, de maintenir le liquide à 0° et de le rendre légèrement alcalin pour éviter au début la mousse qui tend à se produire. Lorsque le dégagement de gaz eut presque entièrement cessé, on trouva au fond de l'éprouvette une abondante cristallisation de bicarbonate de potasse et à la surface un liquide huileux, d'une odeur pénétrante. Ce liquide se laissa scinder en quatre portions : la première passant au-dessous de 100° (très peu), la seconde de 100 à 140°, la troisième de 140 à 180° (la majeure partie), la quatrième passant de 180 à 220°. Le produit bouillant entre 140 et 180° fournit un liquide passant vers 155°, dont la composition et la densité de vapeur correspondaient à la formule  $C^{10}H^{22}$ . Le produit bouillant de 100 à 140° donna une quantité notable d'octane  $C^8H^{18}$ ; enfin les portions à point d'ébullition élevé (180 à 220°) contenaient du dicaproyle  $C^{12}H^{26}$  (duodécane).

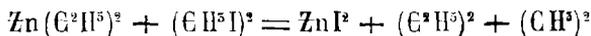
Des tentatives dirigées dans le même sens, avec des mélanges d'acétate et d'œnanthylate de potasse, n'ont fourni que très peu de produits liquides, pouvant être envisagés comme du méthylcaproyle (heptane).

6° L'électrolyse des sels de potasse des acides  $C^2H^3O^2$  ne fournissant les carbures saturés que par suite d'une oxydation, l'oxydation directe de certains de ces acides devait conduire à des résultats analogues. En effet, en chauffant un mélange d'acide acétique anhydre et d'acide acétique hydraté avec du bioxyde de baryum non employé en excès, on voit se dégager un gaz qui est un mélange de 2 volumes d'acide carbonique et de 1 volume d'éthane :

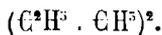


7° L'action de la lumière sur les iodures alcooliques conduit à peu près aux mêmes résultats que celle des métaux. C'est ce qui semble résulter des observations de Frankland sur l'iodure d'éthyle, que l'influence directe des rayons solaires dédouble en iode, butane, éthane et éthylène.

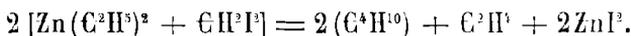
8° Les carbures forméniques prennent encore naissance par réaction des combinaisons organo-zinciques (zinc-méthyle  $Zn(C^2H^3)^2$ , zinc-éthyle  $Zn(C^2H^5)^2$ , etc.), sur l'iodure d'un radical alcoolique :



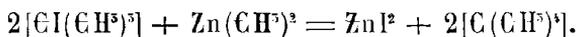
ou



Le biiodure de méthylène  $\text{C}_2\text{H}_2\text{I}_2$  et le zinc-éthyle réagissent à la température ordinaire. Après 24 heures, il se sépare un précipité cristallin, qui augmente sous l'influence d'une température de 120 à 125°. Il se forme de l'éthylène et du butane :

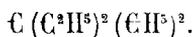


Le zinc-méthyle versé goutte à goutte dans l'iodure de l'alcool butylique tertiaire (triméthylcarbinol) donne de l'iodure de zinc et un pentane spécial, le tétraméthylformène ou pentane quaternaire tétraméthylé :

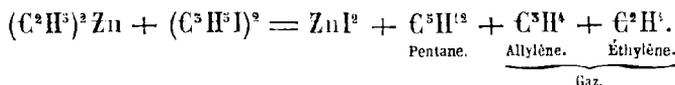


Ce carbure se dégage sous forme de gaz.

De même, le zinc-éthyle et l'iodure butylique tertiaire donnent l'heptane quaternaire diéthylidiméthylé



M. Wurtz, ayant chauffé à 100°, en vase clos, un mélange de 1 molécule de zinc-éthyle et de 2 molécules d'iodure d'allyle, observa une réaction énergique; il se sépara de l'iodure de zinc. En ouvrant le tube après refroidissement, il se dégagait beaucoup de gaz, tandis qu'il restait un liquide. Celui-ci, distillé et chauffé en vase clos avec du potassium, donna, à la rectification, du diallyle, de l'hydrure d'amyle (25 à 30°) et de l'amylène (32 à 39°) qu'on sépara par le brome :



*Propriétés physiques des carbures forméniques.* — Les carbures forméniques sont gazeux, liquides ou solides à la température ordinaire, suivant l'état de condensation du carbone; ils sont neutres, plus légers que l'eau, d'odeur faible, nullement désagréable, insolubles ou très peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, ainsi que dans les carbures liquides.

La comparaison de leurs propriétés physiques, et notamment de leurs points d'ébullition et de leurs densités à l'état liquide et à l'état de vapeurs, permet de saisir des relations entre le poids moléculaire et ces données, pourvu que l'on n'envisage que des produits ayant des constitutions analogues. En se plaçant à ce point de vue, Schorlemmer partage les carbures forméniques en quatre groupes. Les membres de chaque groupe offrent d'un terme à l'autre des différences assez constantes dans le point d'ébullition, au moins pour les produits liquides à la température ordinaire.

Le premier groupe renferme les carbures primaires ou normaux. Il

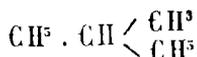
comprend : le formène, l'éthane, le propane, le butane primaire, le pentane normal, l'hexane primaire dérivé de l'acide subérique ou de l'iodure de propyle, contenu aussi dans le pétrole; l'heptane du pétrole ou de l'acide azélaïque; l'octane normal du pétrole ou dérivé de l'iodure butylique normal traité par le sodium, ou de l'iodure d'octyle normal traité par l'hydrogène naissant.

La différence entre les points d'ébullition de deux carbures homologues voisins est d'environ 31°, comme le montre le tableau suivant :

TABLEAU DES POINTS D'ÉBULLITION DES CARBURES FORMIQUES PRIMAIRES.

Noms.	Point d'ébullition.	Densité liquide.
C <sub>1</sub> H <sup>4</sup> Formène . . . . .	gaz	»
C <sub>2</sub> H <sup>6</sup> Éthane . . . . .	—	»
C <sub>3</sub> H <sup>8</sup> Propane . . . . .	gaz liquéfiable à — 17°	»
C <sub>4</sub> H <sup>10</sup> Butane . . . . .	— à + 1°	»
C <sub>5</sub> H <sup>12</sup> Pentane. . . . .	liquide 37 à 59°	»
C <sub>6</sub> H <sup>14</sup> Hexane. . . . .	— 69,5 à 71°,5	0,665 à + 17°
C <sub>7</sub> H <sup>16</sup> Heptane. . . . .	— 100°,5 à 97,5-98°	0,712 à + 16°

Les carbures du deuxième groupe sont ceux que nous avons appelés *monotertiaires*. On peut les considérer aussi comme dérivant du propane, par l'addition d'une chaîne latérale primaire fixée au carbone intermédiaire, tel que le triméthylformène



Dans ce groupe rentrent certains carbures dérivés des alcools butylique et amylique de fermentation, l'octane dérivé de l'alcool caprylique. La différence des points d'ébullition de deux termes homologues voisins est aussi égale à 31°, mais les points d'ébullition sont inférieurs de 7° à ceux des isomères du premier groupe :

Pentane monotertiaire éthyldiméthylique. . . . .	50°
Hexane tertiaire diméthylpropylique . . . . .	62°
Heptane tertiaire diméthylbutylique . . . . .	91°

Les carbures du troisième groupe contiennent deux fois le groupe isopropyle : ce sont nos carbures *bitertiaires*. La différence entre les points d'ébullition de deux termes voisins est de 25°. Leurs points d'ébullition sont inférieurs de 4° à ceux de leurs isomères du second groupe :

Hexane bitertiaire diméthylisopropylique. . . . .	58°
Octane bitertiaire diméthylamylique . . . . .	109°
Nonane bitertiaire diméthylhexylique. . . . .	152°
Décane bitertiaire diméthylheptylique. . . . .	158°

Le quatrième groupe comprend les carbures forméniques quaternaires. Leurs points d'ébullition sont moins élevés que ceux de leurs isomères des autres groupes. Comparés au premier, ils donnent une différence de 15° environ. Comparés entre eux, ils fournissent d'un terme à son homologue voisin une différence de 40°. Ils ont de plus une tendance très marquée à cristalliser.

Pentane quaternaire, tétraméthylformène . . .	9°,5
Hexane quaternaire, triméthyléthylformène. .	45-48°
Heptane quaternaire, diméthyl-diéthylformène .	86-87°

Grâce à ces régularités dans un même groupe, le point d'ébullition peut servir d'élément dans une discussion sur la constitution probable d'un carbure forménique.

Comme dans toutes les séries homologues de carbures, la densité va en augmentant d'un terme à l'autre.

*Propriétés chimiques. — Action de la chaleur et de l'étincelle. —* M. Berthelot a étudié particulièrement l'action de la chaleur et de l'étincelle d'induction sur les gaz et les vapeurs forméniques.

L'étincelle d'induction traversant des gaz ou des vapeurs forméniques donne avec tous de l'acétylène.

Le formène chauffé dans une cloche courbe pendant un quart d'heure résiste presque complètement et ne fournit qu'une trace d'acétylène. Au rouge vif, dans un tube de porcelaine, on obtient de l'acétylène, de la naphthaline et des carbures goudronneux.

L'éthane ( $C^2H^6$ ) chauffé au rouge sombre dans une cloche courbe se décompose partiellement en hydrogène et en éthylène. La réaction est limitée, un mélange d'hydrogène et d'éthylène, chauffé dans les mêmes conditions, se convertissant partiellement en éthane.

L'hydrure d'amyle (pentane) chauffé au ramollissement du verre dans une cloche courbe a fourni : 1° des carbures de la série de l'éthylène, depuis  $C^2H^4$  jusqu'à  $C^5H^{10}$  1; 2° des carbures forméniques depuis  $C^3H^4$  jusqu'à  $C^5H^{12}$  2.

En général, l'action de la chaleur sur un carbure forménique donne lieu aux trois effets suivants :

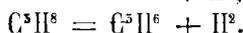
1.  $C^2H^4$  et  $C^2H^6$  sont peu solubles dans l'alcool ;  $C^3H^8$ ,  $C^4H^{10}$ ,  $C^5H^{12}$  sont, au contraire, très solubles. Ces faits expliquent pourquoi dans la distillation sèche des sels de la série grasse, avec de l'hydrate de potasse ou de soude, on n'obtient généralement pas le carbure forménique correspondant, comme dans la distillation d'un acétate qui donne le formène. Ainsi un butyrate devrait fournir  $C^3H^8$  ; mais celui-ci, n'étant pas stable à la température de la réaction, se dédouble en  $H^2$ ,  $C^3H^6$ ,  $C^2H^4$ .  $C^2H^4$  et  $C^2H^6$  formé par l'addition de  $H^2$  à  $C^2H^4$ .

2.  $C^3H^6$  (propylène),  $C^4H^8$  (butylène),  $C^5H^{10}$  (amylène) sont facilement absorbables par l'acide sulfurique et fixent  $Br^2$  ;  $C^2H^4$  fixe  $Br^2$ , mais n'est absorbé que lentement par l'acide sulfurique monohydraté.

1° Le carbure se résout en carbures plus simples :



2° Une partie du carbure primitif ou des carbures forméniques dérivés perd de l'hydrogène et donne des carbures incomplets :



3° Les carbures incomplets se condensent.

Le gaz des marais, passant très lentement à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge modéré, a fourni une quantité notable de gaz oléfiant et de carbures homologues plus condensés. Il se forme également des carbures polyacétyléniques, c'est-à-dire des carbures de plus en plus condensés et moins hydrogénés.

Le formène libre et ses homologues n'exercent point de réaction simple sur les autres carbures, à des températures élevées.

D'après les intéressantes recherches de M. Prunier<sup>1</sup>, les vapeurs de pétrole léger dirigées dans un tube chauffé au rouge sombre s'y décomposent en donnant des carbures éthyléniques, du crotonylène  $C^4H^8$  et probablement du valérylène  $C^5H^8$ . Les résultats varient du reste avec la nature du pétrole employé, avec la température, la pression et la rapidité de la distillation. Les pétroles bouillant au-dessous de 50° fournissent des produits qui décolorent rapidement le brome, en formant beaucoup de bromure d'éthylène et peu de bromure de butylène, tandis que les parties qui passent de 50 à 80° donnent du bromure de butylène et même du bromure d'amylène, mélangés à une proportion considérable de bromures d'éthylène et de propylène. Le procédé le plus avantageux pour obtenir beaucoup de produits propyléniques et butyléniques consiste à dissocier dans un tube chauffé au rouge les pétroles qui distillent de 60 à 90°. La partie gazeuse de ce premier traitement, soumise à l'action d'une température rouge sombre, produit des quantités considérables de  $C^4H^8$  et  $C^5H^8$ . En réglant convenablement l'appareil, on peut aisément décolorer 1 kilogramme de brome en 5 ou 6 heures.

*Oxydation des carbures forméniques.* — Les carbures forméniques résistent généralement avec assez d'énergie à l'action des agents chimiques et en particulier à celle des oxydants. Pour les entamer, il est nécessaire de faire intervenir des oxydants énergiques. Dans la plupart des cas, lorsqu'il y a attaque, on provoque la destruction de la molécule et la formation de termes plus simples, moins riches en carbone. La résistance à l'oxydation est surtout marquée dans les termes infé-

1. *Bulletin de la Société chimique de Paris*, (2), t. XIX, p. 109 et 147.

rieurs. Les carbures liquides, s'ils sont entamés, sont ou entièrement brûlés ou tout au moins en grande partie; avec l'acide chromique il se forme de l'acide acétique.

L'acide azotique fumant n'agit pas à froid, même si l'on agite le mélange pendant des semaines. A une douce chaleur, il s'établit une réaction énergique et il se dégage des torrents d'acide carbonique et de vapeurs nitreuses. Avec un acide plus étendu, d'une densité égale à 1,4, la réaction est moins vive.

EXEMPLES D'OXYDATION. — Schorlemmer<sup>1</sup> a particulièrement étudié l'action de l'acide azotique d'une densité de 1,4 sur l'hexane et sur l'octane du pétrole, ainsi que sur le diamyle (décane bitertiaire).

Les produits obtenus sont identiques dans les trois cas, savoir : acide carbonique, eau, acide succinique, acides gras volatils, nitriles, huile jaune épaisse, non volatile et azotée. Tous ces corps ne se forment qu'en petite quantité.

Le carbure fut bouilli avec l'acide azotique dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, tant qu'il se dégagea des vapeurs rutilantes. Le liquide fut ensuite distillé dans une cornue, pour éliminer les carbures non attaqués et les produits volatils de l'oxydation. Le résidu, évaporé au bain-marie, dans une capsule, laissa un sirop épais, où se formèrent par refroidissement des cristaux d'acide succinique, que l'on sépara de l'huile jaune insoluble par solution dans l'eau.

Le diamyle a fourni les acides œnanthylique, valérique, caproïque et acétique.

L'heptane primaire dérivé de l'acide azélaïque, oxydé par l'acide chromique, développe une odeur caractéristique d'œnanthol, et fournit de l'acide œnanthylique.

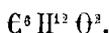
L'hexane diisopropylique et l'amylisopropyle oxydés par l'acide chromique donnent de l'eau, de l'acide carbonique, de l'acide acétique. L'acide permanganique ou un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse ne produisent que de l'eau et de l'acide carbonique. Avec l'acide azotique d'une densité de 1,4 on obtient de l'acide succinique. Avec l'acide azotique fumant, l'expérience est plus rapide. Dans tous les cas, elle est difficile à mener : en vase ouvert, avec réfrigérant à reflux, une grande partie des carbures est entraînée par les gaz; en vase clos, les fortes pressions brisent les tubes, à moins qu'on n'opère sur de petites quantités.

La paraffine solide, mélange de plusieurs carbures forméniques homologues, à poids moléculaires élevés, a également fourni, par l'action

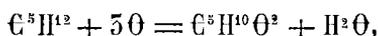
1. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 257; t. CXLIV, p. 184; t. CXLVII, p. 214.

prolongée de l'acide azotique concentré et bouillant, de l'acide succinique et des traces d'acides gras volatils (acides butyrique et valérique).

En soumettant l'hexane du pétrole à l'action d'une solution neutre ou acide de permanganate de potasse et en maintenant une douce chaleur, M. Berthelot a constaté une réduction lente et progressive, à la suite de laquelle il a pu isoler quelques centigrammes d'un acide gras volatil et huileux, qu'il considère comme un mélange contenant



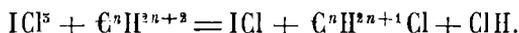
Le pentane dissous dans l'eau (1 centimètre cube pour 2 litres) traité par l'acide chromique pur, en solution aqueuse, subit l'oxydation normale :



en se transformant intégralement en acide valérique.

*Substitution à l'hydrogène d'éléments ou de résidus monovalents.* — *Action du chlore, du brome, de l'iode sur les carbures forméniques.* — Le chlore agit facilement sur les carbures forméniques, en donnant naissance à des dérivés de substitution plus ou moins avancés.

La lumière, la chaleur, la présence d'une petite quantité d'iode facilitent la réaction : la lumière et la chaleur, en exaltant les affinités du chlore pour l'hydrogène; l'iode, par suite de la formation de trichlorure d'iode; celui-ci devient alors l'agent actif de chloruration :



Le protochlorure ICl se trouvant incessamment ramené à l'état de trichlorure par le chlore qui afflue, on conçoit qu'avec très peu d'iode on puisse chlorurer de grandes quantités de produit.

La manière de procéder est fort simple :

S'agit-il d'un carbure gazeux, comme l'éthane, le propane, le butane, on le mélange à son volume de chlore et on expose à la lumière diffuse, jusqu'à disparition complète de couleur jaune; si, comme cela arrive avec le formène, l'action du chlore à la lumière est trop énergique et se trouve accompagnée d'une incandescence et d'un dépôt de charbon, il convient de diluer les gaz actifs par une proportion suffisamment grande d'un gaz inerte et facilement éliminable, tel que l'acide carbonique ou l'acide chlorhydrique.

Dans certains cas, on introduit un peu de chlorure d'iode dans le mélange gazeux de carbure et de chlore.

Avec les carbures liquides à la température ordinaire, tels que les pentanes, hexanes, heptanes, etc., on dirige le chlore plus ou moins rapidement à travers le liquide exposé à la lumière diffuse ou directe,

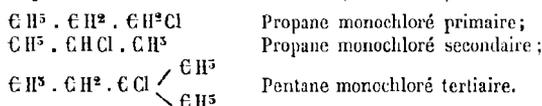
en chauffant plus ou moins, suivant les cas. Si les liquides sont très volatils, le vase où s'opère la réaction doit être en communication avec un réfrigérant à reflux.

Dans d'autres cas, on fait agir le chlore sur la vapeur du carbure à la lumière diffuse ou même directe. Schorlemmer remarque que dans ces conditions on évite plus facilement la production des dérivés chlorés supérieurs. Ou bien, on ajoute quelques centièmes d'iode au carbure liquide et l'on détermine la réaction en chauffant légèrement; une fois commencée, elle se continue d'elle-même, si le chlore afflue assez vite.

Suivant les conditions dans lesquelles on se place, les résultats varient au point de vue de la nature des produits. Ainsi le propane additionné de son volume de chlore et exposé à la lumière diffuse engendre de préférence le chlorure primaire<sup>1</sup>, et si l'on a soin d'ajouter au gaz une petite quantité de protochlorure d'iode, le propane monochloré primaire apparaît seul<sup>2</sup>.

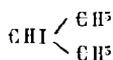
Lorsqu'il existe un dérivé primaire et un dérivé secondaire, comme cela arrive à partir du propane, il est rare qu'ils ne prennent pas naissance simultanément. Généralement il est difficile de les séparer l'un de l'autre par fractionnement. Pour les mettre en évidence, on transforme les deux dérivés monochlorés en alcools correspondants<sup>3</sup>. Ceux-ci se

1. On appelle dérivés primaires, secondaires ou tertiaires, les dérivés monochlorés correspondant aux alcools primaires, secondaires ou tertiaires (voir Alcools):

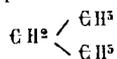


En y remplaçant Cl par OH, par voie de double échange, le premier donne l'alcool propylique primaire, le second l'alcool isopropylique secondaire, le troisième un alcool amylique tertiaire.

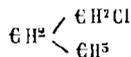
2. On peut tirer parti de ces faits pour convertir un dérivé secondaire ou tertiaire d'un carbure en dérivé primaire. Soit, par exemple, de l'iodeure secondaire d'isopropyle



l'hydrogène naissant le convertit en propane



que l'action du chlore aidée du concours de la lumière ou du chlorure d'iode transforme en chlorure primaire



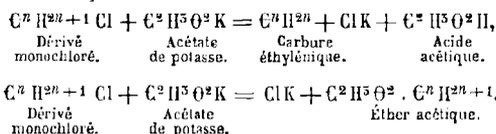
Pour convertir en alcool un dérivé monochloré d'un carbure forménique, la meilleure voie est la suivante. Le chlorure est chauffé en vase clos, entre 100 et 200°, avec une solution d'acétate de potasse dans l'acide acétique cristallisable, pendant 24 heures au plus. Il se forme,

laissent souvent isoler, en raison de la différence assez notable de leurs points d'ébullition,  $10^{\circ}$  environ. Tout au moins peut-on mettre leur présence en évidence, en les oxydant et en déterminant la nature des produits de cette oxydation<sup>1</sup>.

En même temps que les dérivés monochlorés, on obtient généralement des produits d'une substitution plus avancée. La proportion de ces derniers est d'autant plus forte que l'on a davantage insisté sur l'action du chlore. Mais on ne peut jamais en éviter la présence, même en laissant une portion du carbure non attaquée. Cette dernière condition est néanmoins la plus favorable à l'obtention des premiers termes. La séparation des dérivés monochlorés et des dérivés plus riches en chlore s'effectue par distillation fractionnée, en utilisant une différence assez notable dans les points d'ébullition.

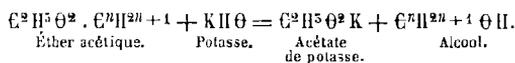
Pour préparer les produits chlorés supérieurs, on prolonge l'action du

à côté d'une proportion plus ou moins forte du carbure éthylénique correspondant, un éther acétique, d'après les deux équations :



On précipite l'acétate alcoolique et le carbure éthylénique sous la forme d'une huile, en ajoutant de l'eau. Le carbure éthylénique, beaucoup plus volatil que l'éther acétique, est facilement éliminé par distillation. S'il y a deux dérivés monochlorés en présence (primaire et secondaire), il se forme deux éthers acétiques, que la distillation fractionnée est également impropre à séparer.

Les éthers acétiques sont décomposés par la potasse caustique, en solution aqueuse ou alcoolique, ou par une solution d'hydrate de baryte :



On obtient ainsi l'alcool primaire ou secondaire, suivant que le chlorure initial était lui-même primaire ou secondaire.

Si l'on voulait passer directement du dérivé monochloré à l'alcool par l'action de la potasse, on obtiendrait une beaucoup plus forte proportion de carbure éthylénique ou même le carbure éthylénique seul, suivant les cas :



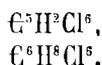
1. L'oxydation des alcools réussit le mieux en employant un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique étendu, avec le concours de la chaleur. Les alcools primaires se changent ainsi en un acide,



contenant autant d'atomes de carbone que l'alcool initial; les alcools secondaires fournissent d'abord un acétone aussi riche en carbone que les alcools générateurs et, si l'oxydation est poussée plus loin, l'acétone se dédouble en acide carbonique et en acides de la série grasse moins riches en carbone que les alcools générateurs.

On a tiré un parti avantageux de tous ces faits, pour arriver à une notion plus ou moins approchée sur la constitution des carbures du pétrole, constitution qui n'est pas toujours mise en évidence par la synthèse.

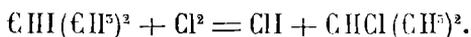
chlore sur le carbure, ou l'on dirige ce gaz dans les dérivés monochlorés du carbure, en s'aidant du concours de la chaleur, de la lumière, du chlorure d'iode. La substitution devient de moins en moins facile à mesure qu'elle a été poussée plus loin; elle s'arrête même quelquefois, avant d'être complète, dans les conditions ordinaires de chloruration indiquées plus haut. Ainsi, le propane et l'hexane n'ont fourni comme limites que des dérivés hexachlorés :



Dans ces cas, on est maître de pousser plus loin, en chauffant le terme le plus chloré avec du chlorure d'iode en vase clos, entre 100 et 200°; de temps en temps on ouvre les tubes pour expulser l'acide chlorhydrique et saturer à nouveau de chlore l'iode qui s'est précipité.

Les divers degrés de substitution se préparent en arrêtant au moment convenable et avec tact l'action de l'élément halogène, et en séparant par fractionnement les produits multiples formés simultanément.

On peut encore préparer certains dérivés chlorés (monochlorés) en substituant le chlore à l'iode dans un dérivé iodé obtenu par des voies spéciales. Ainsi la glycérine traitée par l'iodure de phosphore fournit de l'iodure d'isopropyle  $C_3HI(C_2H_5)_2$ , que le chlore change en chlorure d'isopropyle :



Enfin, par l'addition du chlore et de l'acide chlorhydrique aux carbures éthyléniques et acétyléniques, on forme directement des dérivés mono, bi ou polysubstitués des carbures forméniques.

Les produits de substitution bromés s'obtiennent dans des conditions analogues à celles que nous venons d'indiquer :

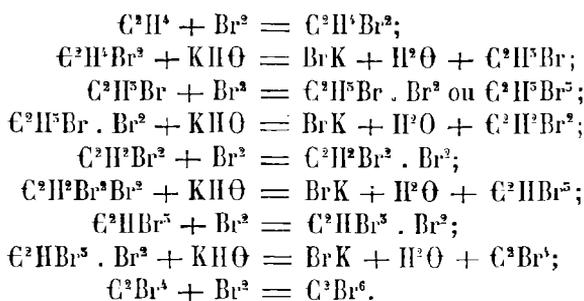
1° Action du brome sur le carbure sous l'influence de la lumière diffuse ou directe.

2° Action du brome sur le carbure, sous l'influence de la chaleur, en vase ouvert ou en vase clos.

3° Action du brome sur le carbure en présence de l'iode, à chaud, en vase ouvert ou fermé. Dans ce dernier cas, la substitution peut être poussée à la limite. En général, la substitution bromée est moins aisée à effectuer que la substitution chlorée.

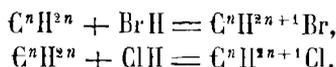
4° Par l'addition de  $Br^2$  ou de  $Br^4$  aux carbures éthyléniques et acétyléniques, on forme directement des dérivés bi ou quadribromés, susceptibles eux-mêmes d'être modifiés plus profondément. La marche à suivre est très régulière et se trouve contenue tout entière dans la méthode classique et bien connue servant à former les dérivés bromés

ou chlorés du bichlorure ou du dibromure d'éthylène. Elle est fondée sur la facilité avec laquelle les produits d'addition des carbures éthyléniques perdent  $\text{BrH}$  ou  $\text{ClH}$ , sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse, en donnant des dérivés qui sont à leur tour susceptibles de s'unir directement à  $\text{Br}^2$  ou à  $\text{Cl}^2$ . Exemple :



5° En transformant un alcool en éther bromhydrique par l'action de l'acide bromhydrique ou du bromure de phosphore, on forme un dérivé monobromé primaire, secondaire ou tertiaire, suivant le rang de l'alcool.

6° L'addition de  $\text{BrH}$  ou de  $\text{ClH}$  à un carbure éthylénique  $\text{C}^n\text{H}^{2n}$  engendre un carbure forménique monobromé ou monochloré :

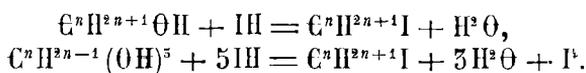


L'addition de  $2\text{BrH}$  ou de  $2\text{ClH}$  à un carbure acétylénique donne un carbure forménique bibromé ou bichloré :

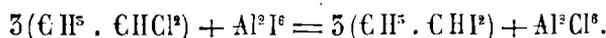


L'iode n'attaque pas les carbures forméniques; leurs dérivés iodés se préparent par des méthodes détournées. Les plus importantes sont :

1° L'action de l'acide iodhydrique ou de l'iodure de phosphore sur un alcool mono ou polyatomique. Il se forme dans ce cas un dérivé mono-iodé ou un iode alcoolique :



2° L'action d'un dérivé chloré sur l'iodure d'aluminium. On emploie comme dissolvant du sulfure de carbone. Le chlore se substitue à l'iode, et réciproquement :



3° L'addition de  $\text{I}^2$  ou de  $\text{IH}$  à un carbure éthylénique, de  $2\text{IH}$  à un carbure acétylénique.

*Substitution du cyanogène dans les carbures forméniques.* — Le cyanogène fonctionnant comme résidu monatomique analogue au chlore, au brome ou à l'iode, on conçoit qu'il puisse prendre la place de H ou d'une unité chimique dans un carbure. On connaît en effet des produits qui se rattachent ainsi aux carbures forméniques :



Dans aucun cas ils ne s'obtiennent directement en prenant comme point de départ le carbure.

Généralement, on fait réagir l'iodure, le chlorure, le sulfate acide d'un radical alcoolique sur un cyanure métallique :



et l'on voit se former par double décomposition deux termes isomères (cyanures et isocyanures des radicaux alcooliques). L'histoire générale de ces corps trouvera sa place plus loin.

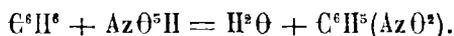
*Substitution de AzH<sup>2</sup> (amidogène) dans les carbures forméniques.* — Le résidu monatomique de l'ammoniaque AzH<sup>2</sup> peut être substitué *indirectement* à un ou à plusieurs atomes d'hydrogène d'un carbure forménique. Il en résulte des corps que l'on appelle *monamines* ou *polyamines primaires*.

La condition générale de leur synthèse est représentée par l'équation



Ce sont des dérivés indirects, dont nous nous occuperons également ailleurs.

*Substitution nitrée des carbures forméniques.* — Lorsque l'acide azotique concentré est mis en présence d'un carbure à noyau benzénique, il donne facilement lieu à une réaction qui se traduit par la substitution du résidu AzO<sup>2</sup> à l'hydrogène de ce noyau :



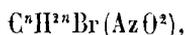
Les produits obtenus portent le nom de *dérivés nitrés*.

Avec les carbures forméniques cette réaction ne réussit pas de même.

On arrive cependant à constituer des composés correspondants, par double décomposition entre un iodure alcoolique et le nitrite d'argent :

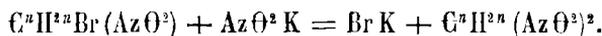


Ce premier terme peut être converti en dérivé monobromé,



qui, mis à son tour en contact avec un nitrite, dans des conditions con-

venables (nitrite de potasse en solution alcaline), fournira un dérivé binitré :



Nous étudierons plus loin ces composés intéressants, isomères des éthers nitreux.

*Usages.* — Suivant leur état physique et leurs caractères, les carbures forméniques sont utilisés pour l'éclairage, le chauffage, le graissage ou comme dissolvants.

Les carbures gazeux formés par la décomposition à température élevée des matériaux solides, houille, boghead, bitumes, pétroles, entrent dans la composition du gaz de l'éclairage, en mélange avec d'autres carbures plus riches en carbone, qui augmentent le pouvoir éclairant.

Les carbures légers du pétrole sont utilisés comme tels pour l'éclairage et consumés dans des lampes ou des brûleurs disposés à cet effet. Les carbures plus lourds servent au chauffage.

M. Henri Sainte-Claire Deville a fait construire des grilles verticales, de forme convenable, qui permettent la combustion des pétroles lourds et leur application au chauffage des fourneaux de laboratoire, des fours pour l'industrie et des chaudières à vapeur <sup>1</sup>.

Ces mêmes pétroles lourds, d'où l'on a retiré les huiles légères pour éclairage, travaillés et purifiés suivant des méthodes spéciales, fournis-

1. Les travaux très complets de M. Deville sur l'emploi des pétroles lourds dans le chauffage et sur les pouvoirs calorifiques théoriques et réels de ces produits se trouvent dans divers tomes des *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* : tome LXXII, p. 195; tome LXVIII, p. 548; t. LIX, p. 953. Les principaux résultats de ces recherches, les méthodes suivies et les dessins des appareils sont réunis dans l'article de M. Troost sur le pétrole (*Dictionnaire de Chimie* de M. Wurtz, t. II, p. 786). La question est trop spéciale pour trouver place dans une chimie générale.

Nous nous contentons de relever que, d'après les déterminations expérimentales, les parties des pétroles ne distillant pas au-dessous de 280° fournissent à égalité de poids 1,5 à 2 fois autant de chaleur que les meilleures houilles.

TABLEAU DE LA COMPOSITION DES PRODUITS.

	Pétrole lourd de Virginie.	Pétrole lourd de Pensylvanie.	Huile légère de Pensylvanie.
Partie volatile à 400° . . . . .	1	»	4,3
— à 140° . . . . .	1,5	»	16,
— à 180° . . . . .	12,0	»	28,7
— à 200° . . . . .	»	»	31,0
— à 220° . . . . .	»	»	»
— à 260° . . . . .	»	»	»
— à 280° . . . . .	»	12,0	»
Densité à 0° . . . . .	0,875	0,886	0,816
— à 50° . . . . .	0,853	0,853	0,784
Coefficient de dilatation . . . . .	0,00072	0,00072	0,00084
Composition { carbone . . . . .	85,3	84,9	82,0
{ hydrogène . . . . .	13,9	13,7	14,8
{ oxygène . . . . .	0,8	1,4	3,2
Chaleur de combustion . . . . .	10180°	10672°	9963

sent des liquides visqueux, à consistance oléagineuse, utilisés avec grand avantage dans le graissage des machines.

Les huiles ou carbures intermédiaires, trop lourds pour être brûlés dans des lampes, trop peu visqueux pour servir de lubrifiants, rendent des services dans certaines industries comme dissolvants. C'est ainsi qu'en chauffant avec ces huiles des écorces de quinquina pulvérisées et mélangées de chaux on dissout les alcaloïdes. Une agitation du liquide filtré avec de l'eau acidulée enlève la quinine et la cinchonine sous forme de sels solubles dans l'eau. La même huile peut donc servir indéfiniment. E. Kopp a proposé d'extraire de cette façon la matière colorante de la garance. La dissolution de l'alizarine ou de la purpurine dans le carbure est agitée avec une eau alcaline qui lui enlève les pigments sous forme d'alizarate ou de purpurinate solubles.

Enfin, les carbures impropres à l'éclairage et au graissage fournissent du gaz d'éclairage, lorsqu'on les décompose à une température élevée.

Après ce rapide aperçu des applications les plus sérieuses des carbures forméniques qui forment la base du pétrole, nous entrerons dans quelques développements sur le travail qu'on lui fait subir pour le partager en substances utilisables.

Le pétrole brut, tel qu'il sort en jaillissant de certains puits forés ou tel qu'on le retire, au moyen de pompes, des réservoirs naturels, est dirigé par des tubes en fer de petit diamètre tantôt au lieu, généralement assez voisin, où on le travaille, tantôt au bord d'une rivière, d'où on le dirige vers les centres industriels. Il se présente sous la forme d'une huile brun foncé, paraissant verdâtre à la lumière réfléchie. Sa densité varie de 0,78 à 0,92. Il contient en dissolution plus ou moins de carbures forméniques gazeux et très volatils, propane, butane, pentane, etc., dont la présence peut occasionner de graves accidents pendant le transport et l'emmagasinage. Ces gaz et vapeurs éminemment inflammables se dégagent d'une manière continue sous l'influence d'une élévation de température; ils enveloppent les barils, si ceux-ci sont perméables, et remplissent les cales ou les magasins d'une atmosphère détonante.

On évite ces inconvénients en faisant usage de fûts en bois recouverts intérieurement d'un mélange de gélatine et de mélasse, ou mieux en employant des fûts en fer imperméables. Dans ce dernier cas, il faut avoir soin de ne pas remplir entièrement les fûts, sans quoi la dilatation considérable de l'huile, sous l'influence d'une élévation de température, en provoquerait la rupture.

Le pétrole brut est soumis à une distillation fractionnée dans des cornues en fer chauffées à la vapeur. On commence par le partager en huiles légères, d'une densité variant pendant le cours de la distillation de

0,800 à 0,850, et en huiles lourdes, d'une densité de 0,850 à 900 ; ces dernières passent entre 280 et 400° sous l'influence de la vapeur surchauffée.

Les huiles légères sont purifiées par un traitement à l'acide sulfurique suivi d'un lavage à l'eau, puis à la soude caustique ; on les fractionne ensuite en :

1° Essence de pétrole, naphte ou benzine. Liquide mobile, incolore, d'une densité variant de 0,70 à 0,75, très inflammable et possédant une tension notable à la température ordinaire. On l'emploie pour détacher et comme dissolvant du caoutchouc et des corps gras, ainsi que dans la fabrication des vernis.

D'après Widerhald, elle fournit à un nouveau fractionnement :

- 48,6 p. 100 d'éther de pétrole distillant au-dessous de 100° ;
- 45,7 p. 100 d'huile d'une densité de 0,75 passant au-dessous de 200° ;
- 5,7 p. 100 d'huile d'une densité de 0,80 passant au-dessus de 200°.

Certains fabricants partagent l'essence ou naphte en deux portions : l'éther de pétrole éliminé avant 70°, d'une densité de 0,65 environ ; l'essence de pétrole, d'une densité de 0,702 à 0,740, inflammable à froid et passant de 75 à 120°.

2° Pétrole commercial, photogène, pétrole raffiné, kérosène. Densité égale à 0,79 à 82 ; il distille de 150 à 280°. Il doit être purifié par traitement sulfurique et lavage à l'eau et à la soude caustique. Cette opération se fait soit sur l'huile légère avant fractionnement, soit sur l'huile déjà fractionnée.

Les huiles lourdes purifiées à l'acide sulfurique concentré et à la soude sont fractionnées et donnent :

- 1° Une certaine proportion de photogène ;
- 2° De l'huile solaire, densité = 0,85 à 0,87, inflammable seulement au-dessus de 100°, pouvant encore servir à l'éclairage ;
- 3° De l'huile à graisser pour les machines ; densité 0,900 à 0,935 ;
- 4° De l'huile paraffinée susceptible de fournir de la paraffine solide par refroidissement.

L'huile paraffinée est purifiée par l'acide sulfurique et la soude et refroidie à une basse température ; la paraffine se sépare en écailles noires qu'on élimine par pression hydraulique ou par turbinage. Le liquide écoulé est employé comme huile à graisser. Les tourteaux de paraffine brute sont fondus avec quelques centièmes d'acide sulfurique concentré, pour carboniser des matières étrangères ; on lave ensuite à l'eau chaude ; on fond avec environ 6 p. 100 de photogène incolore ; après solidification, on exprime à nouveau, on décolore au noir animal,

en filtrant à travers une couche de noir dans un cylindre chauffé par une enveloppe de vapeur.

La nomenclature des produits extraits du pétrole varie d'un endroit à l'autre. En Amérique on les désigne comme il suit :

Rhigolène. . . . .	{	donnant 90 à 97 pour 100 de produits passant au-dessous de 38°. Densité = 0,60.
Gazoline . . . . .	{	donnant 80 à 90 pour 100 de produits passant vers 70°. Densité = 0,61 à 0,65.
Naphte . . . . .	{	donnant 80 à 90 pour 100 de produits passant vers 138°. Densité = 0,63 à 0,67.
Benzine. . . . .	{	donnant 60 à 70 pour 100 de produits passant vers 150°. Densité = 0,67 à 0,73.
Kérosène (photogène)	{	donnant 50 à 60 pour 100 de produits passant vers 205°. Densité = 0,68 à 0,72, et 40 à 50 pour 100 de produits passant vers 260°. Densité = 0,78 à 0,82.
Kérosène lourd (huile solaire). . . . .	{	donnant 40 à 50 pour 100 de produits passant vers 315°. Densité = 0,82 à 0,92.

Les parties non distillables au-dessous de 260° ne servent que comme matières lubrifiantes.

En déterminant sur un échantillon le poids de ce qui passe avant 150°, entre 150 et 280°, et le poids du résidu, on se rend compte approximativement des rendements d'un pétrole brut en produits utiles.

Une huile d'éclairage de bonne qualité ne doit s'enflammer au contact d'un corps en combustion qu'au-dessus de 35 à 40°. Une plus grande inflammabilité est due à une élimination incomplète de l'essence de pétrole; 10 p. 100 de cette essence suffisent pour abaisser de 20° le degré d'inflammabilité.

La distillation des pétroles se fait à la vapeur. Pour les produits à points d'ébullition élevés il est nécessaire de surchauffer plus ou moins cette vapeur.

## II. Carbures biatomiques ou éthyléniques, C<sup>n</sup>H<sup>2n</sup>.

*Constitution.* — Dans cette série de carbures, l'hydrogène absorbe 2*n* liens atomiques; il en reste 2*n*. Or deux de ces liens sont immédiatement disponibles pour fixer 1 molécule de chlore, de brome, d'hydrogène ou d'un hydracide. Les noyaux éthyléniques n'utilisent ainsi pour leur propre compte que 2*n* — 2 unités chimiques, leur con-

stitution est donc identique à celle des noyaux forméniques, mais les valeurs extra-nucléales, au lieu d'être entièrement saturées par l'hydrogène, n'en fixent que  $2n$  atomes. Il subsiste deux lacunes, que viennent combler les additions effectuables.

Beaucoup de chimistes admettent une saturation réciproque et intramoléculaire de ces deux unités disponibles; c'est là une hypothèse discutable, mais dont on peut aisément se passer, car elle ne répond d'une manière urgente à aucun fait connu.

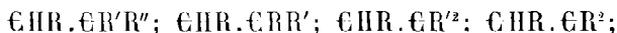
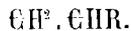
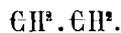
D'après ce qui précède, à chaque carbure  $C^n H^{2n+2}$  correspond au moins un carbure  $C^n H^{2n}$ , à noyau identiquement construit; mais on en conçoit plus d'un, les positions relatives des deux vides pouvant varier. Les cas théoriques d'isomérisie sont donc plus nombreux dans cette série que dans la précédente.

Cependant l'ensemble des faits connus conduit à faire dériver tous les carbures éthyléniques de l'éthylène, par des substitutions de résidus forméniques divers,  $C^n H^{2n+1}$ , analogues à celles qui ont servi à construire les carbures saturés aux dépens du méthane.

L'éthylène devient ainsi le terme fondamental et initial des carbures de cette série.

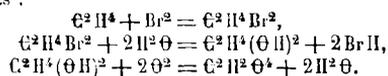
Les deux lacunes dans l'éthylène,  $C^2 H^4 = [C H^2 \cdot C H^2] - H^2$ , appartiennent à deux groupes distincts; la constitution de ce carbure est représentée par la formule  $C H^2 \cdot C H^2$ , et non par  $= C H \cdot C H^3$ .

Les carbures éthyléniques rentrent, par conséquent, dans l'une des formules-types suivantes, dans lesquelles R, R', R'', R''' représentent des résidus forméniques quelconques,  $C^n H^{2n+1}$ :



En d'autres termes, dans les carbures éthyléniques connus, les vides correspondent à deux groupes carbone *distincts et en relation directe l'un avec l'autre*.

1. Toutes les transformations de l'éthylène viennent à l'appui de cette thèse. Nous ne citerons que les suivantes :



La formation régulière de l'acide oxalique,  $C^2 H^2 O^4$  ou  $[C O^2 H \cdot C O^2 H]$ , par l'oxydation du glycol, ne s'explique qu'en donnant à ce dernier la structure  $C H^2 (O H) \cdot C H^2 (O H)$ , entraînant celle de l'éthylène  $C H^2 \cdot C H^2$ .

Ceci restreint les cas d'isomérisie dans des limites plus étroites que celles que nous avons posées d'abord et exclut le méthylène  $\text{C}\text{H}^2$ , conformément à l'expérience.

*Nomenclature.* — La valeur de  $n$  dans un carbure éthylénique,  $\text{C}^n\text{H}^{2n}$ , est rappelée, comme dans la série complète, par les prépositions *deut.*, *trit.*, *tétr.*, etc., que l'on fait suivre de la terminaison *ylène* : deutylène ou éthylène; tritylène ou propylène, tétrylène ou butylène; pentylène ou amyène; hexylène; heptylène.

Pour distinguer les isomères il faudrait user des mêmes artifices que dans la nomenclature des carbures saturés, en spécifiant, en outre, les positions des lacunes, si elles donnent lieu à des isomérisies <sup>1</sup>. On arriverait ainsi à un langage d'une complication inacceptable.

Une nomenclature partielle, répondant aux cas les plus usuels et les moins complexes, est fondée sur la dérivation à partir de l'éthylène. Voici les noms que prendraient les divers amyènes ou pentylènes  $\text{C}^5\text{H}^{10}$  :

- Propyléthylène . . . . .  $\text{C}\text{H}^2 \cdot \text{C}\text{H}(\text{C}\text{H}^2 \cdot \text{C}\text{H}^2 \cdot \text{C}\text{H}^2)$ ,
  - Isopropyléthylène. . . . .  $\text{C}\text{H}^2 \cdot \text{C}\text{H} \left( \text{C}\text{H} \begin{array}{l} \text{C}\text{H}^2 \\ \text{C}\text{H}^2 \end{array} \right)$ ,
  - Éthylméthyléthylène normal. .  $\text{C}\text{H}(\text{C}^3\text{H}^5) \cdot \text{C}\text{H}(\text{C}\text{H}^2)$ ,
  - Isoéthylméthyléthylène . . . .  $\text{C}\text{H}^2 \cdot \text{C}(\text{C}^3\text{H}^5)(\text{C}\text{H}^2)$ ,
  - Triméthyléthylène. . . . .  $\text{C}\text{H}(\text{C}\text{H}^2) \cdot \text{C}(\text{C}\text{H}^2)^2$ .
- L'hexylène  $\text{C}\text{H}^2 \cdot \text{C}\text{H}[\text{C}\text{H}(\text{C}\text{H}^2)(\text{C}^3\text{H}^5)]$  s'appellerait isobutyléthylène,  
 —  $\text{C}\text{H}^2 \cdot \text{C}(\text{C}^3\text{H}^5)^2$  représente l'isodiéthyléthylène,  
 —  $\text{C}\text{H}(\text{C}\text{H}^2) \cdot \text{C}(\text{C}\text{H}^2)(\text{C}^3\text{H}^5)$   
 — et  $\text{C}\text{H}(\text{C}^3\text{H}^5) \cdot \text{C}(\text{C}\text{H}^2)^2$  sont des diméthyléthyléthylènes.

*Etat naturel; modes de formation; synthèse.* — Les carbures éthyléniques sont des produits artificiels.

Nous avons déjà signalé plusieurs circonstances dans lesquelles il se forment, en même temps que les carbures forméniques :

Action de la chaleur sur les carbures saturés, les pétroles, les paraffines ;

Distillation sèche de matières organiques variées : résines, corps gras, sels à acides gras, boghead, houille ;

Distillation de diverses substances organiques en présence de alcalis ou des bases alcalino-terreuses.

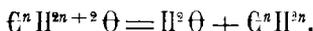
1. Le butane normal,  $\text{C}\text{H}^3 \cdot \text{C}\text{H}^2 \cdot \text{C}\text{H}^2 \cdot \text{C}\text{H}^3$ , engendre deux butylènes normaux :  
 $(\text{C}\text{H}^3 \cdot \text{C}\text{H}^2) \text{C}\text{H} \cdot \text{C}\text{H}^2$ ;  $(\text{C}\text{H}^2) \text{C}\text{H} \cdot \text{C}(\text{C}\text{H}^3)^2$ .

Le butane tertiaire,  $\text{C}\text{H}(\text{C}\text{H}^3)^3$ , ne peut fournir qu'un seul butylène



Les réactions les plus nettes qui permettent de préparer les carbures éthyléniques sont les suivantes :

1° Déshydratation des monalcools sous l'influence du chlorure de zinc anhydre, de l'acide sulfurique ou de l'acide borique : éthylène, amylène, butylène :



2° Action d'une solution alcoolique de potasse sur les iodures ou chlorures de radicaux alcooliques :



Connaissant la constitution de l'iodure alcoolique, on peut établir celle du carbure dérivé.

L'acide iodhydrique qu'enlève la potasse est formé aux dépens de l'hydrogène de celui des groupes carbone voisins du groupe iodé qui est le moins riche en hydrogène.

3° Action du sodium sur des dérivés bichlorés des carbures forméniques :



4° Action du potassium, du sodium, du zinc sur les iodures de radicaux alcooliques :



5° Réduction des dibromures  $C^n H^{2n} Br^2$  éthyléniques au moyen d'un mélange de cuivre et d'iodure de potassium en présence de l'eau :



*Propriétés physiques.* — Par leurs caractères physiques les carbures  $C^n H^{2n}$  se rapprochent beaucoup des dérivés du méthane. Ils sont, comme eux, gazeux ou liquides et plus ou moins volatils, suivant que la condensation du carbone est plus ou moins faible.

Pour une même valeur de  $n$  les différences de densité et de point d'ébullition entre le carbure saturé et le carbure incomplet ne sont pas très grandes.

Le tableau ci-dessous résume les propriétés physiques des carbures éthyléniques :

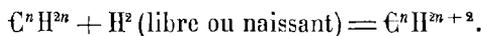
Noms.	Formule de constitution.	État ordin.	Point d'ébullition.	Densité liquide
Éthylène . . .	$C H^2 . C H^2$	Gaz	Condensable à $- 110^0$	»
Propylène. . .	$C H^2 . C H (C H^2)$	Gaz	Condensable sans pression. Encore liquide à $- 4^0$	»
Butylènes. . .	$\left\{ \begin{array}{l} C H^2 . C H (C^2 H^3) \\ C H^2 . C (C H^3)^2 \\ C H (C H^2) . C H (C H^3) \end{array} \right.$	Gaz	Condensable en un liquide bouillant à $- 5^0$	»
		»	— à $- 6^0$	»
		»	Condensable en un liquide bouillant à $+ 5^0$ ; cristal- lin par refroidissement.	»

Noms.	Formule de constitution.	État ordin.	Point d'ébullition.	Densité liquide.
Amylènes.	$C_5H^2 \cdot C_5H(C_5H^3 \cdot C_5H^2 \cdot C_5H^3)$	Liquide	?	?
	$C_5H^2 \cdot C_5H \left( C_5H \begin{matrix} < C_5H^3 \\ C_5H^3 \end{matrix} \right)$	Liquide	21 à 22°	?
	$C_5H(C_5H^3) \cdot C_5H(C_5H^2 \cdot C_5H^3)$	»	56°	?
	$C_5H^2 \cdot C_5H(C_5H^3)(C_5H^2H^5)$	»	31 à 32°	0,670 à 0°
	$C_5H(C_5H^3) \cdot C_5H(C_5H^3)^2$	»	36 à 38°	0,6807
	Amylène ordinaire.			
Hexylènes.	$C_6H^{12}$	»	67 à 72°	0,699
Heptylènes.	$C_7H^{14}$	»	95 à 96°	0,705
			83 à 84°	0,714
			78 à 80°	0,698
			81 à 83°	
Octylènes.	$C_8H^{16}$	»	122 à 125°	0,7217 à 17°
			126 à 128°	0,714 à 22°
Diamylène.	$C^{10}H^{20}$	»	150 à 153°	
Dihexylène.	$C^{12}H^{24}$	»	»	»
Triamylène.	$C^{15}H^{30}$	»	»	»

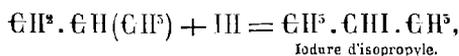
*Propriétés chimiques. — Réactions d'addition.* — Ils s'unissent directement et à froid au chlore, au brome et à l'iode. Avec ce dernier élément la fixation est plus difficile et peut exiger le concours de la lumière. Avec le chlore et le brome, la combinaison s'effectue souvent avec dégagement de chaleur. Le brome est généralement employé pour fixer les carbures éthyléniques et les séparer des carbures saturés, formés en même temps dans une réaction. Les dibromures ainsi obtenus peuvent servir à régénérer le carbure libre, lorsqu'on les soumet à la double influence du cuivre et de l'iodure de potassium, en présence de l'eau (Berthelot).

Les carbures éthyléniques se complètent en fixant de l'hydrogène lorsqu'on les chauffe à 280° avec de l'acide iodhydrique concentré. L'éthylène chauffé au rouge sombre dans une cloche courbe absorbe son volume d'hydrogène et se change en éthane ; les homologues de l'éthylène se comportent de même, mais ce phénomène se complique alors de réactions secondaires qui en masquent la netteté.

On a en général

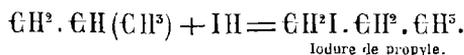


Les carbures éthyléniques se combinent également à 1 molécule d'un hydracide pour constituer des chlorures, bromures, iodures de résidus forméniques monovalents. L'élément halogène se porte généralement sur le groupe carbone incomplet le moins riche en hydrogène. Ainsi le propylène engendre le chlorure ou l'iodure isopropyliques. On a



Iodure d'isopropyle.

et non



Iodure de propyle.

L'addition d'un hydracide est plus ou moins facile, suivant la constitution du carbure. Pour certains, elle s'effectue à la température ordinaire et avec des solutions aqueuses concentrées de l'hydracide; pour d'autres, il est nécessaire de chauffer et de maintenir les corps très longtemps en contact. Les divers amylènes nous fournissent un exemple frappant de ces différences d'action.

Le propyléthylène n'est pas attaqué à froid par une solution aqueuse et saturée d'acide chlorhydrique.

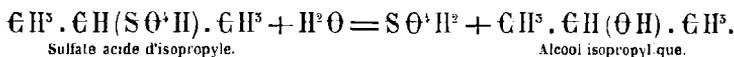
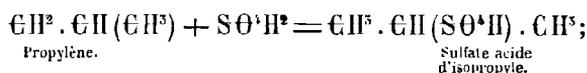
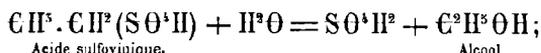
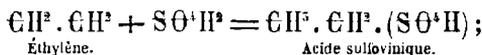
L'isopropyléthylène n'est pas attaqué à la température ordinaire par l'acide chlorhydrique ni par l'acide iodhydrique à  $-15^{\circ}$ . Abandonné longtemps avec ce dernier, il finit par former un iodure.

Le méthyléthyléthylène normal ne s'unit pas à froid à l'acide chlorhydrique aqueux; chauffé en vase clos avec une solution concentrée d'acide iodhydrique, il forme un iodure alcoolique.

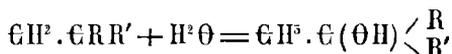
L'isométhyléthyléthylène réagit à froid sur les hydracides; il en est de même du triméthyléthylène.

En général, ce sont les carbures à chaîne continue qui résistent le mieux.

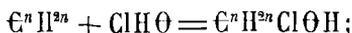
L'acide sulfurique monohydraté, plus ou moins concentré, réagit également sur les carbures éthyléniques, en donnant des produits d'addition. Ceux-ci se comportent comme les sulfates acides des alcools correspondants et régénèrent ces alcools par un traitement à l'eau bouillante :



Ici encore le groupe résidu  $\text{S}^{\text{O}^2}\text{H}$  se fixe au carbone le moins riche en hydrogène, et la réaction est plus facile avec les carbures à chaînes bifurquées, contenant le groupe incomplet  $\text{C}$ , qu'avec ceux à chaînes continues; ainsi l'amylène ordinaire est absorbé par l'acide sulfurique étendu d'un demi-volume d'eau; il en est de même de l'isométhyléthyléthylène. Les carbures éthyléniques du type  $\text{C}^{\text{H}^2} \cdot \text{C}^{\text{H}}\text{R}'\text{R}'$  ou  $\text{C}^{\text{H}}\text{R} \cdot \text{C}^{\text{H}}\text{R}'\text{R}''$  peuvent même, dans certaines conditions, s'unir directement à l'eau, en donnant des alcools tertiaires :



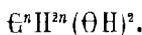
On a également réalisé des combinaisons directes et par addition des principaux carbures éthyléniques avec l'acide hypochloreux hydraté et avec l'acétate de chlore. On agite l'acide hypochloreux en solution aqueuse et froide avec le carbure gazeux ou liquide  $C^nH^{2n}$ ; la combinaison s'effectue peu à peu et donne le premier éther chlorhydrique de l'alcool diatomique correspondant  $C^nH^{2n}(\Theta H)^2$ ,



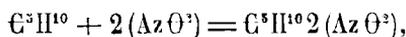
ou bien on met, petit à petit, le carbure en contact avec une solution d'acétate de chlore dans l'acide acétique monohydraté, en refroidissant; il se forme



c'est-à-dire l'acétochlorhydrine du glycol

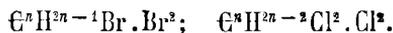


Certains carbures éthyléniques de constitution spéciale, l'amylène par exemple, peuvent s'unir directement à l'acide hypoazotique,



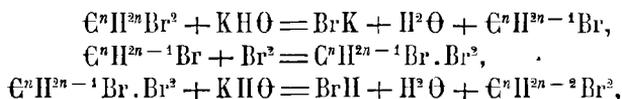
à l'iodeure de cyanogène, au chlorure d'antimoine.

*Addition et substitution.* — Tout en se fixant par addition au carbure éthylénique, le chlore et le brome peuvent pousser leur action plus loin et fournir des dérivés substitués des composés  $C^nH^{2n}Br^2$  ou  $C^nH^{2n}Cl^2$ , tels que



Dans la préparation des bromures d'éthylène, de propylène, d'amylène par l'union directe, à froid, du brome avec le carbure, il est impossible d'éviter la formation de produits plus riches en brome que le dibromure, qui cependant représente le terme principal de la réaction. La séparation de ces produits secondaires s'effectue par distillations fractionnées, à la pression ordinaire ou à une pression réduite.

On obtient les dérivés substitués par l'action d'une solution alcoolique de potasse sur les dibromures ou les dichlorures :



et ainsi de suite.

*Oxydation.* — Les phénomènes varient avec la nature de l'oxydant et les conditions de l'expérience.

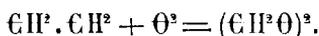
L'oxygène libre n'agit qu'à température élevée, en provoquant une combustion plus ou moins complète dont les termes sont l'eau, l'acide

carbonique, l'oxyde de carbone et l'hydrogène. L'acétylène apparaît également comme produit d'une combustion incomplète.

Généralement pour une même valeur de  $n$  les carbures  $C^nH^{2n}$  donnent une flamme plus éclairante que les carbures plus riches en hydrogène  $C^nH^{2n+2}$ .

Le pouvoir éclairant augmente avec l'état de condensation du carbone.

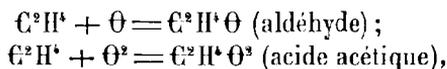
En dirigeant de l'éthylène en grand excès, mélangé à de l'oxygène, à travers un tube chauffé au rouge sombre, on constate la formation d'aldéhyde formique :



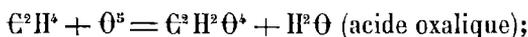
Par l'action de l'effluve sur un mélange d'oxygène et d'un carbure éthylénique gazeux en grand excès, il se forme également des produits aldéhydiques.

Les oxydants agissant à froid ou à une température relativement basse, tels que les solutions d'acide chromique pur ou de permanganate de potasse (neutre, acide ou alcalin), conduisent à d'autres résultats :

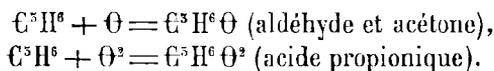
L'acide chromique en solution concentrée convertit à 120° l'éthylène en aldéhyde et en acide acétique :



Une solution de permanganate de potasse donne avec le même carbure de l'acide oxalique :



Le propylène, oxydé par l'acide chromique, se change en aldéhyde propionique, acide propionique et en acétone :



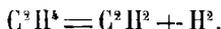
Avec le permanganate de potasse on forme de l'acide malonique :



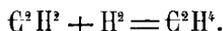
Le butylène et l'amylène donnent lieu à des réactions parallèles (Berthelot).

*Action de la chaleur.* — M. Berthelot a particulièrement étudié l'action de la chaleur sur l'éthylène; elle peut servir de type aux réactions multiples auxquelles se prêtent ces carbures.

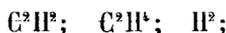
Sous l'influence d'une température rouge, l'éthylène tend à ce dédoubler en acétylène et en hydrogène :



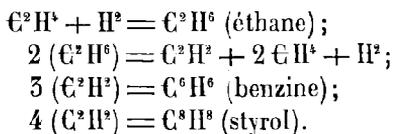
Mais cette réaction est limitée, parce que dans les mêmes conditions l'acétylène et l'hydrogène se prêtent à un phénomène inverse qui engendre de l'éthylène :



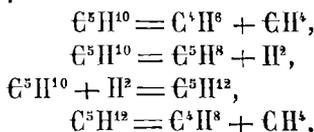
On a donc tout d'abord un système contenant



surviennent alors forcément d'autres phénomènes secondaires :



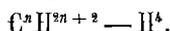
L'action de la chaleur sur les carbures éthyliques plus condensés n'a pas encore été spécialement observée, mais on peut prévoir qu'elle donnerait lieu à des phénomènes du même ordre, savoir : hydrogénation et formation de carbures acétyliques, qui à leur tour se polymérisent ou se décomposent en charbon et hydrogène. Dès le moment que le mélange gazeux contient de l'hydrogène libre, on prévoit la formation synthétique de carbures saturés, qui subiront à leur tour des décompositions pyrogénées dont le sens a été indiqué plus haut. (voir Carbures forméniques, action de la chaleur). Ainsi l'amylène pourrait fournir les réactions suivantes :



### III. Carbures tétratômiques ou acétyliques, $C^nH^{2n-2}$ .

*Modes de formation; constitution.* — Les carbures de cette série sont tous des produits artificiels.

Leur aptitude à fixer quatre unités chimiques, pour retourner au type  $C^nR^{2n+2}$  ( $R=H$  ou  $Cl$  ou  $Br$  ou  $I$ ), permet de les envisager comme des carbures forméniques incomplets

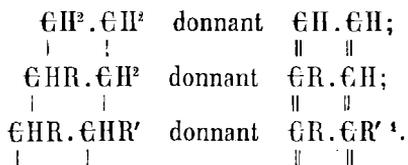


Il importe peu de savoir si les unités chimiques des groupes carbone restées ainsi disponibles seaturent réciproquement ou non.

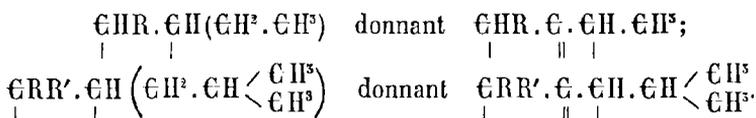
Théoriquement, chaque carbure forménique peut engendrer plusieurs isomères tétratômiques, déterminés par les positions relatives des vides. Il paraît établi, cependant, par les réactions génératrices, que les groupes carbone devenus incomplets sont toujours associés deux à deux.

En d'autres termes, un carbure tétratomique contient une double fonction éthylénique et dérive d'un carbure éthylénique par perte de  $H^2$ . La répétition de la fonction s'effectue de plusieurs manières, ce qui conduit à trois genres de constitution :

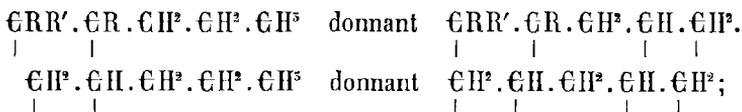
1° La soustraction des atomes d'hydrogène porte à la fois sur les deux groupes carbone voisins, qui ont déjà servi à convertir le carbure complet initial en carbure biatomique. Ces deux groupes doivent donc encore renfermer chacun au moins 1 atome d'hydrogène, et le carbure biatomique est de la forme :



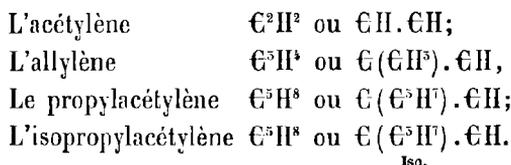
2° L'élimination de l'hydrogène ( $H^2$ ) porte à la fois sur l'un des groupes incomplets, éthyléniques, et sur un groupe carbone voisin, non incomplet :



3° Les 2 atomes d'hydrogène sont enlevés au carbure éthylénique initial dans deux groupes carbone voisins, mais étrangers tous deux aux groupes déjà incomplets :



On connaît des représentants des deux premiers types du premier genre de constitution. Ce sont :

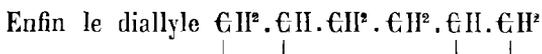
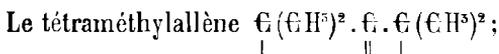
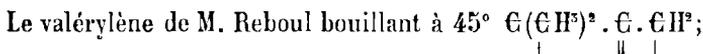
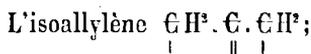


Ces carbures jouissent tous, comme l'acétylène dont ils représentent des dérivés monosubstitués, de la propriété de précipiter les solutions

1. R et R' peuvent être égaux et représentent des résidus forméniques  $C^nH^{2n+1}$ ; les traits verticaux indiquent la position des lacunes.

ammoniacales de chlorure cuivreux ou de nitrate d'argent; il en est de même de l'acétylène monobromé,  $\text{CBr} \cdot \text{CH}$ . Quant au type acétylène bisubstitué  $\text{CR} \cdot \text{CR}'$ , on n'en connaît pas d'exemple certain, et l'on ne peut savoir si les carbures qui s'y rapporteraient précipiteraient ou non par les solutions ammoniacales, cuivreuses ou argentiques.

Nous pouvons classer dans le second genre de constitution :



nous offre un exemple du troisième genre.

Quant au crotonylène  $\text{C}^4\text{H}^6$ , à l'hexoylène  $\text{C}^6\text{H}^{10}$  et à l'heptylidène  $\text{C}^7\text{H}^{12}$  isomères du diallyle et du tétraméthylallène, leur constitution est moins connue, de même que celle d'autres carbures tétratômiques plus élevés.

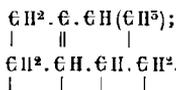
Les carbures du second et du troisième genre ne forment pas de combinaisons métalliques<sup>1</sup>.

Avant d'aller plus loin dans la discussion relative à la structure des carbures tétratômiques, nous devons indiquer les circonstances générales de leur synthèse; elles sont importantes comme argument.

Les carbures tétratômiques les plus simples, l'acétylène, le crotonylène et probablement le valérylène, se rencontrent parmi les produits de la décomposition pyrogénée de beaucoup de matières organiques (voir *Acétylène*, t. II, p. 149).

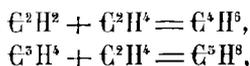
On trouve le crotonylène, le valérylène, ainsi que des carbures tétratômiques plus élevés, parmi les produits de la décomposition des pétroles d'Amérique ou du Caucase au rouge sombre. L'acétylène et l'allylène font défaut; mais, comme l'acétylène et probablement aussi l'allylène s'unissent à l'éthylène, dans les mêmes conditions de température,

1. Le crotonylène, qui est dans ce cas, ne peut pas être envisagé comme de l'éthylacétylène,  $\text{C}(\text{C}^2\text{H}^2) \cdot \text{C} \cdot \text{H}$ , ni comme du diméthylacétylène,  $\begin{array}{c} \text{C}(\text{C}^2\text{H}^2) \cdot \text{C}(\text{C}^2\text{H}^2) \\ \parallel \quad \parallel \end{array}$ ; restent les deux formules suivantes :



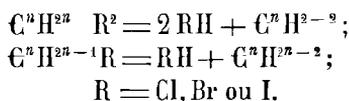
Il est probable que ces divers crotonylènes existent; mais dans l'état actuel on ne peut décider auquel se rattache le produit connu, et si lui-même est toujours identique et ne varie pas avec les conditions de sa formation.

pour donner du crotonylène et du valérylène :



l'absence de ces deux gaz dans la réaction précédente s'explique facilement.

La réaction synthétique, vraiment générale, des carbures tétratômiques est fondée sur l'élimination de 2 molécules d'hydracide dans un dérivé bihalogéné d'un carbure forménique, ou sur l'élimination de 1 molécule d'hydracide dans un dérivé monohalogéné d'un carbure éthylénique :

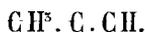


La première réaction comprend la seconde, puisque l'on a d'abord



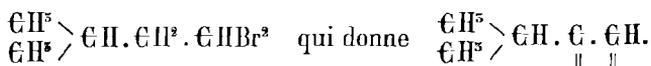
Trois cas sont à prévoir ; ils répondent aux trois genres de constitution signalés plus haut. Prenons le brome comme exemple et comme représentant des éléments halogènes :

1° Les 2 atomes de brome du dérivé bibromé forménique  $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{Br}^2$  appartiennent à deux groupes voisins, comme dans  $\text{C}^n\text{H}^5 \cdot \text{C}^n\text{H}^5 \cdot \text{C}^n\text{H}^5 \cdot \text{C}^n\text{H}^5 \cdot \text{C}^n\text{H}^5$ . On obtient dans ce cas un carbure tétratômique du premier genre, qui, pour l'exemple choisi, serait

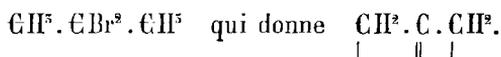


2° Les 2 atomes de brome appartiennent au même groupe.

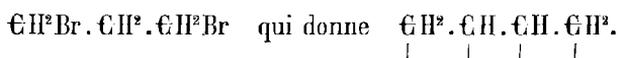
Le groupe bibromé est terminal, comme dans



Le groupe bibromé est moyen, comme dans



3° Les 2 atomes de brome appartiennent à deux groupes distincts et séparés par d'autres groupes, comme dans



L'élimination de l'acide bromhydrique s'effectue le mieux au moyen d'une solution alcoolique de potasse ou d'éthylate de soude.

D'après les observations de M. Eltekoff, elle ne suit pas les lois éta-

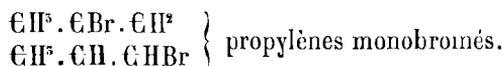
blies par M. Saytzeff, et relatives à la décomposition des dérivés monobromés des carbures forméniques,  $C^nH^{2n+1}Br$ .

Pour ces derniers, l'hydrogène de l'acide bromhydrique enlevé par l'alcali est toujours emprunté à celui des groupes carbone voisins du groupe bromé, qui est le moins hydrogéné :

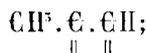
$CH^3 \cdot CH^2 \cdot CHBr \cdot CH^3$  donne  $BrH + CH^3 \cdot CH \cdot CH \cdot CH^3$  et non  $CH^3 \cdot CH^2 \cdot CH \cdot CH^3$ .

Avec les bibromures éthyléniques, l'hydrogène de la première molécule d'acide bromhydrique mise en liberté est pris au groupe contenant le second atome de brome, même si la quantité d'hydrogène y est plus forte que dans un autre groupe voisin non bromé.

Ainsi, avec le bibromure de propylène,  $CH^2 \cdot CHBr \cdot CH^2Br$ , on obtient simultanément les deux isomères :



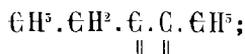
Si les deux groupes carbone liés au brome contiennent chacun de l'hydrogène, l'expulsion du second atome de brome se fait également aux dépens de l'hydrogène de l'un des groupes bromés. Les propylènes monobromés précédents se convertissent ainsi en un seul et même carbure tétratomique, l'allylène,



le bromure de pentylène,



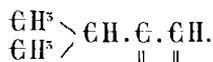
se change en valérylène,



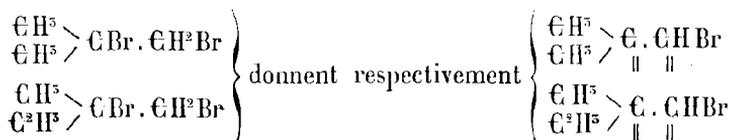
de même,



donne

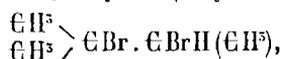


Lorsqu'un seul des groupes carbone bromés est hydrogéné, le second atome de brome ne s'élimine pas :

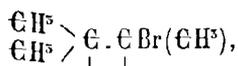


ou bien ce second atome de brome entraîne avec lui l'hydrogène d'un groupe voisin, non bromé.

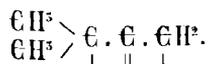
Le dibromure de triméthyléthylène (amylène commercial),



fournit d'abord



qu'une action plus avancée convertit en



Enfin les dibromures  $\text{C}^{\text{a}} \text{H}^{2\text{a}} \text{Br}^2$  dans lesquels les groupes carbone bromés sont tous deux exempts d'hydrogène suivent probablement dans leurs décompositions les lois de Saytzeff.

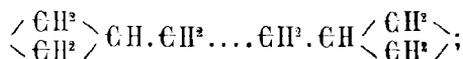
Les 2 atomes de brome peuvent être liés au même carbone; dans ce cas c'est toujours à deux groupes voisins ou à un seul groupe voisin, s'il est unique, qu'ils empruntent leur hydrogène, en donnant des carbures tétratômiques du 2<sup>e</sup> ou du 1<sup>er</sup> genre.

Avec les dibromures répondant au troisième cas, où les 2 atomes de brome appartiennent à deux groupes séparés l'un de l'autre, la débromuration s'effectue d'après les lois de Saytzeff et l'on obtient des carbures tétratômiques de 3<sup>e</sup> genre.

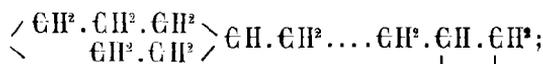
Le diallyle s'obtient exceptionnellement par la réaction génératrice des carbures forméniques, — action du sodium sur un iodure alcoolique. — Le résidu de l'alcool allylique,  $\text{C}^3 \text{H}^5$ , étant triatomique, son iodure  $\text{C}^3 \text{H}^5 \text{I}$  en perdant I donne naissance à un carbure tétratômique par la soudure de deux résidus  $\text{C}^3 \text{H}^5$ .

Brühl<sup>1</sup> a cherché à préciser la constitution des carbures tétratômiques en s'appuyant sur des considérations d'ordre physique. Il partage ces carbures en trois catégories :

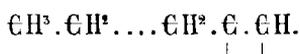
1<sup>o</sup> Carbures à deux cycles fermés, tels que



2<sup>o</sup> Carbures à un cycle fermé et à deux lacunes, tels que



3<sup>o</sup> Carbures à quatre lacunes, sans cycle fermé, tels que



En appelant  $R_e$  la réfraction moléculaire donnée par l'expérience et

1. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*; 1879, p. 2147.

$R_e$  celle calculée en prenant la somme des réfractions atomiques des éléments <sup>1</sup>, on aurait dans le 1<sup>er</sup> cas

$$R_e = R_c;$$

dans le 2<sup>e</sup> cas

$$R_e = R_c + 2;$$

dans le 3<sup>e</sup> cas

$$R_e = R_c + 4.$$

*Propriétés physiques.* — Nous n'avons rien de bien particulier à dire touchant les propriétés physiques des carbures tétratomiques. Leur odeur souvent alliée est plus prononcée que celle des carbures complets et biatomiques :

L'acétylène et l'allylène sont des gaz liquéfiables;

Le crotonylène  $C^3H^6$  est liquide et bout de 20 à 25°;

Le valérylène,  $(CH^3)_2CH.CH^2$  est liquide et bout à 45°;

1. L'isomérisie n'ayant généralement pas d'influence sur la réfraction, on peut admettre que la réfraction moléculaire est égale à la somme des réfractions atomiques. En s'appuyant sur de nombreuses déterminations des indices de réfraction de corps composés, on calcule les réfractions atomiques pour le carbone, l'hydrogène et l'oxygène :

$$C = 4,86; \quad H = 1,29; \quad O = 2,90.$$

Pour un composé de formule  $C^xH^yO^z$  on aura

$$R_e = x.4,86 + y.1,29 + z.2,90.$$

Cette règle offre cependant des exceptions; en les discutant, on constate que pour les composés organiques à deux lacunes, on a

$$R_e = R_c + 2.$$

Pour les composés à quatre lacunes, on a

$$R_e = R_c + 4.$$

En général, pour un composé contenant 2 p lacunes, on a

$$R_e = R_c + 2p.$$

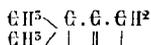
A étant l'indice de réfraction à 20° calculé pour un rayon de longueur d'onde infiniment grande, d la densité mesurée à 4 décimales près, à 20°, et ramenée à l'eau à 4°, enfin réduite au vide, on trouve

$$\frac{A - 1}{d} \text{ constante.}$$

P étant le poids moléculaire

$$R_e = P. \frac{A - 1}{d}.$$

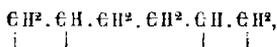
D'après des règles précédentes, le valérylène de M. Rebol bouillant à 45° serait



car il donne

$$R_e = R_c + 4;$$

le diallyle serait



car il donne aussi

$$R_e = R_c + 4.$$

Le propylacétylène ( $C^3H^7$ )  $C \cdot CH$  est liquide et bout à  $50^\circ$ ;

L'isopropylacétylène ( $C^3H^7$ )  $C \cdot CH$  est liquide et bout de  $35$  à  $36^\circ$ ;

Le diallyle  $C^2H^5 \cdot C^2H^5$  est liquide et bout à  $59^\circ$ ;

Son isomère, l'hexoylène  $C^6H^{10}$ , est liquide et bout de  $76$  à  $80^\circ$ ;

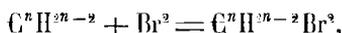
Le tétraméthylallène est liquide et bout à  $70^\circ$ ;

Son isomère, l'heptylidène  $C^7H^{12}$ , est liquide et bout de  $106$  à  $108^\circ$ .

On voit que dans cette série, comme dans les autres, l'isomérisie exerce une influence marquée sur les points d'ébullition.

Les carbures tétratomiques gazeux sont plus solubles dans l'eau que leurs correspondants éthyléniques.

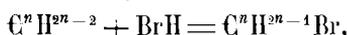
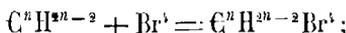
*Propriétés chimiques.* — Leur aptitude à s'unir directement aux éléments halogènes et aux hydracides a déjà été signalée. La combinaison s'effectue souvent en deux phases. Au lieu de fournir en une fois le type complet, la réaction s'arrête à mi-chemin, en engendrant le type éthylénique. On a



puis



ou en une fois



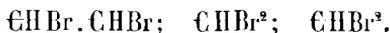
puis



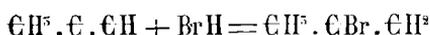
ou en une fois



L'acétylène donne un bichlorure, un tétrachlorure, un dibromure, un tétrabromure :



L'allylène fournit également un dibromure, un tétrabromure et un biiodure; avec l'acide chlorhydrique ou l'acide bromhydrique on a



et



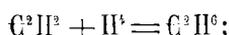
L'acide iodhydrique fournit le composé  $C_3H^5 \cdot CI \cdot CH^2$ .

Le crotonylène se change en tétrabromure  $C^4H^6Br^4$ ; le valérylène se change en dibromure et en tétrabromure.

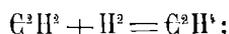
Lors de l'addition d'une molécule d'hydracide,  $\text{BrH}$  par exemple, le brome et l'hydrogène se fixent toujours sur deux groupes carbone voisins, le brome prenant position dans le groupe le moins hydrogéné.

Dans certaines conditions, l'hydrogène se fixe également aux carbures tétratômiques et les complète :

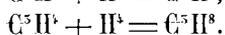
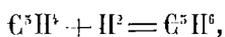
L'acétylène absorbe l'hydrogène en présence du noir de platine et se change en éthane :



en chauffant au rouge sombre un mélange d'hydrogène et d'acétylène, on obtient de l'éthylène :



l'hydrogène naissant convertit l'allylène en propylène et en propane :



L'hydrogénation par l'hydrogène naissant s'effectue au moyen de l'acide iodhydrique.

Le rôle de corps incomplets explique la facilité avec laquelle les carbures tétratômiques se polymérisent, sous l'influence de la chaleur ou des acides, notamment de l'acide sulfurique :

L'acétylène chauffé au rouge sombre a donné à M. Berthelot

la benzine ou triacétylène  $\text{C}^6\text{H}^6$  ;

le styrol ou tétracétylène  $\text{C}^8\text{H}^8$ .

Le métastyrol qui prend naissance par polymérisation du styrol constitue l'octacétylène  $\text{C}^{16}\text{H}^{16}$ .

La même réaction pyrogénée fournit probablement aussi le diacétylène  $\text{C}^4\text{H}^4$ .

L'isoprène ou valérylène  $\text{C}^5\text{H}^8$ , formé par la distillation sèche du caoutchouc, étant chauffé pendant quelques heures vers  $250^\circ$ , se change en terpilène  $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$  ; le valérylène dérivé du bromure d'anylène commercial, triméthyléthylène, se convertit dans les mêmes conditions en un carbure  $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$ , bouillant entre  $170$  et  $190^\circ$  et isomère avec l'essence de térébenthine.

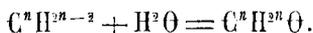
Les carbures tétratômiques obtenus par la décomposition au rouge sombre des pétroles de Russie (Caucase),  $\text{C}^4\text{H}^6$ ,  $\text{C}^5\text{H}^8$ ,  $\text{C}^6\text{H}^{10}$ , etc., se polymérisent également sous l'influence d'une température de  $150$  à  $200^\circ$  et se transforment en carbures bi ou polycondensés. Cette méthode permet de les séparer des carbures diatomiques qui les accompagnent et qui ne changent pas de point d'ébullition, puisqu'ils ne se modifient pas.

Le contact de l'acide sulfurique plus ou moins concentré provoque également la polymérisation dans beaucoup de cas. Celle-ci est généra-

lement plus profonde que par la chaleur seule. Le crotonylène et le valérylène se changent en tricrotonylène  $\bar{3}$  ( $C^3H^6$ ) et en trivalérylène  $\bar{3}$  ( $C^3H^9$ ); en même temps il se forme des hydrates de dicrotonylène et de divalérylène  $C^3H^{11}O$  et  $C^{10}H^{18}O$ . Avec les carbures tétratômiques dérivés des pétroles, on obtient, sous l'influence de l'acide sulfurique, des hydrates polycondensés et résineux.

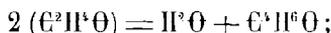
Le chlorure de zinc se comporte comme l'acide sulfurique. On a vu que l'acide sulfurique peut se combiner avec les carbures biatomiques, plus ou moins facilement, en donnant des acides sulfoconjugués que l'eau bouillante dédouble en acide sulfurique hydraté et en alcools primaires, secondaires ou tertiaires, suivant la constitution du carbure. Une pareille réaction a été tentée avec les carbures tétratômiques, dans l'espoir d'obtenir ainsi des alcools incomplets  $C^nH^{2n}O$ .

La facilité avec laquelle beaucoup de ces carbures se polymérisent dès qu'ils sont mis en contact avec l'acide sulfurique, rend difficile la réussite de ce genre d'expériences. Si on évite la condensation moléculaire, l'hydratation a lieu d'après l'équation

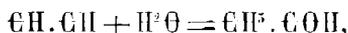


Cependant ce n'est pas un alcool incomplet qui se forme, mais un acétone ou un aldéhyde.

Le produit résultant de l'absorption de l'acétylène par l'acide sulfurique étant bouilli avec de l'eau, il distille comme produit unique de l'aldéhyde crotonique. On sait que ce corps prend naissance par l'action à chaud de l'acide sulfurique étendu sur l'aldéhyde ordinaire  $C^2H^4O$  :

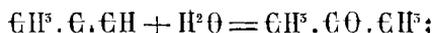


on peut donc admettre que l'aldéhyde crotonique formé aux dépens de l'acétylène est le résultat d'une condensation de l'aldéhyde acétique produit tout d'abord :



les éléments de l'eau se portant séparément sur deux groupes incomplets distincts.

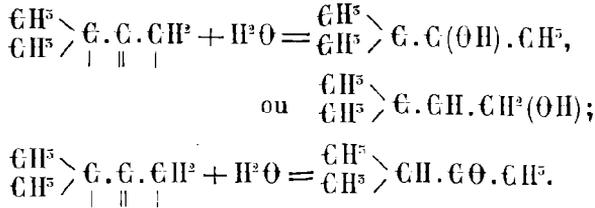
Dans les mêmes circonstances, l'allylène donne de l'acétone, sans mélange de son isomère l'aldéhyde propionique :



l'oxygène se porte donc uniquement sur le groupe carbone le moins riche en hydrogène.

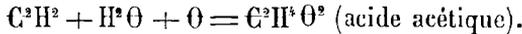
D'après Lagermark et Eltekoff, le valérylène de M. Reboul (45°) pourrait fournir un composé  $C^5H^{10}O$ , jouissant des caractères alcooliques

lorsqu'on le soumet à l'action de l'acide sulfurique. Si, en effet, ce carbure est constitué d'après la formule  $\begin{array}{c} \text{C}^{\text{H}^5} \\ \text{C}^{\text{H}^5} \end{array} > \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{C}^{\text{H}^5}$ , l'hydrogène et l'oxygène ne peuvent se partager entre deux groupes voisins; les seules réactions effectuelles sont :

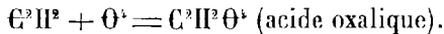


C'est le premier ou le second cas qui semblent se vérifier.

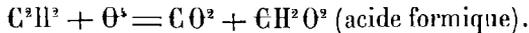
*Oxydation.* — L'oxygène libre s'unit lentement à l'acétylène, en présence d'une solution alcaline caustique; les éléments de l'eau interviennent en même temps. On a



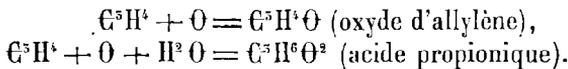
Le permanganate de potasse rendu fortement alcalin convertit l'acétylène en acide oxalique :



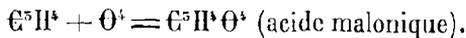
L'acétylène oxydé par une solution étendue d'acide chromique pur fournit de l'acide acétique; si l'oxydant est trop concentré, il se forme de l'acide carbonique et de l'acide formique :



D'après M. Berthelot, l'acide chromique en solution étendue convertit l'allylène en oxyde d'allylène, puis en acide propionique :



Le permanganate de potasse en solution alcaline transforme l'allylène en acide malonique :



## CHAPITRE II

### CARBURES ARBORESCENTS — DÉRIVÉS PAR SUBSTITUTION

---

#### Substitution des éléments halogènes dans les carbures forméniques.

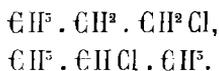
Nous réunissons sous ce nom tous les composés du type  $C^nH^{2n+2}$  dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par leur équivalent en chlore, en brome ou en iode.

Ils se divisent naturellement en dérivés chlorés, bromés et iodés.

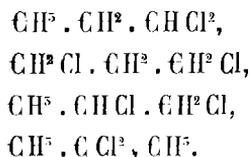
Chacun de ces groupes se partage à son tour en dérivés monosubstitués, dérivés bisubstitués, dérivés trisubstitués, etc.

L'isomérisie théorique est très riche et le nombre des cas prévus croît rapidement, non-seulement avec la valeur de  $n$ , mais aussi avec le nombre des unités halogènes. En effet, les propriétés d'un corps de cet ordre dépendront de la constitution du carbure générateur et des positions relatives des éléments substitués à l'hydrogène.

Le propane  $C_3H_8$  peut fournir deux dérivés monochlorés :



Les cas possibles pour le propane bichloré sont :



Ces corps sont généralement neutres, insolubles dans l'eau, d'une odeur éthérée spéciale, rappelant le chloroforme; liquides ou solides et cristallisables; plus ou moins volatils, suivant la condensation du carbure, le degré de substitution et la nature de l'élément halogène.

Les produits monosubstitués d'un même carbure sont plus volatils que les dérivés bisubstitués et ceux-ci plus que les trisubstitués, etc. Les produits chlorés sont plus volatils que leurs correspondants bromés et ceux-ci plus que les dérivés iodés.

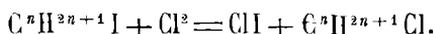
Des relations assez nettes peuvent être établies à ce point de vue; nous les retrouverons plus loin.

#### Dérivés monosubstitués.

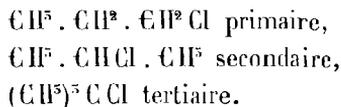
Ils se rattachent aussi bien aux monalcools, dont ils représentent les éthers halogènes, qu'aux carbures forméniques.

On peut, en effet, les préparer : 1° par l'action d'un hydracide sur un alcool monatomique, ou par double décomposition entre un éther à oxacide et un chlorure, un bromure, un iodure métallique; 2° par celle du chlore ou du brome sur le carbure  $C^nH^{2n+2}$ ; 3° par l'union d'un carbure éthylénique et d'un hydracide<sup>1</sup>.

Les dérivés bromés et iodés prennent naissance par double décomposition entre les dérivés monochlorés et un bromure ou un iodure métallique. Réciproquement, les dérivés iodés traités par le chlore se changent en dérivés chlorés :



Ils sont primaires, secondaires ou tertiaires, au même titre que les alcools qu'ils engendrent par double décomposition :



La marche suivie dans la préparation n'est pas indifférente et donne lieu à la synthèse d'isomères. La structure du dérivé obtenu au moyen de l'alcool, par double décomposition, est celle de l'alcool lui-même. Par chloruration du carbure forménique on obtient un dérivé primaire ou un mélange de dérivés primaires ou secondaires; l'emploi du chlorure d'iode donne lieu de préférence à la production des dérivés primaires. Par addition d'un hydracide à un carbure éthylénique, ce sont les dérivés secondaires ou tertiaires qui se forment, l'élément halogène se fixant toujours au carbone qui est le moins hydrogéné.

Quelques-uns des dérivés iodés monosubstitués des carbures forméniques ont été obtenus par l'action de l'acide iodhydrique sur les alcools polyatomiques.

1. Voir action du chlore et du brome sur les carbures forméniques, éthérification des alcools par les hydracides.

La glycérine donne l'iodure de propyle secondaire, l'érythrite fournit un iodure de butyle, la mannite un iodure d'hexyle.

Les dérivés iodés ne peuvent être préparés par l'action de l'élément halogène sur le carbure; on les forme toujours par celle de l'acide iodhydrique ou de l'iodure sur un alcool, par double décomposition entre un éther et un iodure métallique ou par addition d'acide iodhydrique à un carbure éthylénique.

On désigne le plus souvent les dérivés monosubstitués par les mots chlorure, bromure, iodure, que l'on fait suivre du nom du radical alcoolique, en indiquant si la fonction est primaire, secondaire ou tertiaire. Une nomenclature plus générale consiste à nommer le carbure générateur, en terminant par monochloré, monobromé, et en indiquant la nature de la fonction. On dit aussi éthers chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, en faisant précéder chacun de ces mots du nom de l'alcool moins la terminaison : *éther éthylchlorhydrique*, *chlorure d'éthyle*, *éthane monochloré*, sont synonymes.

## POINTS D'ÉBULLITION DES DÉRIVÉS MONOSUBSTITUÉS.

*Dérivés primaires de C<sup>n</sup>H<sup>2n+2</sup>.*

	Chlorés.	Bromés.	Iodés.
$n = 1$ . . . . .	— 22°	+ 15°	+ 44°
$n = 2$ . . . . .	+ 42°	58° <sub>8</sub>	72°
$n = 3$ . . . . .	+ 46°	74°	102°
$n = 4$ { normal . . . . .	77° <sub>6</sub>	400° <sub>4</sub>	429° <sub>6</sub>
{ iso . . . . .	69°	92°	121°
$n = 5$ { normal . . . . .	103° <sub>6</sub>	428° <sub>7</sub>	455° <sub>4</sub>
{ iso . . . . .	102°	419°	447°
$n = 6$ . . . . .	»	»	479° <sub>5</sub>
$n = 7$ . . . . .	»	»	»
$n = 8$ . . . . .	180°	198-200°	220-222°

*Dérivés secondaires de C<sup>n</sup>H<sup>2n+2</sup>.*

	Chlorés.	Bromés.	Iodés.
$n = 3$ . . . . .	56-58°	60-65°	85°
$n = 4$ . . . . .	»	»	117-118°
$n = 5$ . . . . .	»	»	146°
$n = 6$ . . . . .	125-126°	»	167°
$n = 8$ . . . . .	175°	»	»

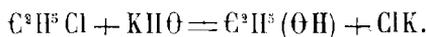
*Dérivés tertiaires C<sup>n</sup>H<sup>2n+2</sup>.*

	Chlorés.	Bromés.	Iodés.
$n = 4$ . . . . .	50-51°	»	98-99°
$n = 5$ . . . . .	86°	»	»

Les différences entre deux termes consécutifs pris sur une ligne horizontale ou sur une ligne verticale sont assez régulières, comme on le voit. Les termes des séries secondaires ont des points d'ébullition moins élevés de 7 à 8° que leurs correspondants des séries primaires. Ceux des

séries tertiaires sont également plus volatils que les dérivés secondaires et tertiaires. C'est là une loi générale que nous retrouverons dans les alcools.

Parmi les dérivés monosubstitués, les deux premiers termes homologues fournissent seuls l'alcool correspondant, par double décomposition avec la potasse :



Avec les autres, l'alcali sépare 1 molécule d'hydracide et laisse un carbure incomplet éthylénique :



Cet effet se produit même partiellement par l'action d'un acétate sur le dérivé monosubstitué. L'élément halogène entraîne avec lui 1 atome d'hydrogène du groupe voisin le moins hydrogéné.

#### Dérivés bi et polysubstitués.

Il ne s'attache un réel intérêt qu'à ceux de ces dérivés qui peuvent être envisagés comme correspondant à des alcools polyatomiques, c'est-à-dire dans lesquels les 2 atomes halogènes sont fixés à des atomes distincts de carbone.

Le composé  $CH^2 \cdot CHCl^2$  ne se comporte pas comme un chlorure correspondant à un alcool biatomique  $C^2H^4(OH)^2$ .

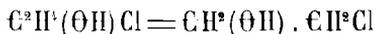


représente seul l'éther dichlorhydrique du glycol.

De même, parmi les nombreux isomères trichlorés ou tribromés du propane, un seul est susceptible de se dédoubler en fournissant la glycérine ; c'est celui qui offre la structure



Il importe de distinguer ce cas particulier par une nomenclature spéciale. Nous nous servirons des expressions généralement admises de *chlorhydrines*, *bromhydrines*, *iodhydrines*, suivies du nom de l'alcool correspondant ; ou encore de celles de chlorures, bromures, iodures des carbures éthyléniques ou incomplets :



monochlorhydrine du glycol éthylénique ;



dichlorhydrine du glycol éthylénique ou chlorure d'éthylène;



tribromhydrine de la glycérine, tribromure d'allyle.

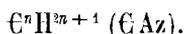
Ces composés se forment plus particulièrement : 1° par l'action des hydracides ou des chlorures, bromures, iodures de phosphore sur les alcools polyatomiques; 2° par l'addition de chlore, de brome ou d'iode aux carbures éthyléniques ou des hydracides aux carbures acétyléniques.

TABLEAU DES PRINCIPAUX DÉRIVÉS BISUBSTITUÉS.

Valeurs de $n$ et formules (R = Cl ou Br ou I).		Chlorhydrines.	Bromhydrines.	Chlorobrom- hydrines.	Iodhydrines.
$n = 2$	$\text{C}^2\text{H}^2\text{R} \cdot \text{C}^2\text{H}^2\text{R}$	liquide; bout à 85°	liquide jusqu'à 90°; bout à 131°	liquide; bout à 108°	solide; décomposable par la chaleur
$n = 3$	$\text{C}^3\text{H}^3 \cdot \text{C}^2\text{HR} \cdot \text{C}^2\text{H}^2\text{R}$	liquide; bout à 96°,5	bout à 141°,6	»	»
$n = 4$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^4\text{H}^4 \cdot \text{C}^3\text{H}^3 \cdot \text{C}^2\text{HR} \cdot \text{C}^2\text{H}^2\text{R} \\ (\text{C}^4\text{H}^4)^2 \cdot \text{C}^2\text{R} \cdot \text{C}^2\text{H}^2\text{R} \\ \text{C}^4\text{H}^4 \cdot \text{C}^2\text{HR} \cdot \text{C}^2\text{HR} \cdot \text{C}^2\text{H}^2\text{R} \end{array} \right.$	»	bout à 165-166°	»	»
		»	bout à 140°	»	»
		»	bout à 139°	»	»
$n = 5$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^5\text{H}^5 \cdot \text{C}^4\text{H}^4 \cdot \text{C}^3\text{HR} \cdot \text{C}^2\text{HR} \cdot \text{C}^2\text{H}^2\text{R} \\ (\text{C}^5\text{H}^5)^2 \cdot \text{C}^2\text{R} \cdot \text{C}^2\text{HR} \cdot \text{C}^2\text{H}^2\text{R} \\ (\text{C}^5\text{H}^5)^2 \cdot \text{C}^2\text{H} \cdot \text{C}^2\text{HR} \cdot \text{C}^2\text{H}^2\text{R} \end{array} \right.$	»	bout à 178°	»	»
		»	bout à 170-180°	»	»
		»	bout à 185-190°	»	»

#### Dérivés cyanés, cyanures et isocyanures des résidus forméniques.

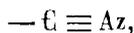
On ne connaît bien que les dérivés monosubstitués



Le cyanogène (Cy = CAz) fonctionne, nous le savons, comme radical monovalent comparable au chlore. Dans le cyanogène libre la quantité Cy est unie à elle-même pour former une molécule Cy<sup>2</sup>; c'est elle qui prend la place de H dans les composés organiques. Un dérivé cyané déterminé,  $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}\text{Cy}$ , offre autant de cas d'isomérisie que le dérivé monochloré correspondant; le nombre en est fixé par celui des isomères du carbure, et pour chacun de ceux-ci par le nombre de positions distinctes que peut prendre le groupe Cy qui remplace H.

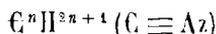
Les dérivés cyanés présentent, outre cela, un autre genre d'isomérisie tout spécial, qui dérive de la double atomicité de l'azote.

En effet, le groupe CAz peut-être envisagé comme monovalent par son carbone, si l'on admet qu'il est constitué suivant la formule

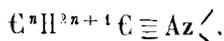


l'azote jouant le rôle d'élément trivalent.

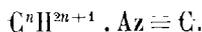
Dans le dérivé



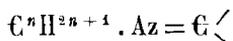
les  $n + 1$  atomes de carbone sont en relation continue les uns avec les autres ; Az tient la place de H<sup>5</sup> dans CII<sup>5</sup> . CII<sup>3</sup> , ..... CII<sup>3</sup> . CII<sup>5</sup> . Les deux atomicités supplémentaires que l'on attribue à l'azote pour expliquer le pouvoir de combinaison de l'ammoniaque AzH<sup>5</sup> avec les acides, les chlorures, etc., n'entrent pas en jeu dans la formation du produit. Nous pouvons les négliger ou les rappeler par deux traits d'union perdus



On conçoit, d'autre part, la possibilité d'une constitution exprimée par la formule



Le  $n + 1^o$  atome de carbone n'est en relation qu'avec l'azote qui sert de lien intermédiaire et qui fonctionne comme élément quintivalent. On pourrait aussi conserver à l'azote sa trivalence qui domine généralement et admettre une saturation incomplète du dernier atome de carbone, en écrivant

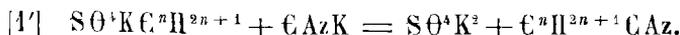


Ces deux opinions ont été soutenues pour rendre compte de la constitution d'une classe spéciale de cyanures à résidus forméniques, découverte et étudiée par M. A. Gautier.

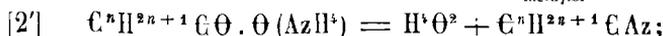
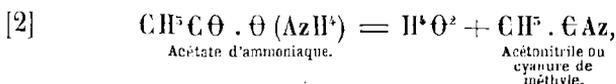
La différence de constitution des cyanures ou nitriles et des isocyanures ou carbylamines ressort nettement de leur mode de formation et de leur décomposition sous l'influence de l'eau ou des alcalis.

Les cyanures forméniques ou nitriles s'obtiennent généralement :

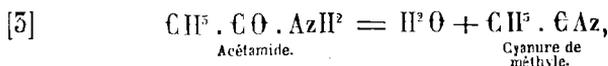
1° Par double décomposition, en distillant un mélange de cyanure de potassium et du sel de potasse de l'éther sulfurique acide, correspondant à l'alcool dont on veut combiner le radical avec le cyanogène :

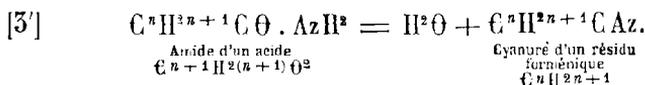


2° Par déshydratation complète des sels ammoniacaux des acides correspondants aux alcools ou de leurs amides :

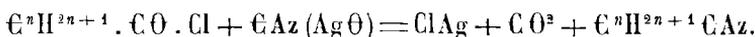


ou



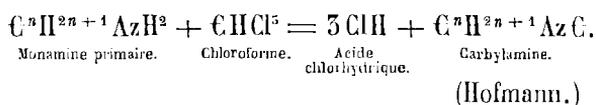


3° Par l'action des chlorures des acides  $\text{C}^n \text{H}^{2n} \Theta^2$  (correspondants aux alcools forméniques  $\text{C}^n \text{H}^{2n+2} \Theta$ ) sur le cyanate d'argent :



Les isocyanures ou carbylamines prennent naissance dans deux circonstances générales :

1° Par l'action d'une monamine primaire forménique sur le chloroforme (formène trichloré  $\text{CHCl}_3$ ), en présence de la potasse caustique :

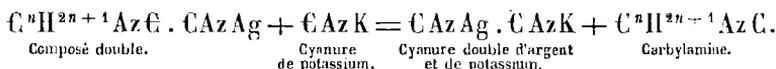


2° Par l'action des iodures forméniques  $\text{C}^n \text{H}^{2n+1} \text{I}$  sur le cyanure d'argent (A. Gautier).

On fait réagir 1 molécule d'iode sur 2 molécules de cyanure vers 130-140°. Il se forme un produit cristallisé, combinaison de carbylamine et de cyanure d'argent :



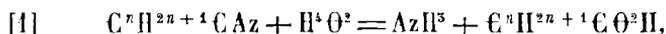
combinaison que l'on distille avec du cyanure de potassium et un peu d'eau :

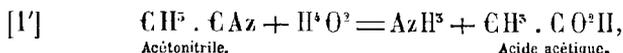


Cette seconde réaction génératrice étant l'analogie de la double décomposition entre les sulfoforménates de potasse et le cyanure de potassium, rien ne faisait prévoir une différence dans les résultats. Il est vrai de dire que dans l'un et l'autre genre de double décomposition les deux isomères prennent naissance simultanément; la différence est plutôt relative qu'absolue : avec les sulfosels ce sont les cyanures qui dominent; avec les iodures forméniques les isocyanures se forment en proportion plus forte.

Les deux autres procédés de préparation — déshydratation des amides d'une part, action des amines primaires sur le chloroforme d'autre part — cadrent parfaitement avec les constitutions adoptées, comme on peut le voir facilement à l'inspection des équations.

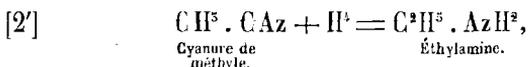
Les cyanures ou nitriles se dédoublent en ammoniaque et en acide en s'hydratant sous l'influence des alcalis :



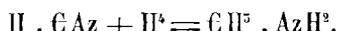


en d'autres termes, ils retournent au sel ammoniacal qui a servi à les former.

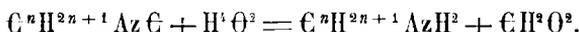
En s'hydrogénant, ils se changent en monamines primaires forméniques :



de même que l'acide cyanhydrique se convertit en méthylamine :



Les carbylamines en s'hydratant sous l'influence de l'eau se dédoublent en monamines primaires et en acide formique, relation qui est d'accord avec la synthèse des carbylamines sous l'influence du chloroforme :



Ce mode de dédoublement de la molécule en deux noyaux carbone ne laisse aucun doute sur le rôle d'intermédiaire que joue l'azote entre le groupe  $\text{C}^n$  et le groupe C. Avec les nitriles où les  $n + 1$  atomes de carbone sont en relation continue, l'hydratation fournit un composé à noyau  $\text{C}^{n+1}$ ; avec les isocyanures on a deux composés carburés à noyaux  $\text{C}^n$  et C.

Les carbylamines s'unissent énergiquement aux hydracides secs pour donner des sels cristallisés, décomposables par l'eau.

Ce caractère se retrouve dans les nitriles, mais il est bien moins prononcé et l'union avec l'acide chlorhydrique est moins énergique.

Les cyanures sont généralement liquides, volatils, à odeur étherée non désagréable lorsqu'ils sont purs.

Les isocyanures sont liquides, volatils et doués d'une odeur excessivement forte et repoussante.

Il est intéressant de comparer les points d'ébullition dans les deux séries d'isomères :

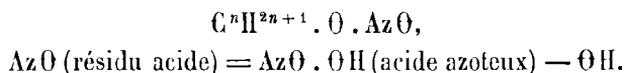
POINTS D'ÉBULLITION.

Formules.	Cyanures.	Différence.	Isocyanures.	Différence.
$\text{C H}^5 \cdot \text{CAz}$ . . . . .	82°	»	58-59°	»
$\text{C}^2 \text{H}^5 \cdot \text{CAz}$ . . . . .	98°	16°	79°	20°
$\text{C}^3 \text{H}^7 \cdot \text{CAz}$ . . . . .	115-117°	17°	»	»
$\text{C}^2 \text{H}^5 \cdot \text{CAz}$ . . . . .	107-108°	»	87°	»
$\text{C}^4 \text{H}^9 \cdot \text{CAz}$ . . . . .	125-128°	»	114-117°	»
$\text{C}^5 \text{H}^{11} \cdot \text{CAz}$ . . . . .	146°	»	157°	»

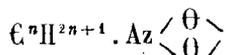
**Dérivés nitrés des carbures forméniques.**

1° *Dérivés mononitrés.* — On connaît deux séries parallèles de composés répondant à la formule  $C^n H^{2n+1} (Az O^2)$ .

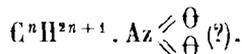
Les termes de l'une sont les véritables éthers de l'acide nitreux ; ils prennent naissance par l'action de l'acide nitreux sur les alcools et se dédoublent, en s'hydratant, en acide nitreux et en alcool. Nous savons que dans les éthers composés le lien entre le résidu forménique de l'alcool et le résidu de l'acide  $R = R \cdot OH - OH$  n'est pas direct du carbone au résidu R, mais se fait par l'intermédiaire de O. L'éther nitreux, quel que soit l'alcool générateur, est représenté par



Dans la seconde série le lien du résidu forménique au groupe  $Az O^2$  est du carbone à l'azote, comme dans tous les dérivés nitrés :



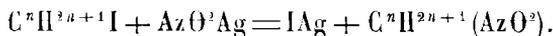
ou



Nous nous occuperons des éthers nitreux à l'occasion des éthers composés.

Les dérivés mononitrés des carbures forméniques ont été découverts et étudiés par M. V. Meyer.

Ils prennent naissance par l'action des dérivés monoiodés ou des iodures alcooliques sur le nitrite d'argent. L'action est énergique et doit être modérée :

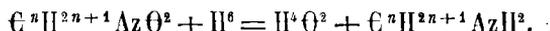


Il est remarquable que dans les doubles décompositions entre un iodure et un sel d'argent la soudure tend à se faire par l'azote ; pareille observation a déjà été présentée à l'occasion de la synthèse des carbylamines. Du reste, dans cette réaction il se forme également une certaine proportion de nitrite alcoolique (éther nitreux).

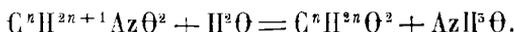
On obtient une petite quantité de dérivés forméniques nitrés en distillant un mélange à équivalents égaux de sulfoforménate de potasse et de nitrite de soude.

Les transformations qu'éprouvent ces dérivés nitrés sont très intéressantes et viennent à l'appui de la constitution adoptée. <sup>4</sup>

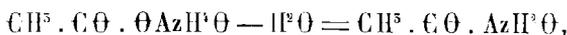
1° L'hydrogène naissant les réduit à la manière des dérivés nitrés des carbures benzéniques et les transforme en amines primaires :



2° Les acides sulfurique et chlorhydrique les dédoublent en sels d'hydroxylamine et en un acide  $C^nH^{2n}O^2$  contenant tout le carbone de la molécule :



Cette réaction tend à faire envisager les dérivés nitrés des carbures forméniques comme étant les amides de l'hydroxylamine :



Acétate d'hydroxylamine.

Nitroéthane.



Acétate d'ammoniaque.

Acétamide.

Si ce rapprochement est fondé, on doit pouvoir éliminer 1 molécule d'eau par l'action de l'acide phosphorique anhydre, et obtenir les composés  $C^nH^{2n+1}CAzO$ , qui seraient aux nitriles ou cyanures ce que les dérivés nitrés forméniques sont aux amides des acides gras et qui seraient isomères des cyanates alcooliques (éthers cyaniques)  $C^nH^{2n+1} \cdot O \cdot CAz$ . Nous verrons plus loin que ces derniers corps sont connus et se préparent par la distillation des sulfoforménates de potasse mélangés à du cyanate de potasse récemment préparé :



tandis que les éthers cyaniques vrais se forment par l'action du chlorure de cyanogène sur les dérivés sodés des alcools :



3° Avec une solution alcoolique de potasse ou de soude, les dérivés mononitrés font double décomposition et donnent des sels dont la formule générale est



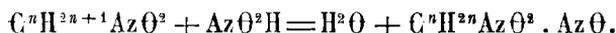
Ces sels alcalins, dissous dans l'eau, précipitent diverses solutions métalliques, telles que les solutions de bichlorure de mercure; quelques-uns de ces précipités sont très explosibles.

La fonction acide des nitrodérivés forméniques est due à l'influence de l'oxygène du groupe  $AzO^2$ .

Les dérivés nitrés forméniques se partagent comme tous les dérivés monosubstitués en primaires, secondaires et tertiaires, suivant que le groupe  $AzO^2$  se trouve en relation avec  $CH^3$ ,  $CH$  ou  $C$ .

Par l'action de l'acide azoteux on convertit les dérivés primaires en acides particuliers, appelés acides *nitroliques*. A cet effet, à une solution du corps dans la potasse ou la soude étendues on ajoute du nitrite de

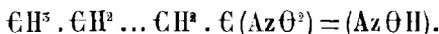
potasse, puis de l'acide sulfurique étendu jusqu'à ce qu'il commence à se dégager des vapeurs nitreuses; on sature avec de l'alcali caustique et on acidule de nouveau. Ces opérations sont répétées plusieurs fois jusqu'à transformation complète :



La constitution d'un dérivé nitré primaire correspondant à la formule

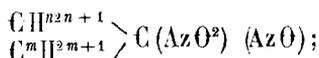


l'acide nitrolique serait le résultat de la substitution de  $(Az O H)$  à  $H$  dans le groupe final  $C H^2 (Az O^2)$ , ce qui donne



Les acides nitroliques sont des acides forts donnant des sels jaune-orangé.

Si le nitrodérivé est secondaire, il subit une transformation analogue et engendre un isomère de l'acide nitrolique, caractérisé par une coloration bleu foncé tant que le corps est à l'état de fusion ou de solution, et qui disparaît lorsqu'il se solidifie. Le *nitrol*, c'est le nom par lequel on le distingue, est représenté par la formule



il prend naissance par la substitution du groupe  $(Az O)$  à  $H$  dans le groupe  $C H (Az O^2)$  des nitrodérivés secondaires.

Les dérivés mononitrés des carbures forméniques constituent généralement des liquides volatils, plus lourds que l'eau, d'une odeur particulière :

Noms.	Points d'ébullition.
Nitroformène. . . . .	101°
Nitroéthane . . . . .	111 à 113°
Nitropropane primaire . . . . .	125 à 127°
Nitropropane secondaire . . . . .	115 à 118°
Nitrobutane primaire $(C H^3)^2 . C H . C H^2 (Az O^2)$ . . . . .	137 à 140°
Nitrobutane secondaire $C H^3 . C H^3 . C H . (Az O^2) . C H^5$ . . . . .	140°
Nitrooctane primaire, . . . . .	205 à 212°

On doit aux recherches de MM. V. Meyer, Tcherniak, Demole des relations très intéressantes entre les dérivés primaires, secondaires et tertiaires.

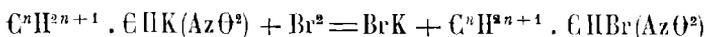
Les formènes mononitrés primaires contiennent le groupe  $C H^2 (Az O^2)$  et sont faiblement acides, grâce à l'influence de l'oxygène sur l'hydrogène; il en est de même des dérivés secondaires contenant le groupe  $C H (Az O^2)$ , tandis que les dérivés tertiaires à groupe  $C (Az O^2)$ , ne présentant plus d'hydrogène à échanger par double décomposition dans le groupe nitré, sont neutres.

Les dérivés primaires et secondaires ne sont pas attaqués par le brome, mais leurs sels alcalins le sont énergiquement ; avec les nitroformènes primaires les phénomènes sont assez complexes :

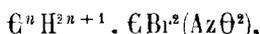
Mettons en présence 1 molécule de brome et 1 molécule d'un nitroformène potassé



en versant peu à peu le brome dans la solution aqueuse ; la réaction est très énergique. On a



Le composé nitré monobromé, jouissant de propriétés plus acides que le dérivé nitré, agit par double décomposition sur le sel potassique primitif non encore attaqué ; il se sépare un nitroformène qui échappe à l'action ultérieure du brome et l'on obtient le composé  $C^n H^{2n+1} \cdot CKBr(AzO^2)$ , que le brome convertit en dérivé mononitré bibromé



neutre et insoluble dans la potasse.

La double décomposition entre le nitroformène potassé et le nitroformène monobromé étant assez lente, on obtient généralement en même temps un mélange de nitroformène, de nitroformène monobromé et de nitroformène bibromé. Il est toujours facile d'isoler ce dernier en raison de son insolubilité dans une lessive de potasse caustique.

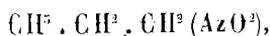
Les rendements en nitroformène monobromé sont meilleurs si l'on verse peu à peu, en refroidissant, la solution aqueuse de nitroformène potassé dans le brome ; dans ces conditions tout le produit nitropotassé est immédiatement transformé en nitroformène monobromé et n'a pas le temps de subir la double décomposition qui met du nitroformène en liberté. C'est donc en présence d'un excès de brome que le produit monobromé se forme de préférence.

Les composés potassiques des nitroformènes secondaires [nitropropane  $C^3 H^5 \cdot CK(AzO^2) \cdot CH^3$ , nitrobutane  $C^4 H^7 \cdot CK(AzO^2) \cdot CH^3$ ] se changent nettement par l'action du brome en nitroformènes monobromés neutres. La substitution bromée ne va pas plus loin :

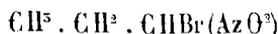


Enfin les nitroformènes tertiaires étant neutres et insolubles dans la potasse ne réagissent pas sur le brome.

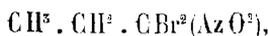
En prenant comme exemple les nitropropanes primaire et secondaire, on observe la gradation suivante :



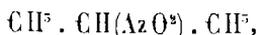
acide faible, donne



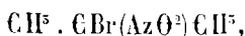
acide plus fort et



corps neutre.



acide faible, donne



corps neutre.

Seul le nitrométhane,  $\text{C H}^5(\text{Az O}^3)$ , peut fournir un dérivé tribromé, vu que  $\text{C H Br}^3(\text{Az O}^3)$  conserve 1 atome d'hydrogène basique que l'on peut remplacer par K, puis par Br.

Les dérivés monobromés et nitroliques des nitroformènes permettent de préparer des dérivés forméniques binitrés, contenant les deux groupes  $\text{Az O}^3$  liés au même atome de carbone.

Soit, par exemple, le nitroéthane type primaire



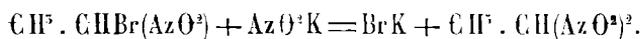
On le convertit en sel potassique



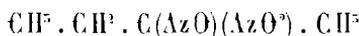
par l'action du brome celui-ci donne



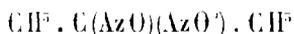
composé qui, mis en présence de l'azotite de potasse, fait double décomposition et donne



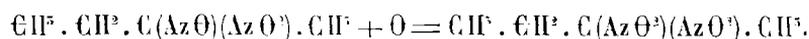
Le nitrol butylique



ou le nitrol propylique



oxydés par l'acide chromique se changent en produits binitrés :

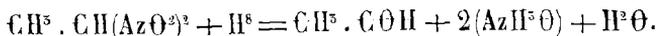


Cette oxydation se produit encore quand on chauffe le nitrol seul au bain-marie; dans ce cas une partie du corps se décompose et oxyde l'autre portion.

D'après les expériences de V. Meyer les dérivés binitrés secondaires étant réduits par l'hydrogène naissant, au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, se transforment en acétones et hydroxylamine :



Dans les mêmes circonstances, les dérivés binitrés primaires doivent fournir des aldéhydes :



POINTS D'ÉBULLITION DES DÉRIVÉS BINITRÉS.

$\text{C}\text{H}^5 \cdot \text{C}\text{H}(\text{Az}\text{O}^2)^2$ . . . . .	185 à 186° (acide)
$\text{C}\text{H}^5 \cdot \text{C}\text{H}^2 \cdot \text{C}\text{H}(\text{Az}\text{O}^2)^2$ . . . . .	189° (acide)
$\text{C}\text{H}^5 \cdot \text{C}(\text{Az}\text{O}^2)^2 \cdot \text{C}\text{H}^5$ . . . . .	185°,5 (neutre)
$\text{C}\text{H}^5 \cdot \text{C}\text{H}^2 \cdot \text{C}(\text{Az}\text{O}^2)^2 \cdot \text{C}\text{H}^5$ . . . . .	199° (neutre)

## CHAPITRE III

### ALCOOLS

---

#### Caractères généraux.

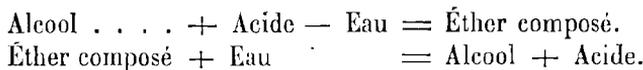
*Définition de la fonction alcoolique.* — Les caractères dépendants de la fonction alcoolique sont les mêmes pour tous les alcools, qu'ils soient dérivés de carbures arborescents ou de carbures à noyaux mixtes, benzéniques et arborescents. Bien que nous nous occupions spécialement dans ce chapitre de l'histoire générale des alcools qui se rapportent aux carbures arborescents, une grande partie de ce que nous dirons sera immédiatement applicable aux autres groupes d'alcools.

Commençons par définir la fonction en général; elle a une grande importance, car, comme le disait M. Dumas en 1840 : « Un alcool est le chef d'une famille nombreuse; il occupe la place qui appartient dans la chimie minérale à un oxyde métallique hydraté. Découvrir ou caractériser un corps comme alcool, c'est enrichir la chimie organique d'une série de produits analogues à ceux qui représentent en chimie minérale la découverte d'un métal nouveau. »

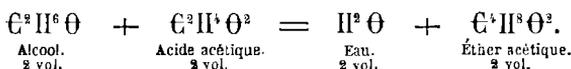
Depuis les travaux de MM. Dumas et Peligot sur l'esprit de bois, de M. Cahours sur l'huile de pommes de terre, le mot alcool<sup>1</sup> ne s'applique plus exclusivement au produit de la fermentation vineuse; il désigne plutôt une fonction, un ensemble de caractères que nous retrouvons dans des corps de composition très variée et de poids moléculaires très distincts. Les alcools sont des composés généralement ternaires, formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, mais sans exclusion absolue de l'azote, susceptibles de réagir sur les oxacides hydratés ou sur les hydracides, en donnant comme termes uniques de l'eau et des corps neutres ou acides, appelés éthers. L'éther formé par l'action d'un acide sur un alcool contient l'alcool et l'acide moins les éléments de l'eau; il reproduit les corps générateurs (alcool et acide) en fixant les éléments

1. Alcool ou alcohol dérive de l'arabe *al*, le, et de *cohol* ou *cohol*, chose subtile.

de l'eau. En d'autres termes, l'action d'un alcool sur un acide est comparable à celle d'un hydrate d'oxyde métallique sur ce même acide. On a :



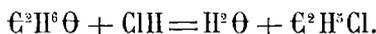
Avec l'alcool ordinaire ou éthylique et l'acide acétique, les deux équations précédentes deviennent :



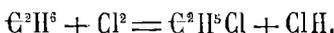
#### Relations entre les alcools et les carbures.

I. *Carbures arborescents*. — A chaque alcool correspond un carbure déterminé et à chaque carbure correspondent un ou plusieurs alcools.

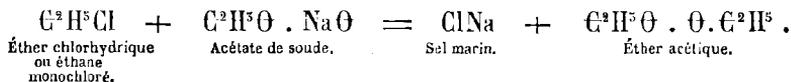
Prenons comme exemple l'alcool  $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ . Traité par un hydracide tel que l'acide chlorhydrique, il donne lieu à la séparation de 1 molécule d'eau et les résidus se soudent en formant l'éther chlorhydrique :



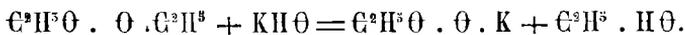
L'éther chlorhydrique appartient au même type  $\text{C}^2\text{R}^6$  que le carbure forménique  $\text{C}^2\text{H}^6$  (éthane). On peut l'envisager comme un dérivé monochloré de l'éthane. De fait, il est identique avec le premier terme de l'action du chlore sur l'éthane :



L'éther chlorhydrique obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool ou sur l'éthane réagit sur l'acétate de soude. On a

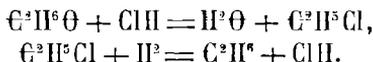


L'éther acétique et la potasse donnent de l'acétate de potasse et de l'alcool :



L'alcool peut donc se former aux dépens de l'éthane par une série de substitutions régulières et nettement définies.

Réciproquement, on transforme facilement l'alcool en éthane, en passant d'abord par l'éther chlorhydrique, que l'on soumet ensuite à l'action de l'hydrogène naissant :



Tous les alcools connus se ramènent ainsi à des carbures contenant le même nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène et qui n'en diffèrent que par  $\Theta$  en moins.

Il est facile de voir à l'inspection des équations précédentes :

1° Que, pour passer d'un carbure à un alcool, nous remplaçons d'abord H par son équivalent Cl, Br ou I d'un élément halogène, puis qu'en second lieu nous substituons à Cl le résidu monatomique de l'eau, l'hydroxyle  $\Theta$  H.

2° Que, pour convertir un alcool en carbure, nous suivons une marche précisément inverse. Au résidu monatomique de l'eau,  $\Theta$  H, nous substituons Cl ou Br ou I, et enfin nous remplaçons Cl par H.

Un alcool représente donc un carbure dans lequel H est remplacé par  $\Theta$  H.

Nous pourrions également dire qu'un alcool est dérivé d'un carbure par substitution de  $H^2\Theta$  (eau) à  $H^2$ .

Ces deux théories ne sont absolument vraies ni l'une ni l'autre : l'hydroxyle est une fiction, et personne ne peut admettre qu'il existe réellement de l'eau dans l'alcool; mais elles permettent, la première surtout, l'interprétation facile et claire de toutes les réactions connues; cela suffit pour que nous l'adoptions, non comme une réalité, mais comme un moyen de raisonner.

Lorsqu'on cherche à hydroxyler les carbures, c'est-à-dire à les transformer en alcools par des substitutions régulières, on trouve des différences très marquées, tant au point de vue des méthodes à employer qu'à celui des résultats obtenus, suivant les familles ou les groupes de carbures auxquels on s'adresse. Il est donc utile d'envisager chaque famille et chaque groupe en particulier.

Dans tous les carbures arborescents et forméniques, l'hydrogène peut être remplacé partiellement ou en totalité par des quantités équivalentes de chlore, de brome, etc. Les composés ainsi engendrés par substitution directe appartiennent au même type que le carbure initial :



sont des composés de structure analogue.

Les dérivés monochlorés ou monobromés des carbures forméniques,  $C^nH^{2n+1}$  (Cl ou Br), ont des caractères spéciaux, dont le plus important est la faculté de réagir aisément sur les sels métalliques, par voie de double décomposition, comme le ferait un chlorure métallique ou l'acide chlorhydrique lui-même. On a



Le résidu monatomique  $C^nH^{2n+1}$  prend la place du sodium dans l'acétate.

Le composé  $C^2H^5O^2 \cdot C^nH^{2n+1}$  mis en contact avec une solution de potasse réagit d'après l'équation

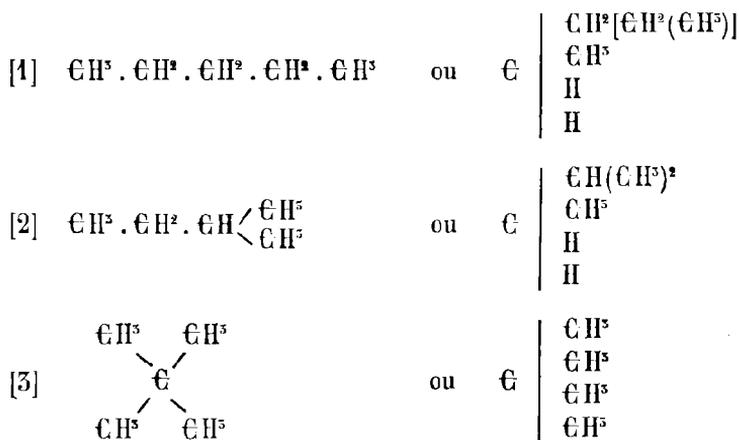


Les produits ainsi constitués jouissent, quelle que soit la valeur de  $n$ , d'un ensemble de propriétés spéciales qui tiennent à la présence du résidu  $\Theta H$  lié au résidu forménique  $C^nH^{2n+1}$ . Ce sont les alcools proprement dits; l'alcool ordinaire fait partie de cette famille.

Le dérivé monochloré d'un carbure forménique déterminé a autant d'isomères que le chlore peut occuper de positions spéciales dans la molécule; il en sera de même des alcools correspondants, pour lesquels  $\Theta H$  prend la place de  $Cl$ .

On distingue trois positions principales pour le chlore et pour l'hydroxyle, positions qui impriment aux chlorures et aux alcools des propriétés distinctes. Nous devons donner quelques développements sur ce point très important de l'histoire générale des alcools.

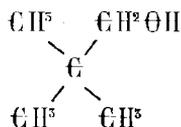
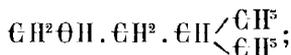
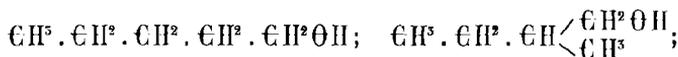
Tout carbure forménique  $C^nH^{2n+2}$  dans lequel  $n$  dépasse 2 renferme des groupes  $\Theta H^3$  et  $\Theta H^2$ , et si  $n$  dépasse 3, il peut contenir un ou plusieurs groupes  $\Theta H$  et même des atomes de carbone liés à des résidus forméniques. Le pentane  $C^5H^{12}$  réunit les trois cas et nous servira d'exemple suffisamment général. Les trois pentanes isomères ont pour formules de structure :



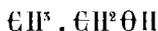
Les caractères chimiques des dérivés diffèrent, sous certains rapports, suivant que le chlore ou l'hydroxyle remplacent  $H$  dans l'un des groupes  $\Theta H^3$ , dans l'un des groupes  $\Theta H^2$  ou dans le groupe  $\Theta H$ .

1° Dans le premier cas, les alcools qui prennent naissance par la série des réactions mentionnées plus haut sont représentés par l'une des for-

mules suivantes :



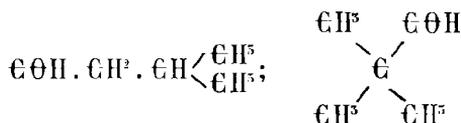
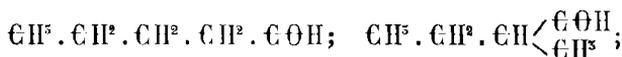
Tout en offrant quelques différences dans leurs propriétés physiques, différences qui permettent de les caractériser comme espèces, ils ont avec l'alcool ordinaire et type



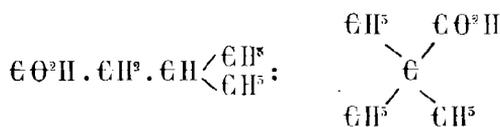
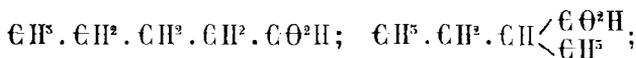
le maximum d'analogies chimiques.

Outre le caractère général défini au début et qui se retrouve partout, ils jouissent de la propriété de se transformer par oxydation en aldéhydes et en acides contenant le même nombre d'atomes de carbone que l'alcool initial.

*Aldéhydes valériques.*



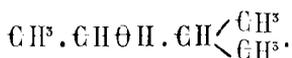
*Acides valériques.*



Ce mode spécial d'oxydation tient à ce que l'hydroxyle se trouve en relation avec un groupe  $\text{C}^{\text{H}^2}$  auquel nous pouvons enlever  $\text{H}^2$  avec ou sans substitution de  $\text{O}$  à  $\text{H}^2$ .

2° Si le chlore ou l'hydroxyle remplacent  $\text{H}$  dans un groupe  $\text{C}^{\text{H}^2}$ ,

nous formons les alcools suivants :

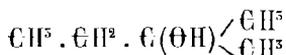


L'oxydation transforme ces alcools en acétones, en enlevant  $\text{H}^2$ . Les acétones contiennent autant d'atomes de carbone que les alcools générateurs. Ils sont isomères et non identiques avec les aldéhydes. L'alcool de la première formule donne l'acétone



Si l'on insiste sur l'action des corps oxydants, on convertit l'acétone en acides moins riches en carbone que l'alcool initial; la molécule primitive est détruite.

3° Enfin, en troisième lieu, la substitution de Cl et de  $\Theta\text{H}$  à H dans le groupe CH conduit à l'alcool



que l'oxydation détruit sans fournir ni aldéhydes, ni acétones, ni acides contenant le même nombre d'atomes de carbone que le carbure primitif.

Nous trouverons plus tard d'autres caractères différentiels entre ces trois groupes d'alcools, que l'on distingue par les noms d'alcools *primaires*, d'alcools *secondaires* et d'alcools *tertiaires*.

4° Aux trois genres d'alcools ainsi définis :

*Primaires*, caractérisés par la présence du groupe  $\text{C}_2\text{H}_5\Theta\text{H}$ ,

*Secondaires*, caractérisés par le groupe  $\text{C}_2\text{H}_4\Theta\text{H}$ ,

*Tertiaires*, dans lesquels se trouve le groupe  $\text{C}\Theta\text{H}$ ,

il convient logiquement d'en ajouter un quatrième, qui ne peut avoir qu'un seul représentant: c'est l'alcool dérivé du formène  $\text{C}_2\text{H}_5$ .

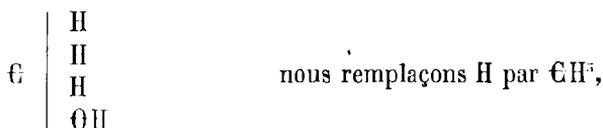
Dans cet alcool,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \Theta\text{H}$ , l'hydroxyle est en relation directe et unique avec le groupe  $\text{C}_2\text{H}_5$ . Par l'ensemble de ses propriétés chimiques, l'alcool méthylique se rapproche singulièrement des alcools primaires, et au premier abord il semble qu'il n'y ait pas de raisons suffisantes pour lui donner une place à part.

Cependant l'étude des vitesses d'éthérification montre qu'il ne se comporte pas absolument comme ses homologues. Les lois observées dans ce cas ne commencent à offrir de la régularité qu'à partir du terme en  $\text{C}^2$ .

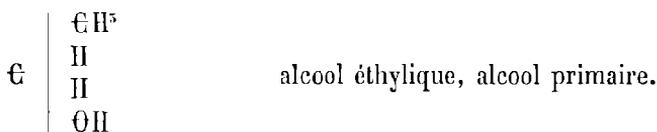
Kolbe a pris l'alcool méthylique, ou le *carbinol*, comme il l'appelle, pour base d'une classification des alcools. Il en dérive tous les mono-

alcools ou alcools monatomiques par des substitutions régulières, en suivant la méthode qu'il avait employée dans la classification des carbures forméniques, méthode que nous avons développée plus haut.

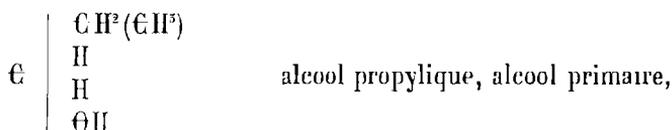
Dans le carbinol



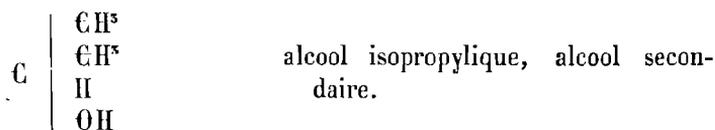
nous formons



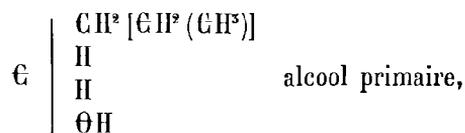
Une seconde substitution de  $\text{CH}^3$  à H donnera



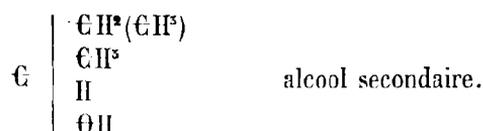
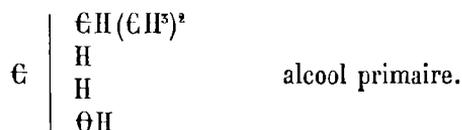
ou



Une troisième substitution donnerait



ou





Il est inutile de poursuivre ces exemples plus loin. Il est évident, en effet, que, puisque la méthode des substitutions à partir du formène et celle des liens atomiques ont donné des résultats identiques dans la série des carbures forméniques, il en sera ainsi pour les alcools.

Remarquons seulement que dans la théorie de Kolbe l'alcool primaire est un carbinol ( $\text{C}^{\text{H}^{\text{s}}}\text{O}$ ) monosubstitué, l'alcool secondaire un carbinol bisubstitué et l'alcool tertiaire un carbinol trisubstitué; de là dérive une nomenclature commode en pratique, qui consiste à énoncer les radicaux alcooliques substitués dans le carbinol. On dira :

Méthylcarbinol  $\text{C}^{\text{H}^{\text{s}}}(\text{C}^{\text{H}^{\text{s}}})\text{O}^{\text{H}}$ ,

Éthylcarbinol  $\text{C}^{\text{H}^{\text{s}}}(\text{C}^{\text{s}}\text{H}^{\text{s}})\text{O}^{\text{H}}$ , etc.

Diéthylcarbinol  $\text{C}^{\text{H}}(\text{C}^{\text{s}}\text{H}^{\text{s}})^2\text{O}^{\text{H}}$ ,

Éthylméthylcarbinol  $\text{C}^{\text{H}}(\text{C}^{\text{s}}\text{H}^{\text{s}})(\text{C}^{\text{H}^{\text{s}}})\text{O}^{\text{H}}$ , etc.

Triéthylcarbinol  $\text{C}(\text{C}^{\text{s}}\text{H}^{\text{s}})^3\text{O}^{\text{H}}$ ,

Triméthylcarbinol  $\text{C}(\text{C}^{\text{H}^{\text{s}}})^3\text{O}^{\text{H}}$ ,

Éthyl diméthylcarbinol  $\text{C}(\text{C}^{\text{s}}\text{H}^{\text{s}})(\text{C}^{\text{H}^{\text{s}}})^2\text{O}^{\text{H}}$ ,

Éthylméthylpropylcarbinol  $\text{C}(\text{C}^{\text{s}}\text{H}^{\text{s}})(\text{C}^{\text{H}^{\text{s}}})(\text{C}^{\text{s}}\text{H}^{\text{r}})\text{O}^{\text{H}}$ , etc., etc.

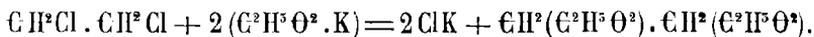
L'application de cette règle est trop aisée pour qu'il soit nécessaire d'insister davantage.

Envisageons les dérivés chlorés bisubstitués des carbures forméniques

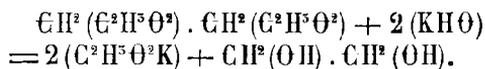


Ilormis le cas particulier où les 2 atomes de chlore se trouvent en relation directe avec le même atome de carbone <sup>1</sup>, le nouveau corps condense dans une molécule unique deux fois le caractère de chlorure alcoolique. En d'autres termes, on peut y remplacer par double échange chacun des 2 atomes de chlore par de l'hydroxyle.

$\text{C}^{\text{H}^{\text{s}}}\text{Cl} . \text{C}^{\text{H}^{\text{s}}}\text{Cl}$  réagit sur les 2 molécules d'acétate de potasse



L'acétate chauffé avec de la potasse donne



1. L'expérience démontre que deux groupes  $\text{O}^{\text{H}}$  ne sont jamais liés d'une manière stable au même atome de carbone.

$\text{C}^n\text{H}^{2n}(\text{OH}) \cdot \text{C}^n\text{H}^{2n}(\text{OH})$  représente une molécule deux fois alcoolique. Tous les caractères spéciaux qu'apporte l'introduction de OH dans un carbure forménique et son association directe à un groupe  $\text{C}^n\text{H}^{2n}$  se retrouveront deux fois. Cet alcool pourra réagir successivement sur une et sur deux molécules d'acide, tandis que l'alcool ordinaire n'a d'action que sur une seule.

Pour rappeler cette double puissance alcoolique condensée en une seule molécule, on a donné à ces sortes d'alcools les noms d'*alcools biatomiques*, d'*alcools biacides*, en opposition avec les alcools simples, que l'on appelle alcools monatomiques, alcools monacides; nous proposons de dire simplement *monalcools* ou *alcools*, *bialcools* ou *glycols*.

Dans un bialcool, les deux groupes OH (hydroxyles) peuvent être en relation avec deux groupes  $\text{C}^n\text{H}^{2n}$ , avec deux groupes  $\text{C}^n\text{H}^{2n}$  ou avec deux groupes C, ou bien encore avec un groupe  $\text{C}^n\text{H}^{2n}$  et un groupe  $\text{C}^n\text{H}^{2n}$  ou un groupe C, ou enfin avec un groupe  $\text{C}^n\text{H}^{2n}$  et un groupe C. De là diverses catégories de bialcools ou glycols, que l'on distinguera en disant: glycol primaire, glycol secondaire, glycol tertiaire, ou glycol primaire et secondaire, primaire et tertiaire, secondaire et tertiaire.

D'après ce qui précède, nous concevons la possibilité d'introduire dans un carbure forménique autant de fois OH qu'il renferme lui-même de groupes  $\text{C}^n\text{H}^{2n}$ ,  $\text{C}^n\text{H}^{2n}$  et C.

Les deux premiers isomères du pentane sont aptes à donner non seulement des alcools et des glycols, mais encore des trialcools, des quadrialcools et des pentalcools, tandis que le troisième isomère ne donnera pas de pentalcools.

Le glycol éthylénique  $\text{C}^2\text{H}^4(\text{OH})^2$  ou  $\text{C}^2\text{H}^2(\text{OH}) \cdot \text{C}^2\text{H}^2(\text{OH})$ ,

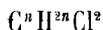
La glycérine  $\text{C}^3\text{H}^6(\text{OH})^3$  ou  $\text{C}^3\text{H}^2(\text{OH}) \cdot \text{C}^3\text{H}^2(\text{OH}) \cdot \text{C}^3\text{H}^2(\text{OH})$ ,

L'érythrite  $\text{C}^4\text{H}^8(\text{OH})^4$ ,

La mannite  $\text{C}^6\text{H}^8(\text{OH})^6$ ,

constituent des polyalcools dont le degré d'atomicité est égal au nombre des atomes de carbone. La glycérine est un trialcool biprimaire secondaire.

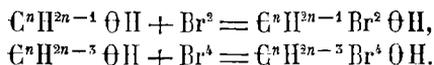
Dans les chlorures dérivés par addition de chlore aux carbures éthyléniques, les deux atomes de chlore dans



ne sont jamais liés au même atome de carbone, mais à deux atomes voisins. Ces bichlorures peuvent donc servir à la production des bialcools. C'est même généralement par leur intermédiaire qu'on en réalise la synthèse.

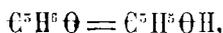
En appliquant aux carbures éthyléniques ou acétyléniques  $\text{C}^n\text{H}^{2n}$  et  $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}$  les procédés développés à l'occasion des carbures forméniques,

on conçoit que l'on puisse y substituer  $\Theta\text{H}$  à  $\text{H}$  et former ainsi des monalcools et même des polyalcools incomplets au même titre que l'éthylène ou l'acétylène, susceptibles par conséquent de s'unir directement au brome :

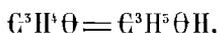


On ne connaît jusqu'à présent qu'un petit nombre de ces alcools incomplets qui se forment dans des conditions spéciales différentes de celles que nous venons d'indiquer.

L'alcool allylique



l'alcool propargylique



démontrent la possibilité d'existence de corps de ce genre.

TABLEAU DES ALCOOLS DÉRIVÉS DES CARBURES ARBORESCENTS.

	Carbinol.	
1° Monalcools complets. . . . .	{ Carbinol primaire. — secondaire. — tertiaire.	
2° Polyalcools saturés. . . . .	{ Bialcools . . . . .	{ Primaires. Secondaires. Tertiaires. Primaires secondaires. Primaires tertiaires. Secondaires tertiaires.
3° Monalcools incomplets. . . . .	{ Trialcools. Quadrialcools. Hexalcools. Éthyléniques. Acétyléniques.	

II. *Carbures parafféniques.* — On ne connaît jusqu'à présent aucun alcool dérivé de cette famille de carbures.

III. *Carbures benziniques.* — L'acide phénique  $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}$  se comporte comme du benzol dans lequel  $\text{H}$  serait remplacé par  $\Theta\text{H}$ . Comme l'alcool ordinaire, il réagit sur les acides, avec élimination d'eau et production de véritables éthers; il se distingue d'autre part de l'alcool par la facilité avec laquelle il fait double décomposition avec les oxydes métalliques en donnant des espèces de sels, phénates. Cette différence cependant est plus apparente que réelle; l'alcool forme aussi des combinaisons ou alcoolates avec la chaux ou avec la baryte, plus lentement, il est vrai, et à des températures plus élevées; de plus les alcoolates sont moins stables sous l'influence de l'eau.

En s'oxydant le phénol ne donne pas et ne peut pas donner de com-

posés analogues à l'aldéhyde, à l'acétone et aux acides de la série forménique.

A cause de ces différences et d'autres encore dont il sera parlé ailleurs, on a donné à l'acide phénique et à ses analogues le nom générique de *phénols*. Elles sont dues à l'influence spéciale qu'exerce le groupe benzinique sur le résidu  $\Theta H$ , influence qui lui permet de remplir des fonctions originales, ne se confondant pas avec celles du groupe  $\Theta H$  dans les alcools forméniques.

Tout carbure qui renferme le groupe benzinique peut donner un phénol, pourvu que les facultés de substitution de ce groupe ne soient pas encore épuisées.

Les corps  $C^6H^5R$ ,  $C^6H^4R^2$ ,  $C^6H^3R^3$ ,  $C^6H^2R^4$ ,  $C^6H^1R^5$  sont dans ce cas : on peut y remplacer H par  $\Theta H$ .

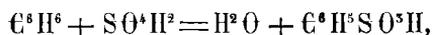
Un carbure à deux ou à plusieurs groupes benziniques peut donner des polyphénols par la substitution de  $\Theta H$  à H dans chacun des groupes  $C^6H^5$ ,  $C^6H^4$ ,  $C^6H^3$  qui y entrent.

Il y a plus : un même groupe benzinique se prête à autant de substitutions de  $\Theta H$  à H qu'il renferme encore d'atomes d'hydrogène non utilisés, ce qui donne naissance à une seconde classe de polyphénols, celle des polyphénols à un seul noyau.

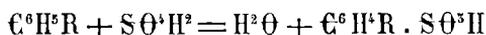
Les conditions d'hydroxylation des noyaux benziniques diffèrent notablement de celles des carbures arborescents.

Les dérivés chlorés, bromés ou iodés de ce noyau n'offrent plus les mêmes tendances aux doubles décompositions que les chlorures forméniques. La benzine monochlorée ne réagit ni sur un acétate métallique ni sur la potasse ; il est impossible d'arriver par cette voie à un phénol, c'est-à-dire de substituer  $\Theta H$  à Cl. Pour réussir, on doit employer des méthodes spéciales, applicables seulement au noyau benzinique.

1° Le carbure à noyau benzinique est traité par l'acide sulfurique monohydraté. Il se forme un composé sulfoconjugué, d'après l'équation

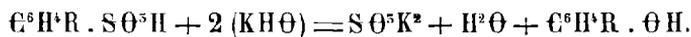


ou d'après l'équation



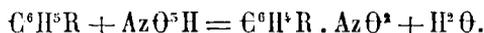
(R = résidu carburé quelconque).

L'acide sulfoconjugué, association de  $C^6H^5$  ou de  $C^6H^4R$  avec  $S\Theta^5H$  ou  $S\Theta^5H^2 - H$ , étant chauffé avec de la potasse en fusion, se dédouble en un phénol et en sulfite :

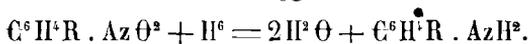


2° Le carbure benzinique traité par l'acide azotique fumant échange

un atome d'hydrogène de son noyau benzinique contre le résidu  $\text{AzO}^2$  et il se sépare de l'eau :



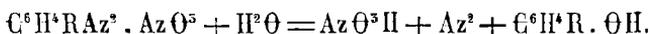
Sous l'influence d'un réducteur ou de l'hydrogène naissant, on transforme le groupe  $\text{AzO}^2$  en groupe  $\text{AzH}^2$  par élimination de O et par substitution de H<sup>2</sup> au second atome d'oxygène :



L'amine composée, ainsi formée, est traitée en solution nitrique par l'acide azoteux ; elle se convertit en nitrate d'un composé diazobenzinique :

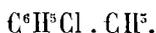


Enfin ce nitrate bouilli avec de l'eau dégage de l'azote et engendre le phénol

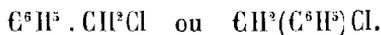


Un carbure benzinique mixte, renfermant le noyau benzinique associé à un ou à plusieurs résidus forméniques, peut donner lieu à la formation de véritables alcools, comparables en tout aux alcools des carbures arborescents. On conçoit, en effet, la substitution de Cl, puis de OH dans le résidu forménique accouplé au groupe benzinique. Le chlore, dans ce corps, retrouve toutes ses aptitudes de double décomposition et le dérivé hydroxylé offre toutes les qualités d'un alcool.

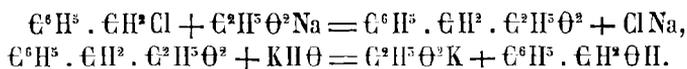
Le toluène monochloré, formé par l'action du chlore à froid et en présence de l'iode sur le toluène, a pour formule



Le chlore y est attaché au noyau benzinique. Aussi ce composé ne se prête-t-il pas aux doubles décompositions. Le chlorure de benzyle, au contraire, préparé par l'action du chlore sur le toluène bouillant, se comporte comme du chlorure de méthyle ; il représente, en effet, du chlorure de méthyle phénylé



Avec l'acétate de soude, il donne



L'hydroxyle est engagé dans le groupe méthyle du toluène.

Il est inutile de former une classe à part de ces alcools. Nous n'avons qu'à les envisager comme des dérivés de substitution phénylée des

alcools primaires, secondaires, tertiaires et des polyalcools correspondants aux carbures arborescents.

En général, avec tous les carbures mixtes benzoforméniques, on doit tenir compte de la position occupée par l'élément halogène ou par l'hydroxyle. Se trouvent-ils dans le noyau benzinique, les caractères chimiques des dérivés seront ceux des dérivés correspondants du benzol; si, au contraire, les substitutions portent sur le groupe forménique, les propriétés des composés engendrés se déduiront par analogie de l'histoire des composés arborescents.

*Alcools dérivés des carbures naphthaliques et anthracéniques.* — La naphthaline et l'anthracène, ainsi que leurs dérivés, se rattachent par plus d'un point aux carbures benziniques. Ce que l'on sait de leur constitution probable permet d'y admettre l'existence de noyaux benziniques. Il n'est donc pas étonnant de voir ces carbures fournir par une hydroxylation réalisée par les méthodes décrites plus haut des espèces d'alcools très voisins des phénols proprement dits :

Les naphtols  $C^{10}H^7(OH)$ ,  $C^{10}H^6(\Theta H)^2$ ,  $C^{10}H^5(OH)^3$ ;

L'anthrol  $C^{14}H^2(\Theta H)$ ;

L'oxyanthroquinone  $C^{14}H^7O^2(\Theta H)$ ;

Les di et trioxyanthraquinones  $C^{14}H^6O^2(\Theta H)^2$  et  $C^{14}H^5O^3(\Theta H)^3$ , représentent des phénols particuliers à ces familles de carbures.

Nous voyons d'après ce rapide aperçu des diverses espèces de dérivés hydroxylés des carbures qu'on peut les subdiviser en deux genres principaux, qui sont :

1° Les alcools proprement dits ou vrais. L'hydroxyle y est en relations avec un résidu de carbure arborescent isolé ou lié lui-même à un ou plusieurs résidus de noyaux benziniques.

2° Les phénols ou phénalcools. L'hydroxyle s'y trouve en relations avec un résidu de noyau benzinique libre ou associé à d'autres noyaux benziniques ou encore à des résidus de carbures arborescents. Ces corps seront étudiés plus tard.

#### Alcools vrais.

Ils se subdivisent en alcools forméniques dérivés d'un carbure arborescent forménique, en alcools éthyléniques ou incomplets dérivés d'un carbure incomplet éthylénique arborescent, en alcools acétyléniques dérivés d'un carbure arborescent, incomplet et acétylénique. A chacun de ces groupes d'alcools viennent s'en juxtaposer d'autres dans lesquels le carbure arborescent originaire est en outre uni à des résidus de noyaux benziniques. Cette circonstance ne modifie pas très profondément les caractères généraux des alcools forméniques, éthyléniques, etc.,

et ce que nous dirons de ces diverses variétés types s'appliquera en général aux alcools à carbures originaires mixtes.

Alcools forméniques.

*Caractères principaux.* — Ils contiennent  $\Theta\text{H}$  lié à  $\text{E}^n\text{H}^{2n+1}$  et font double décomposition avec les acides en donnant des éthers.

Un alcool forménique peut être envisagé comme engendré aux dépens d'un carbure forménique par la substitution unique ou multiple du résidu  $\Theta\text{H}$  à  $\text{H}$ . Le nombre des substitutions et la position relative de  $\Theta\text{H}$  dans la molécule influent sur les propriétés et permettent de dériver d'un même carbure plus ou moins d'alcools isomères ou de composition différente, suivant l'état de condensation du carbure ou, pour une même condensation, suivant sa constitution.

Le pentane primaire peut donner trois monalcools, dont un primaire et deux secondaires.

Le pentane quaternaire ne fournit qu'un seul alcool, primaire.

Le pentane tertiaire engendre deux monalcools primaires, un alcool secondaire et un alcool tertiaire.

Les alcools forméniques se divisent suivant le nombre de fonctions alcooliques afférentes à une même molécule ou suivant le degré de substitution de  $\Theta\text{H}$  à  $\text{H}$  en :

- monalcools — alcools monatomiques, alcools ou carbinols ;
- bialcools — alcools biatomiques, glycols ;
- trialcools — alcools triatomiques, glycérols ;
- tétralcools — alcools tétratomiques, érythrols ;
- pentalcools — alcools pentatomiques, »
- hexalcools — alcools hexatomiques, mannitol, etc.

Chacun de ces groupes se subdivise à son tour en divers genres.

Ils se partagent, en outre, comme nous l'avons déjà vu, en alcools primaires contenant le groupe  $\text{CH}^2 \cdot \Theta\text{H}$ , en alcools secondaires caractérisés par le groupe  $\text{CH} \cdot \Theta\text{H}$  et en alcools tertiaires à groupe  $\text{C} \cdot \Theta\text{H}$ .

*Nomenclature.* — La nomenclature de ces alcools laisse encore beaucoup à désirer et n'est pas basée sur des règles suffisamment solides.

Pour les termes inférieurs la méthode de M. Kolbe, t. III, p. 135, suffit la plupart du temps. Elle a l'avantage d'indiquer, par le nombre des radicaux alcooliques qui précèdent le mot générique *carbinol*, la nature primaire, secondaire ou tertiaire de l'alcool ; mais dès que les radicaux substitués à  $\text{H}$  dans le carbinol  $\text{CH}^2 \cdot \Theta\text{H}$  sont un peu compliqués, elle ne permet plus de fixer le lecteur sur l'espèce du radical.

Le nom d'un alcool n'est complet que s'il fournit toutes les indications sur sa constitution et s'il permet d'écrire sa formule décomposée.

L'essai d'une nomenclature des carbures forméniques esquissée plus haut, p. 56, nous ouvre la voie pour atteindre ce but.

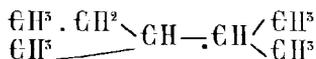
Pour le carbure nous disions :

pentane, hexane, heptane,

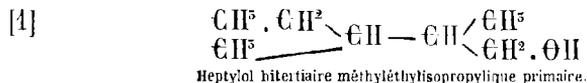
primaire, tertiaire, bitertiaire, quaternaire, en faisant suivre les noms des radicaux ou résidus alcooliques substitués aux H de l'un des groupes  $\text{C}\text{H}^3$  envisagé comme formène initial. Cette manière de procéder souffre de la même cause générale d'insuccès que celle de Kolbe, mais par l'emploi combiné des mots primaire, tertiaire, bitertiaire, etc., elle donne la liberté d'aller beaucoup plus loin et d'atteindre presque tous les cas d'isomérisie jusqu'à présent connus. Ce qui a suffi pour les carbures forméniques conviendra aussi à leurs dérivés alcooliques ou autres.

Aux mots *méthane*, *éthane*, *propane*, *butane*, *pentane*, *hexane*, qui indiquent qu'il s'agit d'un carbure forménique et qui fixent sur la valeur de l'exposant  $n$  de C, nous substituons les mots *méthylol*, *éthylol*, *propylol*, *butylol*, *pentylol*, *hexylol* conduisant au même but et rappelant la nature alcoolique; le reste du nom suivra comme pour le carbure générateur, en ayant soin d'énoncer en dernier lieu le résidu forménique auquel se trouve attaché l'hydroxyle alcoolique; enfin on fera intervenir les mots *primaire*, *secondaire*, *tertiaire* pour indiquer l'espèce ou la catégorie de l'alcool.

Soit, par exemple, l'heptane bitertiaire méthyléthylisopropylique



La substitution de  $\text{O}\text{H}$  à H dans l'un des groupes  $\text{C}\text{H}^3$ ,  $\text{C}\text{H}^2$ ,  $\text{C}\text{H}$  donnera les alcools suivants, susceptibles d'être nommés immédiatement :



Heptyl bitertiaire méthyléthylisopropylique primaire.

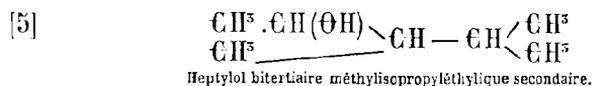
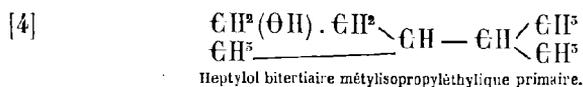
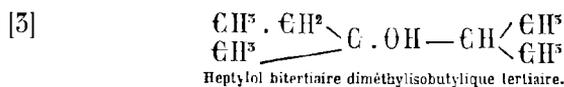
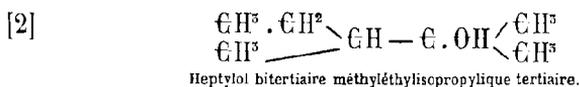
Le nom se décompose ainsi

hept       $n = 7$   
ol      = alcool

Bitertiaire — le carbure générateur contient deux groupes CH; — il est méthyléthylisopropylique : envisagé comme dérivé du formène,  $\text{C}\text{H}^3$ , le carbure générateur contient les résidus éthyle, méthyle et propyle tertiaire ou isopropyle. A cause du bitertiaire, le propyle est attaché par le groupe central  $\text{C}\text{H}^2$  déshydrogéné et transformé en  $\text{C}\text{H}$ .

Propylique à la fin — OH alcoolique est substitué dans le propyle tertiaire.

Primaire — OH alcoolique est en relation avec un groupe  $\text{C}\text{H}^3$ .



Nous nommerions ainsi sans difficulté tous les alcools dérivés de l'heptane ou de l'octane, en nous servant, à quelques modifications près, des mêmes règles que pour les carbures forméniques eux-mêmes.

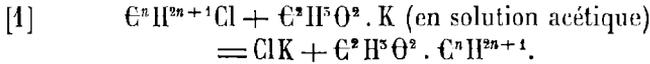
*État naturel.* — Les alcools existent rarement tout formés dans les règnes végétal ou animal. On en rencontre cependant quelques spécimens associés à des acides, sous forme d'éthers composés. Tels sont : l'huile de *Spiræa ulmaria* ou essence de reine des prés, éther salicylique de l'alcool méthylique; le blanc de baleine ou éther palmitique de l'alcool éthérique  $\text{C}^{16}\text{H}^{34}\text{O}$ ; l'alcool hexylique normal est contenu à l'état d'éther butyrique dans l'huile volatile de la graine de *Heracleum giganteum*; l'alcool octylique normal, octylol normal primaire, est contenu sous forme d'éther acétique dans l'huile volatile de la graine de *Heracleum spondylium*; l'alcool cérylique  $\text{C}^{27}\text{H}^{56}\text{O}$  constitue, à l'état de palmitate et de cérotate, la cire de Chine et la cire d'opium; l'alcool myricique se rencontre à l'état de palmitate dans la cire d'abeilles. Il suffit de saponifier ces éthers par une ébullition avec la potasse pour isoler les alcools correspondants.

*Modes de formation.* — Un certain nombre d'alcools primaires, secondaires et même tertiaires prennent naissance par la fermentation des liqueurs sucrées ou de la glycérine (voir *Fermentation*). Tels sont : l'alcool éthylique, l'alcool propylique normal ou primaire; l'alcool butylique normal, l'alcool isobutylique primaire ou butylol tertiaire triméthylitique primaire; l'alcool butylique tertiaire, le pentylol tertiaire diméthyléthylitique primaire. Tous ces alcools se trouvent en quantités plus ou moins grandes dans les flegmes de fermentation des jus sucrés naturels.

L'alcool méthylique prend naissance par la décomposition sèche du bois.

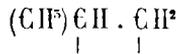
Les autres modes de formation constituent des procédés de synthèse réguliers et susceptibles d'être formulés par une équation. Tels sont :

1° La transformation d'un carbure forménique en alcool en passant par un dérivé monochloré ou monobromé. Cette réaction est déjà décrite page 131 et donne naissance à un alcool primaire si le chlore est fixé à un groupe  $\text{C}^n\text{H}^2$ , à un alcool secondaire si Cl est en relation avec  $\text{C}^n\text{H}$ , à un alcool tertiaire si Cl correspond à un groupe  $\text{C}$  :



2° La transformation d'un carbure éthylénique en dérivé monochloré ou monoiodé d'un carbure forménique par addition de  $\text{ClH}$  ou de  $\text{BrH}$  ou de  $\text{IH}$ , conversion ultérieure du dérivé monochloré en acétate et en alcool d'après les réactions [1] et [2]. Suivant la constitution du carbure éthylénique, on forme ainsi des alcools secondaires ou tertiaires.

Le propylène ou méthyléthylène



pourrait donner par addition de  $\text{ClH}$  ou de  $\text{IH}$

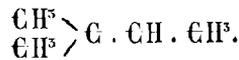


ou chlorure secondaire  $(\text{C}^2\text{H}^3)\text{C}^n\text{HCl} \cdot \text{C}^n\text{H}^2$ .

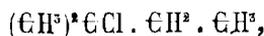
Généralement c'est le second cas qui est réalisé, c'est-à-dire que le chlore ou l'iode se mettent en relation avec le groupe carbone incomplet le moins riche en hydrogène.

Considérons l'amylène obtenu par la déshydratation de l'alcool amylique ordinaire ou de fermentation.

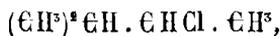
Il résulte d'un ensemble de faits que nous discuterons plus tard, que ce carbure doit avoir une constitution représentée par la formule



En s'unissant à l'acide chlorhydrique, il donne un chlorure tertiaire



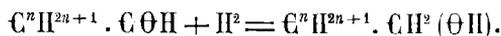
et non le chlorure secondaire



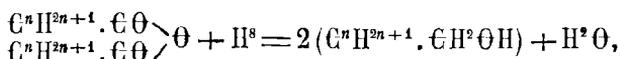
le chlore se mettant toujours en relation plus directe avec l'atome de carbone le moins hydrogéné.

L'alcool dérivé de ce chlorure sera un alcool tertiaire<sup>1</sup>.

3° Hydrogénation des aldéhydes au moyen de sodium, en ayant soin de maintenir le liquide neutre ou légèrement acide, ou encore par le zinc et l'acide chlorhydrique. Cette réaction fournit toujours des alcools primaires :

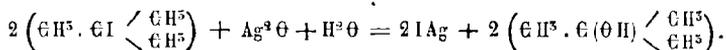


Il en est de même de l'hydrogénation des acides anhydres par le sodium,



ou d'un mélange de l'acide et du chlorure d'acide correspondant; dans cette dernière condition on obtient l'éther composé de l'alcool<sup>2</sup>.

1. De là résulte un moyen pour passer d'un alcool primaire à un alcool secondaire ou tertiaire. L'alcool primaire est converti par l'acide chlorhydrique en chlorure primaire; celui-ci, traité par l'hydrate de potasse, donne le carbure éthylénique; le chlore se sépare en s'unissant à 1 atome d'hydrogène pris au groupe voisin le moins hydrogéné  $C H^2$  ou  $C H$ , s'il y en a. Lorsque ensuite on unit ce carbure éthylénique à un hydracide, l'élément halogène occupe la place la moins hydrogénée, et il se forme un chlorure secondaire ou tertiaire que l'on convertit directement en alcool correspondant. Soit, par exemple, l'alcool butylique normal  $C H^5 \cdot C H^2 \cdot C H^2 \cdot C H^2 (\Theta H)$ ; avec l'acide chlorhydrique, il donne le chlorure de butyle normal  $C H^5 \cdot C H^2 \cdot C H^2 \cdot C H^2 Cl$ ; celui-ci, traité par l'hydrate de potasse, fournit le butylène  $C H^5 \cdot C H^2 \cdot C H \cdot C H^2$ , qu'une addition d'acide chlorhydrique convertit en chlorure de butyle secondaire  $C H^5 \cdot C H^2 \cdot C H Cl \cdot C H^2$ , donnant l'alcool secondaire  $C H^5 \cdot C H^2 \cdot C H (\Theta H) \cdot C H^2$ . Le chlorure de butyle secondaire, soumis à l'influence de l'hydrate de potasse, doit donner un butylène de forme  $C H^5 \cdot C H \cdot C H \cdot C H^2$ , distinct du précédent, l'hydrogène étant toujours enlevé au groupe le moins hydrogéné; mais, vu la symétrie, ce butylène reproduit par addition de  $C H$  le chlorure secondaire précédent. Si nous prenons comme point de départ l'alcool butylique primaire dérivé du butane tertiaire,  $C H^5 \cdot C H \begin{matrix} / \\ \backslash \end{matrix} \begin{matrix} C H^2 (\Theta H) \\ C H^3 \end{matrix}$ , cet alcool transformé en en chlorure donne  $C H^5 \cdot C H \begin{matrix} / \\ \backslash \end{matrix} \begin{matrix} C H^2 Cl \\ C H^3 \end{matrix}$ , qui, traité par la potasse, fournit le butylène  $C H^5 \cdot C \begin{matrix} / \\ \backslash \end{matrix} \begin{matrix} C H^2 \\ C H^3 \end{matrix}$ . Le nouveau butylène donnera par addition de  $HCl$  le chlorure tertiaire  $C H^5 \cdot C Cl \begin{matrix} / \\ \backslash \end{matrix} \begin{matrix} C H^3 \\ C H^3 \end{matrix}$ , auquel correspond l'alcool butylique tertiaire  $C H^5 \cdot C (\Theta H) \begin{matrix} / \\ \backslash \end{matrix} \begin{matrix} C H^3 \\ C H^3 \end{matrix}$ . D'un alcool primaire on peut donc passer immédiatement à un alcool secondaire ou à un alcool tertiaire, selon la constitution du carbure formé servant de type générateur. En pratique, il vaut mieux combiner le carbure éthylénique  $C H^5 \cdot C \begin{matrix} / \\ \backslash \end{matrix} \begin{matrix} C H^2 \\ C H^3 \end{matrix}$  à  $I H$  et traiter l'iodure tertiaire  $C H^5 \cdot C I \begin{matrix} / \\ \backslash \end{matrix} \begin{matrix} C H^3 \\ C H^3 \end{matrix}$  par l'oxyde d'argent humide :

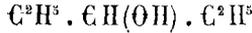


Il n'est même pas nécessaire, dans ce cas particulier, de passer par toute la série de ces opérations. Le chlorure primaire  $C H^5 \cdot C H \begin{matrix} / \\ \backslash \end{matrix} \begin{matrix} C H^2 Cl \\ C H^3 \end{matrix}$  et son analogue le bromure se changent presque complètement en chlorure et en bromure tertiaires, lorsqu'on les chauffe vers 230 ou 240°; par suite d'une transposition moléculaire  $C H^5 \cdot C H \begin{matrix} / \\ \backslash \end{matrix} \begin{matrix} C H^2 Br \\ C H^3 \end{matrix}$  devient  $C H^5 \cdot C Br \begin{matrix} / \\ \backslash \end{matrix} \begin{matrix} C H^3 \\ C H^3 \end{matrix}$ .

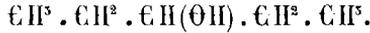
2. L'hydrogénation des aldéhydes constitue un moyen très général pour la synthèse d'alcools



Si, au lieu de 2 molécules d'iodure de méthyle et de 2 molécules d'iodure d'éthyle, on fait intervenir 4 molécules du dernier, on atteindra par le même cycle de réactions le composé



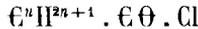
ou



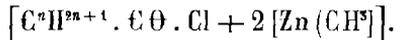
Alcool amylique secondaire symétrique.

6° Nous avons déjà vu que quelques alcools tertiaires peuvent se former par la transformation d'un dérivé chloré tertiaire, obtenu par l'action du chlore sur certains carbures forméniques contenant le groupe CH ou par l'addition de ClH à des carbures éthyléniques convenablement constitués, tels que l'amylène dérivé de l'alcool amylique. La méthode classique qui a donné lieu à la découverte de cette variété d'alcools est d'un autre ordre :

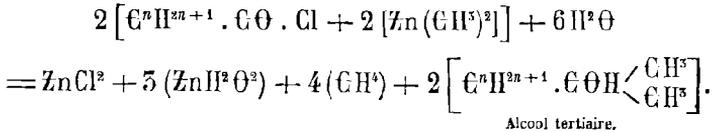
On fait réagir 1 molécule d'un chlorure d'acide



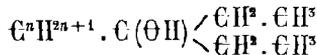
sur 2 molécules de zinc-méthyle ou de zinc-éthyle. La réaction s'effectue avec dégagement de chaleur et le tout se prend en masse cristalline; celle-ci est représentée par la formule empirique



L'eau la décompose en chlorure et oxyde de zinc, formène et alcool tertiaire. On a



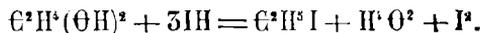
En remplaçant le zinc-méthyle par du zinc-éthyle, il se formerait



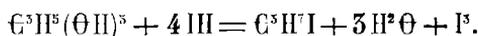
C'est donc le groupe CΘ du chlorure d'acide qui se trouve converti en groupe CΘH liant trois résidus alcooliques, l'un appartenant à l'acide et les deux autres au composé organométallique.

7° Certains iodures alcooliques prennent naissance par l'action de l'acide iodhydrique ou de l'iodure de phosphore sur les polyalcools forméniques.

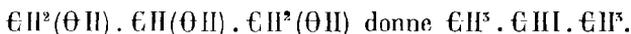
Le glycol et l'acide iodhydrique donnent



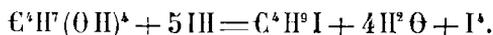
La glycérine et l'acide iodhydrique donnent



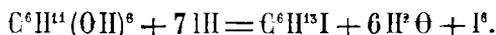
Conformément à la règle précédemment posée, l'iode se fixe au carbone le moins hydrogéné et l'iodure  $C^3H^7I$  est secondaire (iodure isopropylique) :



L'érythrite et l'acide iodhydrique donnent



La mannite et l'acide iodhydrique donnent



*Propriétés physiques.* — Pour trouver des relations entre les propriétés physiques et les poids moléculaires des alcools forméniques, il convient de ne comparer que des termes appartenant à un même groupe.

L'isomérisie des alcools dépend de deux ordres de causes.

En rattachant l'alcool à un carbure forménique, nous savons :

1° Qu'un même carbure forménique peut engendrer plusieurs alcools suivant la position du résidu OH;

2° Que deux alcools isomères peuvent dériver de deux carbures forméniques distincts.

D'après cela, nous ne devrions mettre en regard que les caractères physiques des alcools de même ordre, primaires, secondaires, tertiaires, dérivés d'un même groupe de carbures.

Malheureusement ces diverses séries ne sont pas encore assez complètes pour permettre une solution satisfaisante. La première cause d'isomérisie semble influencer plus profondément sur les propriétés que la seconde : nous pouvons donc nous borner, là où les lacunes sont trop grandes, à comparer entre eux les alcools primaires, les alcools secondaires et les alcools tertiaires, quelle que soit la constitution du carbure générateur.

TABLEAU DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES MONALCOOLS FORMÉNIQUES PRIMAIRES  
DÉRIVÉS DES CARBURES NORMAUX.

	Point d'ébullition.	État.	Densité.
Méthylol . . . .	66 à 67°	Liquide.	0,798 à 0°
Éthylol . . . .	78°	Non solidifiable à — 100°.	0,80625 à 0°
Propylol . . . .	97° <sub>4</sub>	Liquide insoluble dans une solution concentrée de chlorure de calcium.	0,8066 à 15°
Butylol . . . .	116° <sub>9</sub>	Liquide, soluble dans 12 volumes d'eau à 22°.	0,824
Amylol . . . .	137°	Liquide insoluble.	0,8296 à 0°
Hexylol . . . .	157 à 158°	Liquide insoluble.	0,819 à 25°
Heptylol . . . .	175 à 177°	Liquide insoluble.	»
Octylol . . . .	190 à 192°	Liquide insoluble.	0,83 à 16°

La constitution des alcools plus élevés n'étant pas encore fixée sur des bases certaines, il n'y a que peu d'intérêt à poursuivre plus loin ces rapprochements.

Le nonylol bout à 200° environ.

Le decilol bout de 210 à 215°.

On voit, d'après ce tableau, que les densités vont en augmentant assez régulièrement d'un terme à l'autre. La solubilité dans l'eau diminue à mesure que le carbone s'accumule dans la molécule. Pour les points d'ébullition, depuis l'alcool éthylique jusqu'à l'alcool heptylique, on observe d'un terme à l'autre une différence assez constante de 19°,5 à 20°.

Entre l'alcool méthylique et l'alcool éthylique, la différence n'est que de 12°. Nous avons déjà eu l'occasion de dire que le méthylol occupe une place à part et ne peut pas être envisagé comme un véritable alcool primaire.

TABLEAU DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES MONALCOOLS FORMÉNIQUES PRIMAIRES  
DÉRIVÉS DE CARBURES TERTIAIRES.

	Point d'ébullition.	État.	Densité.
Butylol tertiaire triméthylque primaire . . . . .	108°,4	Soluble dans 10 parties d'eau.	0,8003 à 18°
Amylol tertiaire diméthyléthylque primaire . . . . .	129 à 130°		0,825 à 0°

Dans cette série, on ne connaît que ces deux termes; il est donc difficile d'établir des règles de variation. La différence entre les points d'ébullition paraît être la même que pour les alcools précédents, soit 21 à 22°.

Comparés aux alcools primaires de la première série, isomères avec eux, ils offrent des points d'ébullition de 8 à 9° moins élevés.

Alcool butylique normal . . . . .	116°,9
— isobutylique. . . . .	108°,4
Différence. . . . .	8°,5
Alcool amylique normal . . . . .	137°,0
— isoamylique. . . . .	129°,0
Différence. . . . .	8°,0

TABLEAU DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES MONALCOOLS FORMÉNIQUES SECONDAIRES  
DÉRIVÉS DE CARBURES PRIMAIRES.

	Point d'ébullition.	État.	Densité.
Alcool isopropylique $C_2H_5 \cdot C_2H(OH) \cdot C_2H_5$	82°,8	Miscible à l'eau en toutes proportions.	0,7876 à 16°
— butylique $C_2H_5 \cdot C_2H^2 \cdot C_2H(OH) \cdot C_2H_5$	96 à 98°	Assez soluble.	0,85 à 0°
— amylique $C_2H_5 \cdot C_2H^2 \cdot C_2H^2 \cdot C_2H(OH) \cdot C_2H_5$	118 à 119°,5	Insoluble.	0,825 à 0°
— — $C_2H_5 \cdot C_2H^2 \cdot C_2H(OH) \cdot C_2H^2 \cdot C_2H_5$	116 à 117°		0,832 à 0°
— hexylique $C_2H_5 \cdot C_2H^2 \cdot C_2H^2 \cdot C_2H^2 \cdot C_2H(OH) \cdot C_2H_5$	137°		0,8227 à 0°
— — $C_2H_5 \cdot C_2H^2 \cdot C_2H^2 \cdot C_2H(OH) \cdot C_2H^2 \cdot C_2H_5$	134 à 135°		0,834 à 0°
— heptylique $C_2H_5 \cdot C_2H^2 \cdot C_2H^2 \cdot C_2H(OH) \cdot C_2H^2 \cdot C_2H^2 \cdot C_2H_5$	149 à 150°		0,814 à 25°
— octylique $C_2H_5 \cdot C_2H^2 \cdot . . . . . C_2H(OH) \cdot C_2H^2$	179°,5		

La position de  $\Theta\text{H}$  dans la molécule n'influe pas sensiblement sur le point d'ébullition, pourvu qu'elle soit secondaire; la différence entre les deux alcools amyliques secondaires normaux n'est que de 1,5 à 2°,5; il en est de même pour les deux alcools hexyliques secondaires.

D'un terme à l'autre, la différence semble varier sans grande régularité.

Il est remarquable que les alcools secondaires dérivés de carbures forméniques normaux ont à peu de chose près les mêmes points d'ébullition que leurs homologues immédiatement inférieurs dans la série des alcools primaires normaux :

Alcool éthylique primaire normal . . . .	78°	$\text{C}^2\text{H}^6\Theta$
— propylique secondaire normal. . . .	82°,8	$\text{C}^3\text{H}^8\Theta$
— propylique primaire normal. . . .	97°,4	$\text{C}^3\text{H}^8\Theta$
— butylique secondaire normal . . . .	96 à 98°	$\text{C}^4\text{H}^{10}\Theta$
— butylique primaire normal . . . .	116°,9	$\text{C}^4\text{H}^{10}\Theta$
— amylique secondaire normal. . . .	116 à 117°	$\text{C}^5\text{H}^{12}\Theta$
— amylique primaire normal . . . .	157°	$\text{C}^5\text{H}^{12}\Theta$
— hexylique secondaire normal . . . .	137°	$\text{C}^6\text{H}^{14}\Theta$
— hexylique primaire normal . . . .	157 à 158°	$\text{C}^6\text{H}^{14}\Theta$
— heptylique secondaire normal. . . .	149 à 150°	$\text{C}^7\text{H}^{16}\Theta$
— heptylique primaire normal. . . .	175 à 177°	—
— octylique secondaire normal. . . .	179°,5	—

Viendrait ensuite le tableau des propriétés physiques des monalcools forméniques secondaires dérivés de carbures tertiaires. Mais l'expérience ne permet de faire aucune comparaison, le nombre des termes connus étant trop restreint.

Nous réunissons tous les alcools tertiaires, quelle que soit la forme du carbure.

Ces alcools ont une grande tendance à cristalliser, tendance qui se retrouve dans les carbures quaternaires correspondants.

TABLEAU DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES MONALCOOLS FORMÉNIQUES TERTIAIRES.

Alcool butylique tertiaire ou butylol tertiaire triméthyl- lique tertiaire . . . . . ( $\text{C}^4\text{H}^9$ ) $\Theta$ ( $\Theta\text{H}$ )	83 à 84°	Miscible à l'eau en toutes proportions et formant un hydrate, fusible à 29°.
Alcool amylique tertiaire ou pentylol tertiaire diméthyl- éthylque tertiaire . . . . . ( $\text{C}^5\text{H}^9$ ) $\Theta$ ( $\text{C}^2\text{H}^5$ ) $\Theta$ ( $\Theta\text{H}$ )	96 à 97°	
Alcools hexyliques tertiaires : 1° Hexylol tertiaire diméthyl- propylique tertiaire . . . . . ( $\text{C}^6\text{H}^9$ ) $\Theta$ ( $\text{C}^3\text{H}^7$ ) $\Theta$ ( $\Theta\text{H}$ )	115°	

2° Hexylol bitertiaire diméthylisopropylique tertiaire . . . . .	$(C^6H^5)^2 [C^6H(C^6H^5)^2] C^6(ΘH)$	112 à 113°
3° Hexylol tertiaire diéthylméthylique tertiaire . . . . .	$(C^2H^5)^2 (C^6H^5) C^6(ΘH)$	120°
Alcools heptyliques tertiaires :		
1° Heptylol tertiaire triéthylque tertiaire . . . . .	$(C^2H^5)^3 C^6(ΘH)$	140 à 142°
2° Heptylol bitertiaire diméthylisobutylique tertiaire . . . . .	$(C^6H^5)[C^6H(C^6H^5)(C^2H^5)]C^6(ΘH)$	129 à 131°
3° Heptylol quaternaire tertiaire triméthylisopropylique tertiaire . . . . .	$(C^6H^5)^3 C^6.C^6(ΘH)(C^6H^5)^2$	131 à 132°
Alcool octylique tertiaire diéthylpropylique . . . . .	$(C^2H^5)^2 (C^3H^7).C^6(ΘH)$	179° <sub>0</sub>

Si l'on compare les alcools tertiaires homologues dérivés de carbures tertiaires, les différences des points d'ébullition vont en croissant rapidement :

$$\Delta = 13 = 19 = 25 = 39^{\circ},5.$$

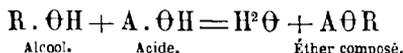
Voici encore quelques points d'ébullition dont on ne peut tirer aucune conclusion :

Alcool nonylique . . . . .	200°.
— décylque . . . . .	210 à 215°.
— cétylique . . . . .	$C^{16}H^{33}Θ$ Fusible à 50°, distille sans décomposition.
— cérylique . . . . .	$C^{27}H^{56}Θ$ — à 79°.
— myricique . . . . .	$C^{30}H^{62}Θ$ — à 88°.

*Propriétés chimiques des monalcools forméniques.* — Nous nous adresserons d'abord à la propriété fondamentale des alcools, la faculté d'agir sur un acide (hydracide ou oxacide hydraté) et de donner un éther, avec élimination d'eau.

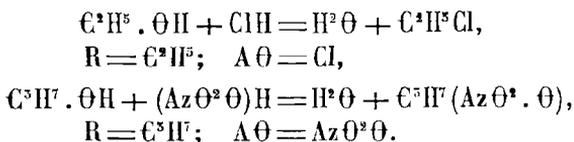
Comme il s'agit de monalcools, la réaction est des plus simples ; elle a lieu entre 1 molécule d'alcool et 1 molécule d'acide monobasique ou polybasique, ou entre 2 molécules d'alcool et 1 molécule d'un acide bibasique, ou entre 3 molécules d'alcool et 1 molécule d'un acide tribasique, etc.

Un acide polybasique pouvant être considéré comme formé de 2 ou de plusieurs molécules d'acide condensées en une seule, on peut dire que l'action se passe entre une fonction alcoolique et une fonction acide ; elle est suffisamment représentée par l'équation



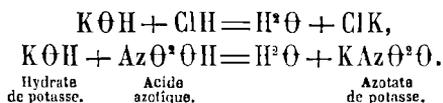
R = résidu forménique  $C^n H^{2n+1}$  ; A = résidu d'acide.

EXEMPLES :



La réaction génératrice des éthers se trouve ainsi définie en ce qui touche les termes initiaux et les termes finals; il nous reste à l'étudier au point de vue des conditions qui la favorisent et la limitent.

À n'envisager que la forme du phénomène, il est comparable à ce qui se passe lorsqu'on met un acide en présence d'un hydrate alcalin :



Mais, dans ce cas, la double décomposition a lieu à froid aussitôt que le contact des deux corps est établi, et avec dégagement de chaleur; elle se poursuit en un temps très court jusqu'à épuisement de l'un ou de l'autre composé, ou des deux s'ils sont employés en proportions moléculaires.

Entre un alcool et un acide, l'échange des résidus exige toujours un temps *très appréciable*, souvent même *très long*, surtout à la température ordinaire; la rapidité de la réaction est augmentée par l'intervention de la chaleur; enfin, si les produits de la réaction ne sont pas soustraits au milieu des termes réagissants, la transformation en éther est limitée avant l'épuisement de l'un ou de l'autre agent, ou des deux s'ils sont en doses moléculaires.

Prenons un mélange homogène et liquide de 1 molécule de monalcool et de 1 molécule d'acide monobasique, plaçons-nous dans les conditions convenables pour que la réaction puisse s'effectuer, nous constaterons :

1° Que l'éthérification s'opère progressivement et non subitement, même dans un milieu homogène ;

2° Qu'elle atteint une limite que l'on ne peut dépasser; la masse initiale étant  $n(\text{R}\Theta\text{H}) + n(\text{A}\Theta\text{H})$ , la masse finale ou limite, qui subsiste indéfiniment malgré le maintien des conditions déterminantes, sera

$$\begin{aligned} m(\text{R}\Theta\text{H}) + m(\text{A}\Theta\text{H}) + p(\text{R}\Theta\text{A}) + p\text{H}^2\Theta; \\ \text{Alcool.} \qquad \qquad \text{Acide.} \qquad \qquad \text{Éther.} \qquad \qquad \text{Eau.} \\ m + p = n. \end{aligned}$$

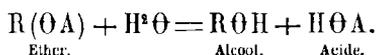
L'étude des vitesses d'éthérification, la recherche des causes qui les modifient, la détermination des limites d'éthérification offrent un intérêt philosophique de premier ordre.

Cette face de la question de l'éthérification a été abordée pour la première fois par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles<sup>1</sup>. Ils ont étudié plus particulièrement l'action des acides *organiques* sur les alcools. A cette époque, l'isomérisie dans la famille des alcools n'avait pas encore pris l'extension et l'importance qu'elle a acquise depuis. M. Mentschutkin reprit ce sujet vers 1877<sup>2</sup>, en se plaçant surtout sur le terrain de l'influence exercée par la constitution sur les phases du phénomène. Enfin M. Villiers<sup>3</sup> s'est occupé récemment de l'éthérification par les acides minéraux.

Nous consignerons les résultats généraux obtenus par ces divers expérimentateurs, en réservant les particularités pour l'étude de chaque alcool.

Les expériences de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles consistaient généralement à introduire les substances que l'on faisait réagir dans des vases scellés, tubes ou matras, à les chauffer à une température déterminée pendant un temps plus ou moins long, et à analyser les produits<sup>4</sup>. Dans les expériences réalisées à 100°, on a fait usage d'un bain-marie fermé, communiquant avec un réfrigérant ascendant à reflux; les températures au-dessus de 100° étaient obtenues au moyen du bain d'huile vertical, avec tubes scellés placés dans des canons de fusil.

Le fait le plus saillant mis en lumière par ces recherches est l'existence constante d'une limite d'éthérification, limite à laquelle on arrive au bout d'un temps plus ou moins long, bien avant que les corps réagissants ne soient épuisés. La raison de cette limite se trouve dans une réaction inverse se passant entre l'eau et l'éther formés, réaction qui tend à la séparation de l'alcool et de l'acide :



L'expérience apprend, en effet, que deux systèmes formés, l'un de quantités équivalentes d'alcool et d'acide, l'autre de quantités équivalentes d'eau et d'éther composé, placés dans les mêmes conditions de température, finissent, au bout d'un certain temps, par arriver au même résultat, c'est-à-dire à des mélanges d'eau, d'éther, d'acide et d'alcool identiquement constitués. La limite d'éthérification est donc atteinte

1. *Recherches sur les affinités*, par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles; *Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. LXV, p. 385; t. LXVI, p. 1; t. LXVIII, p. 225.

2. Mentschutkin, *Mémoires de l'Académie impériale des sciences de Saint-Pétersbourg*, (7<sup>e</sup> série), t. XXV, n° 5; *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 17-8, 1898, 2240; t. XI, p. 679, 992, 1507, 2117, 2148; t. XII, p. 665, 2168; t. XIII, p. 162.

3. Villiers, *Annales de Chimie et de Physique*, (5), t. XXI, p. 72.

4. M. Alvaro Reynoso avait déjà proposé l'emploi des vases clos, dans un travail sur la théorie de la génération de l'éther sulfurique, afin de pouvoir faire intervenir le temps (*Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. XLVIII, p. 385).

lorsque les deux réactions inverses qui peuvent se produire sont en équilibre. Un semblable système quaternaire ne serait évidemment plus modifié par une prolongation dans la durée des conditions déterminantes.

Fixons les idées par des exemples. Soit un mélange de :

Acide acétique. . . . .	241 <sup>r</sup> ,4	} quantités équivalentes
Alcool . . . . .	185 <sup>r</sup> ,0	

maintenu à la température de 6 à 9°. La quantité d'acide étherifié s'est trouvée :

Au bout de 1 jour égale à	0,9	pour 100 de l'acide primitif.
— de 3 jours égale à	2,7	— —
— de 72 jours égale à	26,0	— —

*La combinaison s'opère par conséquent d'une manière progressive.*

Un semblable mélange maintenu à 260° pendant 100 heures ne contenait à l'état d'éther acétique que 69,8 pour 100 de l'acide primitif.

*La combinaison n'est donc jamais complète.*

Un équivalent d'alcool et un équivalent d'acide benzoïque étant chauffés vers 200°,

Au bout de 5 heures, la proportion		
d'acide étherifié s'élevait à . . . .	49,0	pour 100 d'acide employé.
Au bout de 20 heures, elle était de . .	66,3	— —
Au bout de 28 heures, elle était de . .	66,5	— —

La dose d'acide étherifié cessait d'augmenter à partir de la vingtième heure.

*Donc la proportion d'éther neutre formé tend vers une limite.*

Les trois propositions précédentes s'appliquent à la décomposition inverse d'un éther par l'eau.

*La décomposition d'un éther par l'eau s'opère d'une manière progressive.*

1 molécule d'éther benzoïque + 6 molécules d'eau, chauffés à 200°, ont donné :

Au bout de 7 heures. . . . .	24,1	pour 100 d'éther décomposé.
Au bout de 20 heures. . . . .	54,6	— —

*La décomposition d'un éther par l'eau n'est jamais complète.*

1 molécule d'éther benzoïque et 160 molécules d'eau chauffées vers 200° ont donné :

Après 2 heures . . . . .	18,2	pour 100 d'éther décomposé.
Après 6 heures . . . . .	47,0	— —
Après 16 heures . . . . .	88,8	— —

Ce dernier terme n'a pas été dépassé.

*La proportion d'éther décomposé tend vers une limite.*

1 molécule d'éther benzoïque et 1 molécule d'eau étant chauffées vers 200° pendant 24 heures, la proportion d'éther décomposé était de 55,5 pour 100.

Cette proportion n'a pu être dépassée, et il devait en être ainsi, puisque pour un mélange moléculaire d'alcool et d'acide benzoïque chauffé à 200° la limite d'éthérification est atteinte pour 66,5 d'acide employé :

$$66,5 \text{ est le complément de } 55,5, \\ 66,5 + 55,5 = 100.$$

Les limites des deux réactions inverses conduisent au même système final.

Pour un même système initial, alcool et acide, eau et éther, la température à laquelle on le maintient n'influe pas sur la valeur de la limite mais sur la vitesse de la réaction, de sorte que plus la température est élevée, plus tôt on atteint la limite ou l'équilibre. Dans les conditions ordinaires de température, 6 à 15°, le phénomène est très lent, on compte par semaines, tandis qu'à 200° on compte par heures ; aussi la limite dans le premier cas n'est-elle atteinte qu'au bout d'un temps très grand.

EXEMPLE :

1 molécule alcool acétique.

1 molécule alcool éthylique.

Température ambiante.

Acide éthérifié après 368 jours. . . 55,0 pour 100 d'acide initial 82,3 centièmes de la limite.

Température de 100°.

Acide éthérifié après 150 heures. 65,0 pour 100 d'acide initial 97,8 centièmes de la limite,

Température de 180°.

Acide éthérifié après 5 heures. . . 64,8

Ainsi, après 5 heures à 180°, on arrive au même résultat qu'au bout de 150 heures à 100° et plus loin qu'après 368 jours, à la température ordinaire.

Quelle que soit la température, la marche de l'éthérification obéit aux mêmes lois. Au début et pendant les premiers temps (jours et heures), la vitesse est constante, puis elle diminue progressivement et lentement, pour finir par devenir nulle.

Si l'on veut représenter le phénomène par une courbe dont les abscisses sont proportionnelles aux temps et les ordonnées proportionnelles aux quantités d'acide ou d'alcool combinés, on obtient une ligne

d'abord droite et inclinée à l'horizon, puis courbe à concavité tournée vers l'axe des abscisses et enfin une branche asymptotique tendant à devenir parallèle à cet axe.

Pour deux températures très distinctes, les deux courbes, d'abord écartées beaucoup, se rapprochent de plus en plus et finissent par se confondre.

La vitesse de décomposition d'un éther par l'eau est notablement moindre que celle de l'éthérification inverse. A égalité de températures, la limite est atteinte beaucoup moins vite dans le premier système que dans le second.

En comparant un même alcool à divers acides monobasiques ou bi-basiques, dans des conditions identiques autant que possible, les auteurs cités sont arrivés aux résultats suivants :

1° En ce qui concerne l'équilibre final de la réaction, la neutralisation partielle de l'acide atteint toujours sensiblement la même limite. A ce point de vue, les acides monobasiques et polybasiques ne diffèrent pas entre eux. Il n'en est pas de même pour les vitesses.

La vitesse de combinaison des acides d'une même série,  $C^nH^{2n}O^2$ , avec un alcool est d'autant moindre que l'équivalent de l'acide est plus grand et son point d'ébullition plus élevé. La même relation s'observe si l'on compare deux acides monobasiques de deux séries différentes.

EXEMPLE :

1 molécule alcool.

1 molécule acide.

A 100° après 5 heures. . . . .

{	Alcool ordinaire . . . . .	} 31,0	acide pour 100 combiné.
	Acide acétique. . . . .		
{	Alcool ordinaire . . . . .	} 17,1	—
	Acide butyrique . . . . .		

QUANTITÉ D'ACIDE NEUTRALISÉ POUR 100 D'ACIDE INITIAL.

Durée en jours.	Acide acétique.	Acide valérique.
22 jours. . . . .	14,0	5,2
72 — . . . . .	58,3	18,0
128 — . . . . .	46,8	21,8
154 — . . . . .	48,1	22,8
277 — . . . . .	53,7	31,4

ACIDE SATURÉ POUR 100 D'ACIDE INITIAL.

	A 170°, 5 heures.	A 180°, 5 heures.
Acide acétique. . . . .	64,1	64,8
Acide benzoïque. . . . .	24,1	49,0

La combinaison des acides polybasiques avec un alcool s'opère, en général, plus rapidement que celle des acides monobasiques dont le poids moléculaire leur est comparable.

## PROPORTION D'ACIDE ÉTHÉRIFIÉ POUR 100 D'ACIDE INITIAL.

Durée en heures.	Acide acétique.	Acide tartrique.	Acide citrique.
2 heures 50 minutes . . . . .	29,5	45,0	52,5
5 — . . . . .	35,5	54,7	48,6

Si l'on compare deux alcools homologues d'une même série en les mettant en conflit avec un même acide, dans les mêmes conditions de température, on trouve que les vitesses d'éthérisation ne diffèrent pas sensiblement, alors que les poids moléculaires offrent un écart très notable.

## PROPORTION D'ALCOOL ÉTHÉRIFIÉ POUR 100 D'ALCOOL INITIAL.

Durée en jours.	Alcool éthylique.	Alcool amylique.
22 jours. . . . .	14,0	12,6
72 — . . . . .	38,3	37,2
128 — . . . . .	46,8	45,0
154 — . . . . .	48,1	47,6
277 — . . . . .	53,7	55,5

L'alcool ordinaire comparé à l'alcool éthérique, à 100°, avec leur équivalent d'acide acétique, a donné :

## PROPORTION D'ALCOOL ÉTHÉRIFIÉ POUR 100 D'ALCOOL INITIAL.

Durée en heures.	Alcool éthylique. C <sup>2</sup> H <sup>6</sup> O.	Alcool éthérique. C <sup>16</sup> H <sup>32</sup> O.
9 heures . . . . .	41,2	58,7
40 — . . . . .	59,8	63,7

Ces analogies ne se retrouvent plus lorsqu'on veut comparer deux alcools appartenant à des séries différentes, tels que l'alcool ordinaire et la cholestérine ou le menthol.

Les conditions examinées jusqu'à présent n'influent pas sur la limite, mais sur les vitesses d'éthérisation. Pour un même alcool mis en conflit avec divers acides mono ou polybasiques, la limite d'éthérisation ne change pas. Il en est de même pour un même acide mis en conflit avec divers alcools.

La vitesse d'éthérisation croît, au contraire, avec la température; elle est à peu près indépendante du poids moléculaire des alcools d'une même série comparés à un même acide; pour un même alcool, toutes choses égales d'ailleurs, elle décroît à mesure que le poids moléculaire et le point d'ébullition de l'acide s'élèvent. Elle est plus grande pour les acides polybasiques que pour les acides monobasiques.

La pression, agissant sur des systèmes liquides, n'exerce pas d'influence sensible sur la marche du phénomène.

Deux systèmes identiquement constitués, dont l'un reste liquide, tandis que l'autre est converti en vapeur, ont des vitesses différentes.

L'éthérisation dans le système gazeux est plus lente que dans le liquide, et cela d'autant plus qu'il est plus dilaté. Il en est de même pour la réaction inverse.

Dans un système gazeux, la formation d'un éther neutre va plus loin que dans le même système liquide; la limite est reculée d'environ  $1/8$ .

La dilution au moyen d'un dissolvant inactif ralentit d'autant plus la réaction que la dilution est plus forte.

Toutes ces lois et les suivantes ne gardent leur valeur qu'autant que l'on opère avec des systèmes homogènes et restant tels pendant toute la durée de l'expérience. Il est évident que si, par suite d'une précipitation à l'état solide ou d'une séparation à l'état de liquide insoluble, l'un des termes de la réaction est soustrait à l'influence des autres, l'équilibre qui détermine la limite se trouvera rompu.

Au lieu d'un mélange contenant des proportions équivalentes d'alcool et d'acide, mettons en présence successivement 1 molécule d'alcool avec 1, 2, 3, 4, 5 molécules d'acide. Nous constaterons que la limite recule à mesure que l'acide augmente.

PROPORTION LIMITE D'ALCOOL ÉTHÉRIFIÉ POUR 100 D'ALCOOL INITIAL.

1	molécule	alcool	+	1	molécule	acide	acétique	.....	65,5
1	—	—	+	2	—	—	—	.....	85,8
1	—	—	+	3	—	—	—	.....	88,0
1	—	—	+	5	—	—	—	.....	93,6

Quant aux vitesses, dans l'exemple précédent, elles sont à peu près les mêmes pour 1 et pour 2 molécules d'acide, puis elles augmentent avec la dose d'acide; au début, l'accélération est compensée par l'effet de la dilution de l'alcool, et l'influence favorable d'un excès d'acide ne l'emporte sur l'effet inverse dû à la dilution qu'à partir de 3 molécules d'acide.

Prenons maintenant une quantité constante d'acide et des doses variables d'alcool.

Comme dans le cas précédent, la proportion d'acide éthérifié, lorsqu'on sera arrivé à la limite, augmente avec la quantité d'alcool.

PROPORTION LIMITE D'ACIDE ÉTHÉRIFIÉ POUR 100 D'ACIDE INITIAL.

1	molécule	d'acide	acétique	+	1	molécule	d'alcool	.....	66,5
1	—	—	—	+	2	—	—	.....	82,8
1	—	—	—	+	5	—	—	.....	90,7

Par contre, la présence d'un excès d'alcool ralentit la combinaison, et cela d'autant plus que la proportion d'alcool augmente davantage.

Si aux systèmes moléculaires alcool + acide ou éther + eau, on

ajoute des doses croissantes d'eau, on abaisse la limite et on diminue la vitesse de réaction.

Ainsi, pour l'alcool et les acides acétique ou benzoïque, ou pour les éthers correspondants et l'eau, on a :

PROPORTION LIMITE POUR 100 PARTIES D'ALCOOL OU D'ACIDE.

1 molécule	acide +	1 molécule	alcool. . . . .	}	66,5
1	—	éther +	1 — eau. . . . .		
1 molécule	acide +	1 molécule	alcool +	}	55,9
1	—	éther +	2 molécules eau . . . . .		
1 molécule	acide +	1 molécule	alcool +	}	45,7
1	—	éther +	3 molécules eau . . . . .		
1 molécule	acide +	1 molécule	alcool +	}	25
1	—	éther +	8,5 molécules eau . . . . .		
1 molécule	acide +	1 molécule	alcool +	}	23
1	—	éther +	10,5 molécules eau . . . . .		

Les acides minéraux mis en présence des alcools déterminent des phénomènes comparables à ceux que provoquent les acides organiques; il y a cependant quelques particularités intéressantes à noter. C'est ce qui ressort des recherches de M. Villiers<sup>1</sup> sur l'action des acides bromhydrique, iodhydrique, chlorhydrique et sulfurique.

La limite d'éthérification n'est indépendante ni de la température, ni du poids moléculaire de l'alcool d'une même série, ni du degré d'atmicité de cet alcool, ni du degré de basicité de l'acide. Comme pour les acides organiques, la limite s'abaisse à mesure que la proportion d'eau ajoutée au mélange augmente; mais, au lieu de tendre vers zéro d'une manière continue, la réaction s'arrête brusquement à partir du terme où les acides minéraux forment avec l'eau certains hydrates définis.

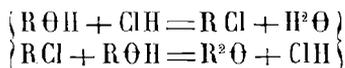
La vitesse d'éthérification dépend non seulement de la température et de la dilution du système, mais encore de la nature des alcools et surtout de la nature des acides mis en présence. Les vitesses d'éthérification des trois hydracides augmentent dans l'ordre suivant : acide chlorhydrique, acide bromhydrique, acide iodhydrique. Les deux derniers acides s'éthérifient plus vite que les acides organiques; avec l'acide chlorhydrique, le phénomène est, au contraire, d'une extrême lenteur et les limites ne peuvent être atteintes que vers 100°.

L'acide sulfurique agit avec une très grande rapidité.

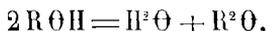
Avec les acides minéraux, l'action simple, formation d'un éther composé, se complique, à partir de certaines températures, d'un phénomène secondaire; il y a production d'un oxyde du résidu alcoolique, *éther sulfurique* dans le cas de l'alcool ordinaire. Quel que soit le mécanisme

<sup>1</sup> *Loco citato.*

chimique au moyen duquel on explique cette formation d'oxyde,



équivalent à



elle a pour effet la mise en liberté d'une certaine quantité d'eau, dont l'action s'ajoute à celle de l'eau déjà contenue dans le mélange. L'oxyde et l'acide pourront à leur tour entrer en conflit :



La complication des réactions possibles dans un pareil système rend plus difficile la mise en évidence de lois simples.

Avec l'*acide bromhydrique* et l'*alcool éthylique*, la limite de l'éthérisation, à des températures où la formation de l'éther ordinaire n'a pas lieu, n'est pas fixe; elle croît avec la température. Les limites atteintes sont inférieures à celles qui correspondent aux acides organiques. L'éthérisation de l'acide bromhydrique se fait avec une vitesse beaucoup plus grande que celle des acides organiques, de l'acide acétique par exemple. L'éthérisation cesse complètement à partir d'une certaine dilution et cette limite de dilution s'élève avec la température.

Pour l'*acide iodhydrique*, la vitesse de l'éthérisation est très considérable. Pendant la préparation des liqueurs concentrées, la moitié de l'acide est transformée en éther, même à la température ordinaire. Les limites s'élèvent avec la température; à températures égales, elles sont plus grandes que pour l'acide bromhydrique, et inférieures à celles des acides organiques.

Avec l'*acide chlorhydrique*, les vitesses sont notablement inférieures à celles des acides bromhydrique et iodhydrique; par contre, les limites sont plus élevées que celles des acides organiques dans les mêmes conditions de dilution. La vitesse d'éthérisation à la température ordinaire et à 44° décroît lorsque le poids moléculaire de l'alcool s'élève. La valeur des limites d'un alcool à l'autre n'est plus constante.

PROPORTION D'ACIDE CHLORHYDRIQUE ÉTHÉRIFIÉ POUR 100 D'ACIDE INITIAL.

Noms des alcools.	A la temp. ordin., 591 jours.	A 44°, 291 jours.	A 100°, après 96 heures.
Ethylique . . . . .	50,7	74,3	93,3
Propylique . . . . .	27,0	75,8	97,8
Isopropylique . . . . .	20,9	65,2	96,2
Butylique de fermentation.	5,9	49,8	87,3
Amylique . . . . .	13,4	68,2	98,1

On n'observe pas, avec l'*acide sulfurique*, les mêmes variations de limites suivant la température qu'avec les hydracides. Ces variations

peuvent être attribuées à la dissociation des hydrates d'hydracides, dissociation provoquée par la chaleur, et qui ne s'accuserait pas d'une façon sensible pour les combinaisons d'eau et d'acide sulfurique, au moins dans les conditions de l'expérience.

M. Menshutkine <sup>1</sup> a étudié l'éthérification aux mêmes points de vue que MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, mais il a étendu ses recherches à un plus grand nombre d'alcools et d'acides, en se plaçant surtout sur le terrain de l'isomérisation des alcools et des acides. Il est arrivé à des conclusions générales et à des valeurs particulières qui confirment les recherches précédentes. Ses expériences atténuent cependant dans une certaine mesure le caractère trop absolu des lois posées par les premiers savants, lois déduites d'un nombre plus restreint de points d'appui.

L'auteur russe distingue la vitesse absolue de la vitesse relative. La vitesse absolue est donnée par le rapport entre la quantité d'acide ou d'alcool éthérifiés et la quantité initiale de ces produits.

La vitesse relative est le rapport entre la quantité d'acide ou d'alcool éthérifiés et la quantité de ces corps qui prennent part à la réaction, lorsque la limite du système étudié est atteinte.

Par vitesse initiale, il désigne la vitesse à la fin de la première heure de l'éthérification.

M. Menshutkine met d'abord un même acide, l'acide acétique, en conflit avec divers alcools complets et incomplets, primaires, secondaires, tertiaires, en employant des systèmes formés par un mélange de 1 molécule d'acide et de 1 molécule d'alcool et en portant la température à 454°. Voici les principaux résultats obtenus :

*Alcools primaires.* — Les alcools primaires se rangent en trois groupes d'après la vitesse initiale absolue de leurs systèmes acétiques : 1° alcool méthylique; 2° alcools primaires complets; 3° alcools primaires incomplets.

Pour l'alcool méthylique, dont la constitution, nous l'avons déjà dit, est différente de celle de tous les autres alcools, la vitesse initiale absolue est égale à 55,59 environ, la vitesse relative est égale à 80,8. Dans la première heure, il se forme les  $\frac{4}{5}$  de l'éther susceptible de prendre naissance.

Avec les alcools normaux primaires complets, les vitesses d'éthérification initiales absolues sont égales. La structure du carbure forménique générateur d'un alcool primaire influe sensiblement sur la vitesse initiale absolue. Les alcools dérivés de carbures tertiaires offrent une vitesse absolue initiale moindre.

1. *Loco citato.*

Noms des alcools primaires.		Vitesse initiale absolue.
Alcool éthylique . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$	46,95
— propylique normal. . . . .	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH}$	46,92
— butylique . . . . .	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{OH}$	46,85
— isobutylique . . . . .	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \right\} \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{OH}$	44,56

En ne comparant les vitesses d'éthérisation qu'à partir de la première heure, on voit que les vitesses absolues augmentent avec le poids moléculaire :

Noms des alcools.	Vitesse absolue, après 144 heures.
Alcool méthylique. . . . .	69,60
— éthylique . . . . .	66,05
— propylique. . . . .	66,66
— butylique normal. . . . .	67,26
— isobutylique . . . . .	67,51
— octylique . . . . .	72,09
— cétylique . . . . .	79,59

Pour les alcools normaux primaires et complets, la vitesse initiale relative diminue à mesure que le poids moléculaire augmente :

Noms des alcools.	Vitesses initiales relatives.
Alcool méthylique. . . . .	80,08
— éthylique . . . . .	70,52
— propylique. . . . .	70,18
— butylique . . . . .	69,61
— isobutylique . . . . .	66,66
— octylique . . . . .	64,40

La différence entre l'alcool butylique normal et l'alcool isobutylique intercalé dans la série se révèle encore mieux pour les vitesses initiales relatives que pour les vitesses initiales absolues.

Les alcools incomplets offrent une vitesse d'éthérisation moindre que les alcools complets :

Noms des alcools.	Vitesse initiale absolue.	Vitesse initiale relative.
Alcool allylique. . . . .	35,72	60,12
— benzylque . . . . .	38,64	65,98

#### LIMITES D'ÉTHÉRIFICATION DES ALCOOLS PRIMAIRES SATURÉS, APRÈS 120 HEURES.

Noms des alcools.	Limite.
Alcool méthylique . . . . .	69,52
— éthylique . . . . .	66,57
— propylique. . . . .	66,85
— butylique normal. . . . .	67,30
— isobutylique . . . . .	67,58
— octylique . . . . .	72,54
— cétylique. . . . .	80,59

L'alcool méthylique occupe une place à part. Celui-ci étant excepté,

les limites croissent avec le poids moléculaire; l'isomérisie du carbure générateur dans l'alcool butylique normal et l'alcool isobutylique ne présente pas d'influence marquée en ce qui touche la limite. Pour les deux derniers alcools la détermination de la limite est incertaine, à cause de la non-homogénéité complète des systèmes à la fin de l'expérience, l'eau éliminée déterminant la précipitation d'une partie de l'alcool.

Les alcools incomplets donnent des limites moins élevées que les autres :

Alcool allylique. . . . .	59,41
— benzylque. . . . .	60,75

*Alcools secondaires.* — Comparons des alcools de même structure et de structures différentes :

Structure normale.	Vitesse initiale absolue.	Vitesse initiale relative.
Alcool propylique secondaire. . . . . $\text{C H}^3 \cdot \text{C H}(\text{O H}) \cdot \text{C H}^3$	26,53	43,85
Alcool butylique secondaire. . . . . $\text{C H}^3 \cdot \text{C H}^2 \cdot \text{C H}(\text{O H}) \cdot \text{C H}^3$	22,59	38,10
Alcool octylique secondaire. . . . . $\text{C H}^3 \cdot \text{C H}^2 \cdot \text{C H}(\text{O H}) \cdot \text{C H}^3$	21,19	34,16

Comme précédemment, la vitesse initiale est plus grande pour le premier terme de la série; elle est assez constante pour les autres.

Structures différentes.	Vitesse initiale absolue.	Vitesse initiale relative.
Pentol tertiaire méthylpropylique secondaire. . . . . $\begin{array}{l} \text{C H}^3 \searrow \\ \text{C H}^3 \end{array} \text{C H} \cdot \text{C H}(\text{O H}) \cdot \text{C H}^3$	18,95	31,95
Pentol primaire diéthylique secondaire. . . . . $\text{C H}^3 \cdot \text{C H}^2 \cdot \text{C H}(\text{O H}) \cdot \text{C H}^2 \cdot \text{C H}^3$	16,95	28,86

Deux alcools isomères secondaires de structures différentes n'offrent pas la même vitesse initiale; celle-ci est la plus grande pour les alcools normaux.

Les alcools secondaires comparés aux alcools primaires fournissent les vitesses initiales très distinctes et de 20 à 30 pour 100 plus faibles. Dans les alcools secondaires, la vitesse initiale relative diminue à mesure que le poids moléculaire augmente.

On a trouvé pour ses limites d'éthérification les nombres suivants :

	Limite.
Alcool isopropylique. . . . .	60,32
— butylique secondaire. . . . .	59,28
Pentol tertiaire méthylpropylique secondaire. . . . .	59,31
— primaire diéthylique secondaire. . . . .	58,60

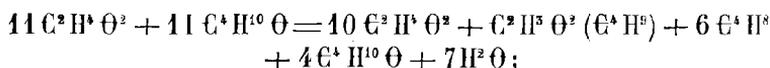
qui ne révèlent aucune influence exercée par le poids moléculaire. Comparées à celles des alcools primaires, ces limites sont d'environ 5 à 10 pour 100 plus petites.

		Limite.	
Alcools incomplets	}	éthylvinylcarbinol. . . . .	52,25
		diallylcarbinol . . . . .	50,12

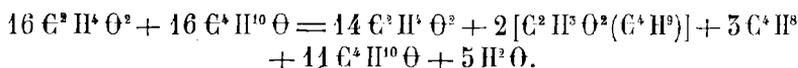
Les alcools secondaires incomplets donnent donc des limites encore plus basses.

*Alcools tertiaires.* — L'éthérification des alcools tertiaires, provoquée en chauffant à 154° leur mélange équivalent avec de l'acide acétique, n'est comparable à celle des alcools primaires et secondaires que dans les premières heures; plus tard il se sépare des carbures éthyléniques et les conditions d'équilibre sont modifiées,

Ainsi à 154°, avec l'alcool butylique tertiaire et l'acide acétique, on a la réaction



à 100° elle devient



Il résulte de là que les systèmes se diluent promptement par la séparation d'eau et que les limites obtenues ne sont pas comparables à celles fournies par les autres alcools. Dans tous les cas, elles ont été trouvées très faibles :

	Limite.	Vitesse initiale.
Butol triméthylque tertiaire. . . . .	6,59	1,43
Pentol éthyldiméthylque tertiaire . . . . .	2,53	0,81
Mexol diéthylméthylque tertiaire. . . . .	3,76	1,04
— propyldiméthylque tertiaire. . . . .	0,83	2,15
— tertiaire diméthylpropylque tertiaire . .	0,85	0,86

Les vitesses initiales, au contraire, peuvent être mises en regard de celles des alcools primaires et secondaires; dans la première heure, en effet, il ne se sépare pas de carbure éthylénique. Elles sont très petites.

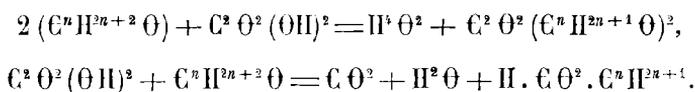
Les résultats donnés par les alcools tertiaires sont voisins de ceux fournis par les phénols :

	Vitesse initiale.	Limite.
Phénol. . . . .	1,45	8,60
Paracrésol. . . . .	1,40	9,54
Thymol. . . . .	0,55	9,46
Naphtol, etc. . . . .	»	6,16

A l'occasion des acides, nous reviendrons sur ce sujet pour montrer l'influence de la constitution des acides organiques sur l'éthérisation.

Les alcools primaires, secondaires et tertiaires ne se comportent pas de même vis-à-vis de l'acide oxalique.

Les alcools primaires et secondaires, chauffés avec de l'acide oxalique, donnent simultanément de l'éther oxalique et de l'éther formique produit par la décomposition de l'acide oxalique, avec séparation d'acide carbonique :



Avec les alcools primaires, l'éther oxalique domine, tandis que l'inverse a lieu avec les alcools secondaires; la différence est assez sensible pour être utilisable comme moyen de séparation de deux alcools isomères, tels que les alcools propylique et isopropylique. Elle tient à la vitesse d'éthérisation de l'alcool, qui permet à une fraction plus ou moins grande d'acide oxalique de subir la décomposition en acides formique et carbonique.

Les alcools tertiaires chauffés avec l'acide oxalique se transforment en carbures éthyléniques, sans donner ni oxalate ni formiate<sup>1</sup>.

Après avoir développé les lois de formation des éthers, il nous reste à décrire les règles pratiques qui conviennent à leur préparation. Les conditions les plus favorables sont celles qui donnent lieu à l'éthérisation la plus complète dans le moindre temps.

On abrège le temps de la réaction par une élévation de température suffisante; on diminue la quantité des principes générateurs restés en liberté, c'est-à-dire que l'on élève la limite à un maximum, en augmentant la proportion de l'acide ou de l'alcool, suivant que l'on a intérêt à ménager l'un ou l'autre. Si faire se peut, on soustrait le système final à la réaction inverse qui détermine la limite, en éliminant l'un ou l'autre des produits de la réaction, eau ou éther, au fur et à mesure de leur formation : l'éther par distillation, s'il est suffisamment volatil; l'eau par l'emploi de corps absorbants.

En chauffant, par exemple, en vase clos, un mélange équivalent d'alcool et d'un acide fixe, tel que l'acide citrique, on atteint plus ou moins vite la limite, suivant la température; mais en plaçant dans l'espace clos réservé aux vapeurs un récipient contenant assez de baryte caustique

1. Cahours et Demarçay, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXXIII, p. 688 et t. LXXXVI, p. 991.

pour absorber l'eau qui prend naissance par suite de l'éthérisation<sup>1</sup>, on arrive à l'utilisation totale de l'acide et de l'alcool, car l'eau seule s'oppose à ce résultat par son action inverse sur l'éther.

Dans beaucoup de cas, la formation d'un éther est singulièrement facilitée par l'intervention simultanée d'un acide minéral, tel que l'acide sulfurique ou un hydracide. Pour préparer l'éther oxalique ou l'éther acétique, on distille des mélanges d'alcool, d'acide sulfurique et d'oxalate ou d'acétate de soude. En dirigeant dans un mélange d'alcool et d'un acide organique faible, tel qu'un acide gras, un courant d'acide chlorhydrique et en chauffant légèrement, on provoque la formation rapide de l'éther correspondant à l'acide gras. L'intervention de l'acide sulfurique peut s'expliquer de deux manières :

1° On sait que la vitesse d'éthérisation de l'acide sulfurique, avec production d'acide sulfovinique, est très grande; d'un autre côté, le système acide sulfovinique + acide organique peut dégager une quantité notable de chaleur, en donnant de l'acide sulfurique hydraté et un éther organique :

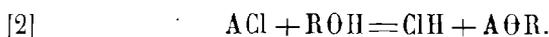
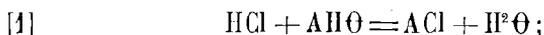


Il n'est donc pas étonnant de voir la réaction marcher dans cette direction.

2° L'acide sulfurique, grâce à son affinité pour l'eau engendrée pendant l'éthérisation, soustrait celle-ci à la réaction inverse.

Quelle que soit l'explication adoptée, l'action favorable de l'acide sulfurique revient à une augmentation de l'effet thermique.

L'influence éthérifiante de l'acide chlorhydrique dépend peut-être de la formation d'un chlorure d'acide réagissant à son tour sur l'alcool :



R = résidu alcoolique, A = résidu d'acide ou acide — OH.

Les éthers composés prennent, en effet, immédiatement naissance par l'action d'un chlorure d'acide sur un alcool; le phénomène calorifique est très marqué.

Pour le calculer, nous avons d'une part :

Chaleur de formation de (Cl + H) + chaleur de combinaison de RΘ avec A;

1. La baryte caustique s'unit aussi à l'alcool, mais non la baryte hydratée. Dans un système contenant des quantités équivalentes d'eau, d'alcool et de baryte, c'est l'hydrate de baryte qui prend naissance, car c'est le phénomène qui dégage le plus de chaleur.

d'autre part :

Chaleur de formation de  $(A + Cl)$  + chaleur de combinaison de  $R\Theta$  avec  $H$ .

La différence de ces deux sommes est positive, en raison de la prédominance marquée de la chaleur de formation de  $HCl$ .

On comprend aussi que les actions réciproques de l'acide et de l'alcool soient facilitées par l'intervention de l'acide chlorhydrique, en raison de l'affinité de ce dernier pour l'eau ; la formation rapide de l'éther se conçoit donc sans le secours du précédent cycle de réactions. Le système

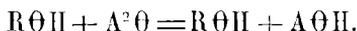


réagit plus vivement que



seul, puisque au faible dégagement de chaleur dû à l'action de  $ROH$  sur  $A\Theta H$  vient s'ajouter la chaleur de formation de  $ClH$ . Aq. Le système tend plus énergiquement vers l'état d'équilibre le plus stable, la chaleur dégagée étant plus grande.

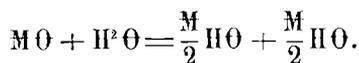
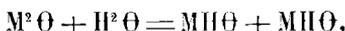
Les éthers prennent également naissance par l'action des acides anhydres sur les alcools ; l'eau, au lieu de rester libre, sert à hydrater une partie de l'acide anhydre. On pourra donc, avec un excès de ce dernier, arriver à une étherification complète de l'alcool employé :



Cette méthode réussit très bien avec l'acide acétique anhydre et une foule d'alcools monatomiques ou polyatomiques.

*Action des oxydes métalliques sur les alcools.* — Les alcools forméniques ont une constitution permettant de les envisager comme dérivés de 1 molécule d'eau,  $H_2O$ , dans laquelle  $H$  se trouverait remplacé par un résidu forménique monovalent  $C^nH^{2n+1}$ . Ce rapprochement fait prévoir un certain nombre de réactions.

Les oxydes métalliques anhydres, notamment ceux dérivés des métaux alcalins et alcalino-terreux, réagissent sur l'eau d'après les équations :

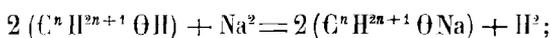


Un phénomène analogue s'observe nettement avec les alcools forméniques ; comme il est accompagné d'un moindre dégagement de chaleur, l'action est moins vive, se produit très lentement à la température ordinaire ou exige le concours de la chaleur.

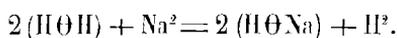
La baryte caustique, abandonnée en contact avec l'alcool absolu, se dissout partiellement et se convertit en alcoolate de baryte (Berthelot). En chauffant vers 120° un mélange de baryte anhydre et d'alcool absolu, on obtient très rapidement la transformation totale de la baryte en alcoolate. La même chose se produit avec la chaux vive, qui exige une température plus élevée (Destrem).

Les alcoolates ainsi formés sont instables en présence de l'eau, qui les dédouble immédiatement en hydrates alcalino-terreux et en alcools. Il est probable que les oxydes anhydres de potassium et de sodium se comporteraient de même, en donnant des alcoolates alcalins. Ces derniers se préparent par une autre voie.

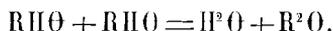
*Action des métaux alcalins sur les alcools.* — Le potassium ou le sodium mis en contact avec un alcool forménique réagissent vivement, en dégageant de l'hydrogène et en formant des alcoolates alcalins qui cristallisent en combinaison avec une ou plusieurs molécules d'alcool :



de même que



*Action des agents de déshydratation.* — Les monalcools soumis à l'influence d'agents de déshydratation, dans des conditions convenables de température, perdent de l'eau et engendrent soit des oxydes organiques, soit des carbures éthyléniques. Dans le premier cas, le phénomène est comparable à la formation des éthers. Deux molécules d'alcool se soudent avec élimination d'eau :



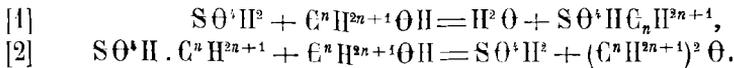
Dans le second, 1 molécule d'alcool perd 1 molécule d'eau :



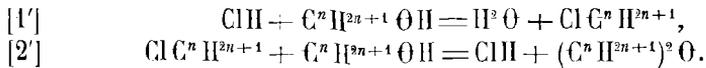
La théorie de ces phénomènes a longtemps exercé la sagacité des savants. On a successivement invoqué l'affinité pour l'eau de l'agent employé, une action catalytique, etc.

L'affinité de l'agent déshydratant pour l'eau n'est pas en jeu, car la décomposition de l'alcool peut se faire dans des conditions telles, que toute l'eau éliminée reste en liberté. En chauffant à 140° un mélange d'alcool éthylique et d'acide sulfurique, l'alcool se partage en éther et en eau, qui distillent tous deux; si l'on a soin de restituer continuellement au mélange l'alcool décomposé, la production d'éther se poursuit indéfiniment avec la dose initiale d'acide sulfurique. Pour une raison analogue, on ne peut expliquer la formation de l'éthylène en invoquant l'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau.

M. Williamson a donné une théorie de la formation des oxydes forméniques s'appliquant au cas particulier où elle est due à l'influence de l'acide sulfurique ou des hydracides. D'après lui, la réaction n'est pas le résultat d'une simple déshydratation. Elle se passe en deux phases. Dans la première, il se forme un éther acide de l'acide sulfurique,  $\text{S O}^{\text{H}} \text{C}_n \text{H}^{2n+1}$ , et de l'eau; dans la seconde, l'éther acide réagit sur l'alcool pour régénérer l'acide sulfurique et donner l'oxyde du résidu forménique :



Avec un hydracide tel que l'acide chlorhydrique, on a :



De fait, on peut réaliser séparément et successivement les deux réactions des équations [1], [2] et [1'], [2']. On atteint ainsi un état final en passant par deux échelons, par deux phénomènes exothermiques. M. Berthelot admet<sup>1</sup> que dans la seconde réaction l'eau ou une partie de l'eau, mise en liberté dans la première, intervient pour déterminer la production d'éther, par le fait de la chaleur d'hydratation de  $\text{S O}^{\text{H}} \text{H}^2$ . Cette observation, qui a sa valeur dans l'interprétation thermique, ne change rien d'essentiel à la théorie proposée par Williamson.

Lorsque la formation d'un oxyde alcoolique est provoquée par le chlorure de zinc, il est également aisé d'imaginer une série de réactions intermédiaires, se succédant d'une manière continue, série dont le résultat final serait du chlorure de zinc hydraté et un oxyde alcoolique :

1° Au contact de l'alcool, le chlorure de zinc se dissocie en donnant un chlorure alcoolique et de l'hydrate d'oxyde de zinc;

2° Le chlorure alcoolique réagit sur l'alcool en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'oxyde alcoolique;

3° L'acide chlorhydrique ramène l'hydrate d'oxyde de zinc à l'état de chlorure hydraté.

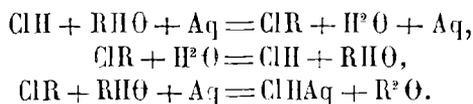
Il suffit d'admettre la formation d'une très petite quantité d'acide chlorhydrique pour rendre compte de la transformation en oxyde alcoolique d'une proportion considérable d'alcool, grâce à une succession de phénomènes identiques. L'expérience démontre, en effet, qu'en chauffant en vase clos, à une température convenable, 100 à 200°, un mélange de beaucoup d'alcool avec une très petite quantité d'acide chlorhy-

1. *Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 117.

drique aqueux, la conversion en oxyde d'éthyle est à peu près complète au bout d'un temps qui varie avec la température, tandis qu'avec un excès d'acide chlorhydrique à 100° on n'obtient presque que du chlorure d'éthyle. Des faits analogues s'observent avec les acides iodhydrique, bromhydrique, avec les bromures, les iodures, l'acide sulfurique et beaucoup de sulfates.

Dans ces expériences (Alvaro Reynoso) il est impossible d'expliquer par une influence déshydratante la décomposition partielle de l'alcool et la formation d'oxyde alcoolique, la quantité d'eau mise en liberté étant bien plus forte que celle nécessaire pour annuler toute affinité de l'acide pour l'eau. Un acide dilué, au contraire, pourra toujours, à une température assez élevée, produire une dose limitée d'éther halogène; quelque petite que soit cette dose, celui-ci agira à son tour sur l'alcool.

Avec un système composé d'alcool, d'eau et d'acide, porté à une température suffisante, l'éther composé, qui prend naissance agit sur l'eau et sur l'alcool, régénère l'acide en donnant de l'alcool et un oxyde alcoolique :



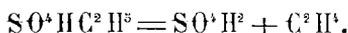
Si l'opération se fait en vase clos, il s'établit entre ces réactions un équilibre dépendant de la température et des proportions relatives des parties constituantes du système initial, équilibre dans lequel domine tantôt l'éther composé, tantôt l'oxyde alcoolique. Si, au contraire, on opère en vase ouvert, à la pression normale, les produits de la réaction pouvant distiller et échapper à leur influence réciproque, la formation d'oxyde ne s'observe que dans des conditions très limitées de proportions des substances réagissantes.

Pour ces raisons, on n'obtient l'éther sulfurique (oxyde d'éthyle) en vase ouvert qu'en chauffant à l'ébullition un mélange de 1 partie d'alcool et de 2 à 3 parties d'acide sulfurique concentré. Ces proportions sont telles, que le liquide entre en ébullition vers 140°, température à laquelle l'acide sulfurique réagit sur l'alcool pour donner de l'acide sulfovinique, sans production d'éthylène. De plus, la limite de formation de l'acide sulfovinique, dans ces conditions, laisse disponible, pour la seconde réaction, une certaine proportion d'alcool; enfin, l'eau mise en liberté peut s'échapper: aussi l'acide régénéré conserve-t-il la faculté d'agir sur une nouvelle proportion d'alcool, que l'on ajoute au fur et à mesure.

La formation des carbures éthyléniques par déshydratation apparente de 1 molécule d'alcool ne s'observe qu'à une température notablement

supérieure, au moins tant qu'il est question des alcools primaires et secondaires.

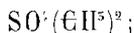
Si l'on chauffe vers 170 à 200° un mélange d'acide sulfurique (5 parties) et d'alcool concentré (1 partie), la production d'éther sulfurique est très faible et l'on obtient surtout de l'éthylène. Le mécanisme de la réaction est facile à saisir. Par l'addition à l'alcool d'un excès d'acide sulfurique on détermine la formation d'acide sulfovinique; aux dépens de la presque totalité de l'alcool. En chauffant, l'éthérisation se complète, et lorsque l'on atteint la température à laquelle l'acide sulfovinique pourrait réagir sur l'alcool et donner de l'oxyde d'éthyle, l'un des termes du phénomène fait défaut. On peut donc, sans donner lieu à l'apparition d'oxyde d'éthyle, porter la masse jusqu'au degré de chaleur auquel l'acide sulfovinique commence à subir une décomposition sèche, qui le dédouble en acide sulfurique et en éthylène :



Cette décomposition pyrogénée se complique d'une action secondaire de la matière organique sur l'acide sulfurique concentré, d'où la production d'acide sulfureux et de matières noires ulmiques.

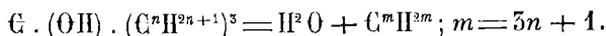
Dans la formation de l'amylène par la distillation de l'alcool amylique sur du chlorure de zinc anhydre, il n'y a pas simplement déshydratation. Pour réussir l'expérience, on doit laisser le chlorure de zinc en contact avec l'alcool, pendant un certain temps, avant de distiller. Il se dissout et forme un composé particulier, susceptible de résister à une température supérieure à celle de l'ébullition de l'alcool amylique (130°). Si l'on pousse l'action de la chaleur, la combinaison subit une décomposition sèche qui offre toute la complication de ces sortes de réactions. Nous avons vu, en effet, que l'amylène et l'eau sont loin d'être les seuls termes de cette transformation.

A l'appui de ces interprétations, il est à remarquer qu'on n'a pas pu obtenir de méthylène ou un polymère en chauffant l'alcool méthylique avec un excès d'acide sulfurique; il se forme seulement de l'oxyde de méthyle. Or on sait que l'acide sulfurique en excès et l'alcool méthylique produisent de l'eau et de l'éther neutre méthylsulfurique :

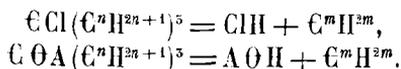


la chaleur doit décomposer celui-ci en  $\text{SO}^3$ , qui s'hydrate, et en oxyde de méthyle  $(\text{CH}^3)^2\text{O}$ .

Avec les alcools tertiaires, la déshydratation s'accomplit facilement par la chaleur seule :



Les éthers correspondants se décomposent avec la même facilité :

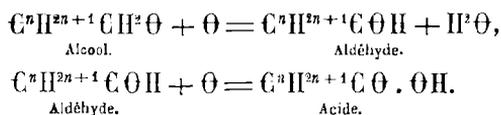


La production des carbures éthyléniques s'explique donc ici simplement par une dissociation interne de la molécule, résultat d'une disposition particulière des groupements constituants.

Sous ce rapport la différence entre les alcools tertiaires et les alcools des deux autres groupes est très tranchée.

Pendant longtemps on avait compté l'hydrate d'amylène parmi les alcools secondaires; mais, vu la facilité avec laquelle il se décompose par la chaleur en eau et en amylène, on avait été porté à l'envisager comme le type d'une classe particulière d'alcools, engendrés par union de l'eau au carbure éthylénique. Des recherches récentes ont établi que cet hydrate d'amylène est un alcool tertiaire et l'anomalie d'une déshydratation facile se trouve ainsi écartée.

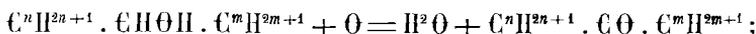
*Oxydation.* — Les produits de l'oxydation des alcools donnent une des meilleures caractéristiques des composés primaires, secondaires et tertiaires. L'alcool primaire se convertit en un aldéhyde d'abord, puis en un acide ayant même nombre d'équivalents de carbone que l'alcool :



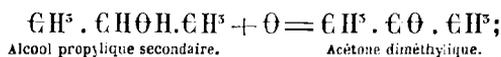
L'alcool secondaire fournit dans les mêmes conditions :

1° Un acétone ;

2° De l'acide carbonique et des acides plus pauvres en carbone que l'alcool initial. On a d'abord



par une oxydation plus énergique, l'un des résidus forméniques est brûlé et donne de l'acide carbonique et de l'eau, l'autre est converti en acide avec le groupe C O qui l'accompagne. L'acétone diméthylque, dérivé de l'alcool propylique secondaire, se change ainsi en acide acétique et en acide carbonique, lorsqu'on le traite par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique :



Les alcools tertiaires ne fournissent par oxydation ni aldéhydes, ni acé-

tones, ni acides renfermant le même nombre d'atomes de carbone que l'alcool primitif. Les produits de la réaction sont plus complexes et moins réguliers et se composent généralement d'acide carbonique, d'aldéhydes, d'acétones et d'acides avec moins d'atomes de carbone.

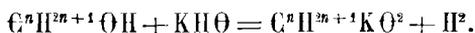
Généralement, c'est le résidu forménique le plus simple qui reste uni au groupe  $\text{C}\Theta\text{H}$ , converti ou non en groupe acide  $\text{C}\text{O}^2\text{H}$ ; les autres résidus sont brûlés à la façon des carbures forméniques :

- Le diméthyléthylcarbinol,  $\text{C}\text{O}\text{H}(\text{C}\text{H}^2)^2(\text{C}^2\text{H}^5)$ , donne de l'acide acétique, de l'eau et de l'acide carbonique;
- Le méthyl-diéthylcarbinol,  $\text{C}\Theta\text{H}(\text{C}\text{H}^2)(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ , fournit les mêmes produits;
- Le diméthylpropylcarbinol,  $\text{C}\Theta\text{H}(\text{C}\text{H}^2)^2(\text{C}^3\text{H}^7)$ , donne de l'acide propionique, de l'acide acétique, de l'acide formique et de l'acide carbonique;
- Le triéthylcarbinol,  $\text{C}\Theta\text{H}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$ , fournit les acides acétique et propionique;
- Le triméthylcarbinol,  $\text{C}\Theta\text{H}(\text{C}\text{H}^3)^3$ , donne de l'acétone, de l'acide acétique et de l'acide isobutylique  $(\text{C}\text{H}^3)^2\text{C}\text{H} \cdot \text{C}\text{O}^2\text{H}$ ;
- Le diméthylisopropylcarbinol,  $\text{C}\Theta\text{H}(\text{C}\text{H}^2)[(\text{C}\text{H}^3)^2\text{C}\text{H}]$ , ne fournit que de l'acétone<sup>1</sup>.

Ces caractères d'oxydation ne se retrouvent pas aussi nettement dans la classe des alcools incomplets.

On oxyde généralement les alcools par un mélange d'acide sulfurique étendu et de bichromate de potasse, en modérant la réaction, s'il y a lieu, par l'emploi du froid ou en n'introduisant l'alcool que peu à peu dans le mélange oxydant, et en attendant à chaque fois que la réaction soit terminée. Le noir de platine en présence de l'air ou de l'oxygène provoque des phénomènes du même ordre. Quelquefois on fait usage de l'oxyde d'argent.

Un procédé d'oxydation assez général, étudié par MM. Dumas et Stas<sup>2</sup>, est fondé sur l'action de la potasse caustique, qui transforme les alcools primaires en acides correspondants ou plutôt en sels, avec dégagement d'hydrogène :



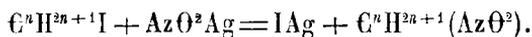
On emploie dans cette expérience de la chaux potassée que l'on arrose avec de l'alcool, en chauffant jusqu'à cessation du dégagement d'hydrogène; l'acide formé reste combiné à l'alcool.

*Distinction des divers groupes d'alcools forméniques, d'après les*

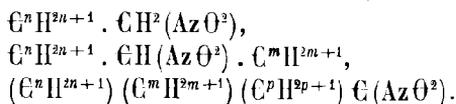
1. Boutlerow, *Zeitschrift für Chemie*, 1871, p. 484.

2. *Annales de Chimie et de Physique*, (2), t. LXXIII, p. 113.

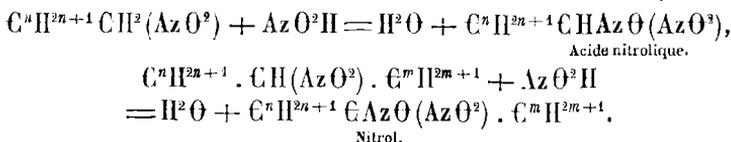
*caractères de leurs dérivés nitrés.* — Les iodures alcooliques, mis en contact avec l'azotite d'argent, fournissent les dérivés nitrés des carbures forméniques :



Suivant la position occupée par l'iode dans la molécule, le groupe  $Az O^2$ , qui s'y substitue, fournit des dérivés nitrés primaires, secondaires ou tertiaires :



Les deux premiers dérivés, traités par une solution d'azotite de potasse alcalinisée par de la potasse caustique, se transforment, après addition d'acide sulfurique étendu, en composés particuliers, distincts par leur coloration :



L'acide nitrolique dérivé d'un iodure primaire offre une coloration rouge. Le nitrol formé aux dépens d'un iodure secondaire est bleu en solution ou à l'état de fusion. Avec un iodure tertiaire et son dérivé nitré, on n'obtient ni acide nitrolique rouge, ni nitrol bleu.

Pour faire l'expérience, on emploie 0<sup>gr</sup>,5 à 0<sup>gr</sup>,5 d'iode et un poids double d'azotite d'argent; le tout est placé dans un petit appareil à distillation. Lorsque la réaction est terminée, on distille. Les quelques gouttes recueillies sont agitées avec 3 fois leur volume d'une solution d'azotite de potasse dans la potasse concentrée; on étend peu à peu avec de l'eau et l'on ajoute de l'acide sulfurique étendu.

La coloration bleue caractéristique des alcools secondaires peut être rendue plus intense en agitant le liquide avec du chloroforme, qui enlève le nitrol dissous.

La réaction bleue des alcools secondaires cesse d'être appréciable à partir du pentol; la coloration rouge des alcools primaires se révèle encore avec l'alcool octylique.

#### **Polyalcools forméniques.**

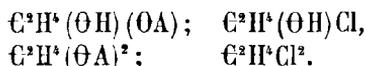
Les polyalcools forméniques se partagent en familles, d'après le nombre des fonctions alcooliques appartenant à une seule molécule :

- Alcools biatomiques ou glycols;  
 — triatomiques ou glycérols;  
 — tétratomiques ou érythrols;  
 . . . . .  
 — hexatomiques ou mannitols.

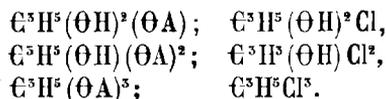
Dans chaque famille, nous pouvons former des groupes qui correspondent aux diverses combinaisons possibles des fonctions alcooliques primaires, secondaires ou tertiaires.

En ce qui concerne les propriétés qui dépendent de la fonction alcoolique, on peut dire, d'une manière générale, qu'un polyalcool les reproduit autant de fois par molécule que l'indique son degré d'atomicité.

Avec un glycol et un acide monobasique, on peut faire deux éthers composés :



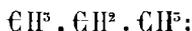
Avec un glycérol et un acide monobasique, on peut obtenir trois éthers composés :



Le sodium ou le potassium y déplacent autant d'atomes d'hydrogène que l'alcool renferme de résidus OH.

L'oxydation engendrera des aldéhydes simples, doubles, des acides bibasiques, des acétones simples, doubles, des acides acétones, etc., suivant qu'elle portera sur les groupes caractéristiques  $\text{C}^n\text{H}^m\text{OH}$ ,  $\text{C}^n\text{H}^m\text{OH}$ ,  $\text{C}^n\text{OH}$  des alcools primaires, secondaires ou tertiaires.

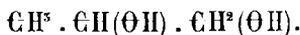
Envisageons le carbure forménique :



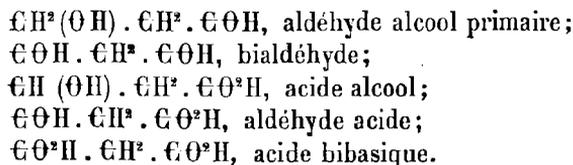
un glycol dérivé peut être



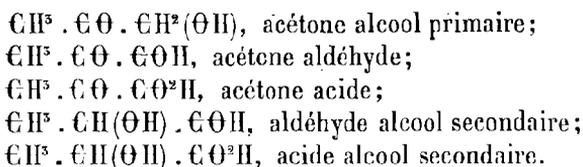
ou



L'oxydation du premier donnerait théoriquement les termes suivants :



L'oxydation du second pourrait fournir :

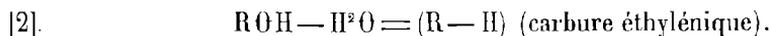
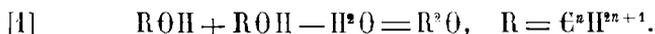


Ces transformations, qui sont loin d'être effectuées en pratique, montrent comment pourraient prendre naissance des corps à fonctions mixtes. Toutes ces réactions, que nous retrouverons avec plus de détails à l'occasion de l'histoire particulière des familles, des groupes et des espèces, dérivent de chaque fonction alcoolique envisagée en particulier et répètent ce qui a été dit sur les alcools.

Il en est d'autres qui ont leur origine dans la présence simultanée dans une molécule de deux ou de plusieurs résidus d'eau et qui ne peuvent apparaître qu'avec les alcools polyatomiques. Telles sont :

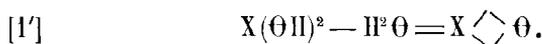
1° La déshydratation directe ou indirecte.

Un alcool forménique monatomique ne peut perdre de l'eau que de deux manières :

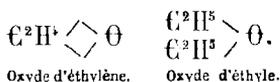


Avec un polyalcool, les phénomènes sont plus complexes. Prenons comme exemple un glycol, en représentant par X un résidu diatomique ( $\text{C}^2\text{H}^{2n} = \text{C}^2\text{H}^{2n+2} - \text{H}^2$ ) quelconque.

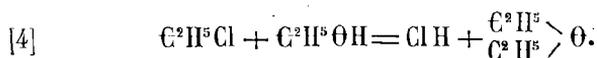
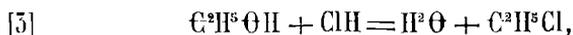
1 molécule d'un glycol peut perdre 1 molécule d'eau :



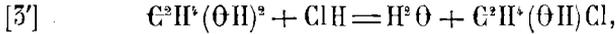
C'est la réaction [1], avec cette seule différence qu'au lieu de se passer entre 2 molécules elle s'effectue avec une seule; l'atome d'oxygène, au lieu de lier deux résidus monovalents, fixe un résidu bivalent. L'oxyde d'éthylène correspond à l'oxyde d'éthyle :



Nous savons que la formation de l'oxyde d'éthyle est plutôt le résultat d'une double décomposition que d'une déshydratation directe :

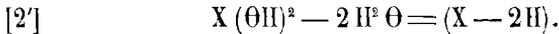


Il en est ainsi pour l'oxyde d'éthylène que l'on forme, non en enlevant directement  $H^2\Theta$  au glycol, mais par les deux réactions successives qui sont parallèles aux réactions [3] et [4] :

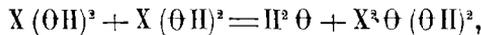


Dans l'équation [4'], l'action entre le monochlorure et le monoalcool se passe dans une même molécule au lieu d'utiliser deux molécules distinctes.

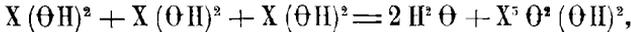
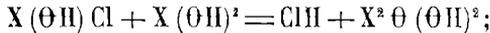
Pour un glycol, une réaction comparable à celle de l'équation [2] conduirait à un carbure acétylénique :



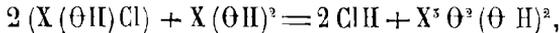
La déshydratation partielle d'un alcool polyatomique, d'un glycol par exemple, peut mettre en jeu deux ou plusieurs molécules :



ou plutôt

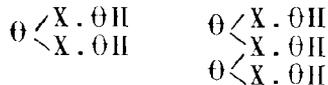


ou plutôt



et ainsi de suite.

La structure de ces corps condensés peut être symbolisée par les formules :



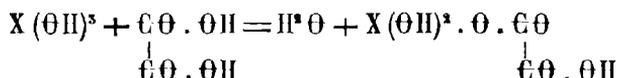
2° D'après M. Lorin, les alcools polyatomiques donnent avec l'acide oxalique des phénomènes généraux très intéressants, sur lesquels est fondée la méthode de préparation de l'acide formique, découverte par M. Berthelot. Chauffés avec de l'acide oxalique à une température convenable, ils provoquent un dégagement d'acide carbonique et d'eau, en même temps que prend naissance l'éther monoformique de l'alcool.

Il est probable qu'il se forme tout d'abord un éther acide de l'acide oxalique.

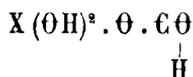
Soit, par exemple, la glycérine



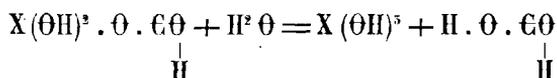
on aurait



Sous l'influence d'une température plus élevée, l'éther oxalique se décompose en perdant  $\text{C}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{H}$  et il reste

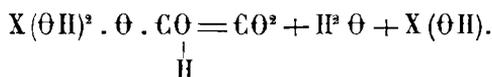


c'est-à-dire l'éther monoformique de la glycérine. Celui-ci, chauffé en présence de l'eau, se saponifie et donne de l'acide formique et de la glycérine :



Enfin, l'éther monoformique  $\text{X}(\text{OH})^2 \cdot \text{O} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{H}$ , porté à une température

assez élevée, subit les conséquences du pouvoir réducteur du groupe  $\text{C}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{H}$  qu'il contient, et se dédouble en acide carbonique, eau et monalcool incomplet :



D'après les récentes expériences de M. Destrem, les combinaisons calcaires des alcools polyatomiques se dédoublent par la chaleur en donnant de l'hydrogène, de l'acide carbonique, divers acétones et un alcool incomplet  $\text{C}^s\text{H}^{12}\text{O} = \text{C}^s\text{H}^{11}\text{OH}$ .

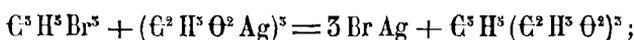
*État naturel.* — *Synthèse.* — Certains polyalcools se trouvent tout formés dans l'organisme vivant : tels sont la glycérine, l'érythrite, la mannite et ses isomères, les sucres.

On peut les préparer synthétiquement par des méthodes parallèles à celles qui donnent les alcools.

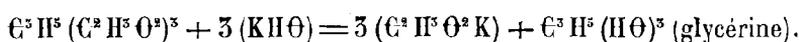
Théoriquement ils se rattachent aux carbures forméniques, dont ils dérivent par la substitution indirecte de deux ou de plusieurs résidus  $\text{OH}$  à deux ou à plusieurs atomes d'hydrogène. La méthode qui nous a servi à produire un monalcool avec le carbure, se présente la première à l'esprit. Au lieu du dérivé monochloré ou monobromé, on ferait usage d'un dérivé bi, tri, polybromé ou polychloré. Celui-ci, mis en conflit avec un acétate, fournirait un bi ou un triéther acétique, que la potasse dédoublerait avec fixation d'eau en polyalcool et en acétate.

EXEMPLE :

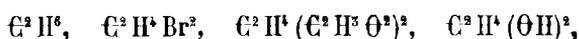
Le propane  $C^3H^8$  converti en dérivé tribromé,  $C^3H^5Br^3$ , donnera avec l'acétate d'argent,  $C^2H^3O^2Ag$ , la réaction



l'éther triacétique, chauffé avec de la potasse, se dédoublera en acétate et glycérine :



Nous formerions de même le glycol,  $C^2H^4(OH)^2$ , en partant de l'éthane  $C^2H^6$  :

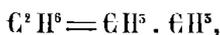


représentant les termes successifs par lesquels on doit passer.

En pratique, les choses ne sont pas aussi simples que l'indiquent ces équations.

En effet, si nous soumettons l'éthane  $C^2H^6$  à l'action ménagée et progressive du chlore, nous arrivons bien à un composé de formule  $C^2H^4Cl^2$ , mais qui ne produit pas d'éther acétique lorsqu'on le chauffe avec un acétate ; il se sépare seulement  $ClH$  et il reste de l'éthylène monochloré  $C^2H^4Cl$ .

Cette résistance à la double décomposition s'explique par la position relative des deux atomes de chlore. On a



d'où naît un seul composé monochloré



Par l'action ultérieure du chlore on peut avoir

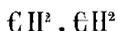


ou

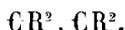


Or l'expérience apprend que c'est le dernier qui se forme. D'un autre côté, on sait que deux fonctions alcooliques ne peuvent dépendre d'un même atome de carbone. C'est précisément à cause de cela que la synthèse ne réussit pas par cette voie. Mais suivons un chemin détourné. Tenons-nous-en au dérivé monochloré et traitons-le par la potasse caustique : dans la plupart des cas, nous séparerons  $ClH$ , en formant un carbure

éthylénique incomplet de la forme



ou



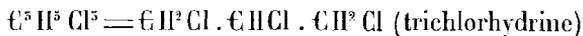
En d'autres termes, l'élimination de HCl sous l'influence de l'hydrate alcalin se fait aux dépens de H emprunté à un autre groupe carbone que celui qui est en relation avec le chlore. Nous pouvons aussi convertir par les méthodes connues le monochlorure en alcool et celui-ci en carbure éthylénique.

Le carbure éthylénique, deux fois incomplet, préparé par cette voie détournée aux dépens du carbure forménique, fixe  $\text{Cl}^2, \text{Br}^2, \text{I}^2$ ; chaque atome de chlore, de brome ou d'iode se met en relation avec un groupe C, CH ou  $\text{CH}^2$  spécial et conserve alors tous les caractères des chlorures, bromures, iodures alcooliques, ces caractères se répétant deux fois.

Comme, d'un autre côté, la chloruration des carbures forméniques tend à fixer 2 ou 3 atomes de chlore au même atome de carbone, il en résulte que pour la préparation des glycols il sera nécessaire de recourir plutôt aux produits d'addition des carbures éthyléniques dont la constitution correspond à celle des alcools à produire.

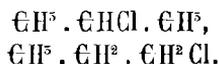
Pour des raisons analogues, la synthèse d'alcools triatomiques par l'intermédiaire des dérivés trichlorés ou tribromés des carbures forméniques ne réussit que dans des cas particuliers (lorsque les atomes de chlore ne sont pas en relation trois à trois ou deux à deux avec le même atome de carbone), cas que l'on n'est jamais certain d'atteindre par la chloruration directe, et qu'il faut réaliser indirectement.

Le composé



est le seul qui soit apte à la génération de la glycérine par double décomposition. Pour l'obtenir à partir du propane, voici ce qu'il faudra faire :

1° Traiter le propane par son volume de chlore à la lumière diffuse, ce qui donnera un mélange des deux chlorures :



L'hydrate de potasse les convertit tous deux en propylène, en enlevant CH :



L'addition de  $\text{Cl}^2$  fournit le chlorure de propylène :



enfin celui-ci, chauffé avec du trichlorure d'iode, se convertit en trichlorhydrine :



L'expérience ne réussit que parce que la dernière action de  $\text{Cl}_2$  se porte sur le groupe  $\text{C}_2\text{H}^2$ , et non sur l'un des groupes  $\text{C}_2\text{HCl}$  et  $\text{C}_2\text{H}^2\text{Cl}$ .

*Propriétés physiques.* — Les polyalcools constituent ou des liquides sirupeux, solubles, à saveur sucrée, à points d'ébullition élevés, ou des corps solides et cristallisables, comme l'érythrite, la mannite, la dulcité.

Le nombre restreint des termes et des isomères connus, nombre très inférieur à ce que la théorie permet de prévoir, nous ôte la faculté d'établir des rapprochements sérieux entre les caractères physiques et la composition, ainsi que la constitution des polyalcools forméniques.

Nous nous contenterons de faire observer que la tendance à la cristallisation et le point d'ébullition augmentent à mesure que s'accroissent les résidus  $\text{OH}$ .

Le propylglycol est liquide sirupeux ;

La glycérine est solide jusqu'à  $+ 17^\circ$  ;

L'érythrite et la mannite sont solides et cristallisables.

*Applications des alcools.* — Les applications et la préparation industrielle des alcools trouveront leur place à l'occasion de chaque espèce en particulier, s'il y a lieu.

#### Chaleurs de formation et de combustion des alcools.

Dans leur grand travail sur les chaleurs de combustion<sup>1</sup>, Favre et Silbermann ont déterminé directement celles de quatre alcools, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'alcool amylique de fermentation et l'alcool éthalylique.

Tout récemment, M. Louguinine<sup>2</sup> a ajouté à ces données les chaleurs de combustion des alcools propylique normal, isopropylique, isobutylique primaire, amylique de fermentation (mélange de divers alcools primaires : isobutylcarbinol inactif ; méthyléthylcarbinol actif,  $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{C}_2\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}^2\text{OH}$  ; alcool amylique normal) ; diméthyléthylcarbinol tertiaire.

1. *Annales de Chimie et de Physique*, (5), t. XXXIV, p. 434.

2. *Annales de Chimie et de Physique*, (5), t. XXI, p. 139 et t. XXV, p. 14

Voici les données trouvées, ramenées à 1 molécule :

Alcool méthylique . . . . .	$C^1H^3 \cdot \Theta H$	169 827 calories. (Favre et Silbermann.)
Alcool éthylique . . . . .	$C^2H^5 \cdot C^1H^3 \cdot \Theta H$	350 445 calories. 321 000 (moyenne). (Favre et Silbermann.)
Alcool propylique . . . . .	$C^3H^7 \cdot C^2H^5 \cdot C^1H^3 \cdot \Theta H$	480 313 calories. (Louguinine.)
Alcool isopropylique secondaire . . .	$(C^3H^7)^2 C^1H^3 (\Theta H)$	478 254 calories. (Louguinine.)
Alcool isobutylique primaire . . . .	$(C^4H^9)^2 C^1H^3 (C^2H^5 \Theta H)$	636 706 calories.
Alcool amylique de fermentation, mélange de 2 ou 3 alcools pri- maires . . . . .	$(C^5H^{11})^2 C^1H^3 \cdot C^2H^5 \Theta H$ $(C^5H^{11}) (C^2H^5) C^3H^7 \cdot C^2H^5 \Theta H$ $C^5H^{11} \cdot C^2H^5 \cdot C^2H^5 \cdot C^2H^5 \cdot C^1H^3 \cdot C^2H^5 \Theta H$	788 357 calories. (Favre et Silberm.) 795 923 calories. (Louguinine.)
Pentol tertiaire ou diméthyléthylcar- binol, hydrate d'amylène . . . . .	$(C^5H^{11})^2 (C^2H^5) C^1H^3 \Theta H$	788 543 calories. (Louguinine.)
Éthyl liquide normal (?). . . . .	$C^{16}H^{34} \Theta$	257 2218 calories. (Favre et Silbermann.)

L'isomérisie des alcools ne semble pas influencer sur la chaleur de combustion. D'un alcool à son homologue voisin, nous trouvons des différences assez semblables :

Éthylol	—	Méthylol	=	160 618
Propylol	—	Éthylol	=	149 868
Butylol	—	Propylol	=	156 583
Amylol	—	Butylol	=	157 217

En adoptant la différence comme égale à 157 000 calories, on ne s'éloigne pas beaucoup de la vérité. Ce serait l'augmentation de chaleur de combustion apportée par l'introduction de  $C^1H^3$  dans la molécule. L'alcool éthalylique diffère de l'alcool éthylique par  $14 \times C^1H^3$ . En ajoutant  $14 \times 157 000$  ou 2 198 000 à la chaleur de combustion de l'alcool éthylique, on trouve 2 528 445, nombre qui se rapproche de celui fourni par l'expérience.

Cette loi de croissance est donc assez bien vérifiée, et comme la constitution n'influe que très peu sur le résultat, nous pouvons approximativement calculer les chaleurs de combustion de tous les alcools  $C^n H^{2n+2} \Theta$ ; elle est la même, du reste, que celle déduite des chaleurs de combustion des carbures homologues, et en général des corps homologues.

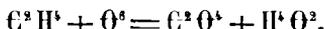
D'après Favre et Silbermann :

L'éthylène	$C^2H^4$	donne en brûlant . . . . .	352 018 calories.
L'amylène	$C^5H^{10}$	—	804 370 —
Le paramylène	$C^{10}H^{20}$	—	1 582 420 —
—	$C^{12}H^{24}$	—	1 754 548 —
Le célyène	$C^{16}H^{32}$	—	2 476 320 —
Le métamylène	$C^{20}H^{40}$	—	3 059 840 —

On tire de là la chaleur de combustion de  $\text{C}^n\text{H}^m$  en divisant par l'exposant de  $\text{C}$ ; les valeurs varient de 166 000 à 153 000 et vont en décroissant à mesure que le carbure est plus complexe. Le nombre différentiel moyen 157 000, trouvé plus haut pour les alcools homologues, tombe entre ces limites.

D'après les déterminations récentes de M. Berthelot, la chaleur de combustion de l'éthylène  $[\text{C}^2\text{H}^4]$  est égale à 341 400 calories; celle de  $\text{C}^2\text{H}^6$  serait donc 170 700.

Avec ces données, on peut calculer indirectement la chaleur de formation des alcools, à partir d'un système déterminé: soit à partir de l'eau et des carbures éthyléniques  $\text{C}^n\text{H}^{2n} + \text{H}^2\text{O}$ ; soit à partir des éléments. Avec l'alcool ordinaire, par exemple, on a



Or on sait que le système



dégage en brûlant 332 018 calories.

L'alcool ( $\text{C}^2\text{H}^6\text{O} = \text{C}^2\text{H}^4 \cdot \text{H}^2\text{O}$ ) +  $\text{O}^2$  produit également  $\text{C}^2\text{O}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$  et dégage en brûlant 321 000 calories; il en résulte que l'union de  $\text{C}^2\text{H}^4$  avec  $\text{H}^2\text{O}$  a dégagé  $332\,018 - 330\,445 = 1573$ , si l'on admet l'exactitude des données expérimentales. Le résultat eût été le même si on avait pris la chaleur de combustion des deux systèmes à l'état gazeux et portés à 200°. On trouve, en effet, que, pour porter 1 molécule d'alcool à 200°, il faut autant de calories que pour élever à 200° le mélange  $\text{C}^2\text{H}^4 + \text{H}^2\text{O}$ . Ce résultat tient à ce que dans les deux systèmes, en passant de 0 à 200°, on transforme en vapeur occupant 2 volumes, d'une part  $\text{H}^2\text{O}$  et d'autre part  $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ , phénomènes qui absorbent sensiblement la même quantité de chaleur.

Soit à calculer la chaleur de formation de l'alcool à partir des éléments. Nous aurons à connaître la chaleur de combustion du carbone, de l'hydrogène et de l'alcool.

Adoptons avec M. Berthelot, d'après les expériences de Favre et Silbermann, Dulong et Andrews :

Pour $\text{C}$ . . . . .	94 000 calories
$\text{H}^2$ . . . . .	69 000 »
$\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ . . . . .	321 000 »

La combustion de  $\text{C}^2 + \text{H}^6$  donne  $188\,000 + 207\,000 = 395\,000$  calories; celle de  $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$  développe 321 000 calories; différence 74 000 calories.

L'alcool étant gazeux au-dessus de 80°, il faut retrancher de ce

nombre la différence entre la chaleur absorbée par l'alcool pour passer de 0 à 80° et celle nécessaire pour élever  $C^2 + H^6 + O$  de 0 à 80°, soit  $12\ 200 - 2\ 200 = 10\ 000$ . La chaleur de formation de l'alcool,  $C^2 H^6 O$ , à partir des éléments, est donc très voisine de celle de  $H^2 O$  aux dépens de  $H^2$  et de  $O$ , d'où il résulte que la formation de l'alcool aux dépens du système  $C^2 + H^6 + H^2 O$  répond à un phénomène calorifique nul ou négligeable.

CHALEURS DE FORMATION DES ALCOOLS A PARTIR DES ÉLÉMENTS, L'ALCOOL ET LES ÉLÉMENTS  
PRIS DANS LEUR ÉTAT ACTUEL : C (DIAMANT), H ET O GAZEUX, ALCOOLS LIQUIDES.

Noms des alcools.		Calories.	Différences.
Alcool méthylique . . . . .	$C + H^4 + O$	62 000	»
— éthylique . . . . .	$C^2 + H^6 + O$	74 000	12 000
— propylique . . . . .	$C^3 + H^8 + O$	77 700	3 700
— isopropylique . . . . .	—	79 700	2 000
— isobutylique primaire . . . . .	$C^4 + H^{10} + O$	84 200	4 500
— amylique de fermentation . . . . .	$C^5 + H^{12} + O$	90 000	5 800
— amylique tertiaire . . . . .	—	95 400	»
— éthérique . . . . .	$C^{16} + H^{32} + O$	136 000	»

A partir des éléments, la chaleur de formation des éthers composés est égale à la somme des chaleurs de formation de l'acide et de l'alcool, moins la chaleur de formation de 1 molécule d'eau.

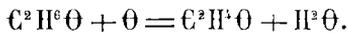
Lorsqu'on compare la chaleur de combustion d'un éther composé à acide organique à la somme des chaleurs de combustion de l'alcool et de l'acide, on trouve toujours une différence en plus en faveur de la première; cette différence, faible il est vrai, doit être prise en considération, en raison de sa constance. Elle indique que la formation d'un éther composé est toujours accompagnée d'une absorption de chaleur, d'un travail négatif.

## CHAPITRE IV

### ALDÉHYDES — ACÉTONES

#### Aldéhydes.

Le nom d'*aldéhyde* ou d'alcool déshydrogéné fut donné par Liebig à l'un des produits de l'oxydation de l'alcool ordinaire, produit découvert par Dœbereiner, puis étudié et analysé par Liebig. Oxydé avec ménagements, l'alcool éthylique perd 2 atomes d'hydrogène. On a



On reconnut plus tard qu'un grand nombre d'alcools se prêtent à une transformation semblable, enfin que tous les alcools primaires donnent en perdant  $H^2$  des dérivés offrant avec l'aldéhyde éthylique des caractères communs. On fut ainsi conduit à appliquer le nom d'*aldéhyde*, non à une espèce, mais à un genre de composés, à une fonction spéciale. Quelques réactions générales empruntées à l'histoire si complète de l'aldéhyde éthylique vont nous éclairer sur la constitution de ce corps et de ses analogues.

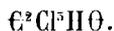
L'alcool éthylique a pour formule rationnelle



L'hydrogène éliminé par oxydation est-il emprunté au groupe  $C^2H^5$  ou au groupe  $CH^2(\Theta H)$  ?

En tenant compte de la difficulté que l'on rencontre à oxyder les carbures forméniques, renfermant également le groupe  $C^2H^5$ , et en opposant cette difficulté à l'oxydation si aisée de l'alcool, on est dès l'abord tenté d'attribuer au voisinage et à l'influence de l'atome d'oxygène dans le groupe  $C^2H^5(\Theta H)$  la disponibilité de  $H^2$ . Cette manière de voir est confirmée par les faits suivants :

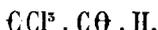
Par l'action du chlore sur l'alcool, on obtient le chloral, que ses caractères conduisent à faire envisager comme de l'aldéhyde trichloré



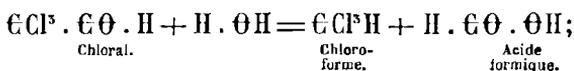
Or les alcalis dédoublent le chloral en chloroforme et en acide formique :



L'aldéhyde trichloré doit donc être formé d'un groupe méthylique trichloré uni à un groupe  $\text{C}\Theta\text{H}$ ; sa constitution devient ainsi



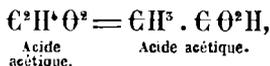
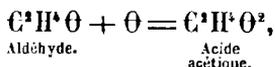
Dès lors on a



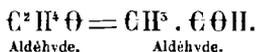
l'aldéhyde est par conséquent



2° L'acide acétique renferme, sans aucun doute possible, le groupe  $\text{C}\text{H}^3$ ; il dérive de l'aldéhyde par simple addition d'un atome d'oxygène et retourne à l'aldéhyde par désoxydation :



donc

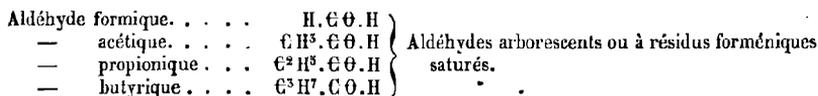


3° Les alcools primaires seuls fournissent des aldéhydes; ce sont aussi les seuls alcools qui contiennent le groupe  $\text{C}\text{H}^2\Theta\text{H}$ , qui, en perdant  $\text{H}^2$ , peut se changer en groupe  $\text{C}\Theta \cdot \text{H}$  monovalent.

Nous arrivons ainsi à la conséquence que les aldéhydes doivent leurs caractères fonctionnels ou spécifiques à ce groupe ou résidu monovalent  $\text{C}\Theta \cdot \text{H}$  accouplé à un autre résidu monovalent de carbure. Ce dernier peut être forménique, benzinique ou benzoforménique, peu importe; les propriétés spécifiques subsisteront. Représentons un semblable résidu par R, la formule générale d'un aldéhyde quelconque sera



EXEMPLES :



Dans le dernier, le résidu  $\text{C}^3\text{H}^7$  peut être le propyle normal

$\text{C}_2\text{H}_5$ .  $\text{C}_2\text{H}_5$ .  $\text{C}_2\text{H}_5$  ou l'isopropyle  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}$ .

Aldéhyde acrylique ou acroléine . . . . .	$\text{C}_3\text{H}_5$ . $\text{C}_2\text{H}_5$ . $\text{H}$	} Aldéhydes arborescents à résidus éthyléniques monovalents, aldéhydes incomplets.
Aldéhyde crotonique . . . . .	$\text{C}_4\text{H}_7$ . $\text{C}_2\text{H}_5$ . $\text{H}$	
Aldéhyde benzoïque ou essence d'amandes amères . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5$ . $\text{C}_2\text{H}_5$ . $\text{H}$	
Aldéhyde cinnamique ou essence de cannelle . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5$ . $\text{C}_2\text{H}_2$ . $\text{C}_2\text{H}_5$ . $\text{H}$	
Aldéhyde anisique . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5$ . $\text{C}_6\text{H}_4$ . $\text{C}_2\text{H}_5$ . $\text{H}$	

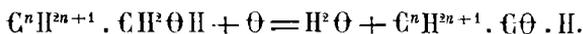
*État naturel, synthèse et préparation des aldéhydes.* — Certaines essences naturelles contiennent des aldéhydes à résidus benzéniques ou benzoforméniques, mélangés à des carbures.

Ainsi l'essence de cannelle renferme l'aldéhyde cinnamique, l'essence de cumin fournit l'aldéhyde cuminique.

L'aldéhyde benzoïque prend naissance par le dédoublement de l'amgdaline des amandes amères sous l'influence d'un ferment soluble et constitue la majeure partie de l'essence d'amandes amères.

Les méthodes les plus générales pour préparer les aldéhydes sont :

1° L'oxydation ménagée des alcools primaires, qui convertit leur groupe  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  en groupe  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  :

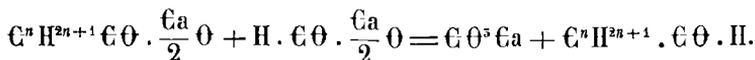


On emploie de préférence les mélanges d'acide sulfurique étendu et de bichromate de potasse ou de bioxyde de manganèse.

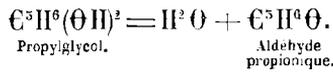
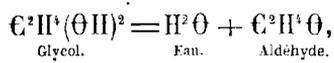
Au lieu d'oxyder l'alcool, on peut opérer dans certains cas sur l'éther chlorhydrique. C'est ainsi qu'en chauffant le chlorure de benzyle, éther chlorhydrique de l'alcool benzylique  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , avec une solution de nitrate de cuivre ou de nitrate de fer, on obtient de l'essence d'amandes amères. Il est probable que dans ce cas l'éther chlorhydrique se dédouble partiellement en acide chlorhydrique et en alcool : l'acide chlorhydrique, agissant sur le nitrate, met de l'acide nitrique en liberté, et enfin celui-ci oxyde l'alcool.

Le noir de platine, en présence de l'oxygène, provoque également la formation de certains aldéhydes aux dépens des alcools correspondants. On obtient de cette façon l'aldéhyde formique et l'aldéhyde acétique.

2° Les sels de chaux des acides  $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}_2$  de la série grasse, distillés avec du formiate de chaux, se transforment en leur aldéhyde correspondant, le formiate passant à l'état de carbonate :



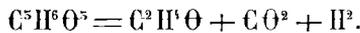
3° Les alcools polyatomiques ou leurs éthers chlorhydriques (chlorhydrines), chauffés avec de l'eau de 200 à 220°, se convertissent en aldéhydes :



4° On obtient des aldéhydes par l'action de la chaleur sur certains composés ternaires oxygénés.

L'éther sulfurique (oxyde d'éthyle) traversant en vapeur un tube chauffé au rouge sombre fournit beaucoup d'aldéhyde, ainsi que du formène et de l'éthane.

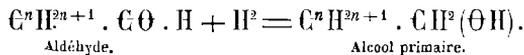
Le même aldéhyde prend naissance par la décomposition sèche de l'acide lactique ou des lactates :



Les sels de chaux des acides  $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}^2$  décomposés par la chaleur donnent des acétones accompagnés d'une certaine proportion d'aldéhydes isomères.

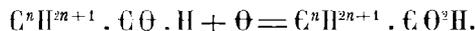
Nous réservons les circonstances de formation moins générales pour l'histoire particulière de chaque corps.

*Propriétés chimiques.* — Les aldéhydes fixent l'hydrogène naissant et se changent en alcools :

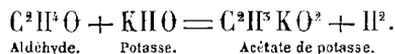


Cette réaction réussit le mieux dans un milieu acide.

Les oxydants les convertissent facilement en acides monobasiques :



La transformation d'un aldéhyde en sel de potasse de l'acide correspondant, avec dégagement d'hydrogène, sous l'influence de la potasse caustique, à une température élevée, est également le fait d'une véritable oxydation :



De cette oxydabilité dérivent leurs propriétés réductrices, notamment sur l'oxyde d'argent en présence de la potasse, propriétés mises souvent en jeu comme moyen analytique.

L'action des alcalis, et notamment celle de la chaux, n'est pas toujours

accompagnée d'un dégagement d'hydrogène; dans ce cas, on obtient simultanément l'acide et l'alcool :

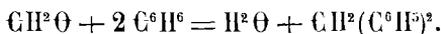


Dans des circonstances assez variées, les aldéhydes fournissent des produits condensés, formés par soudure de deux ou de plusieurs molécules, avec ou sans élimination d'eau.

Ces transformations remarquables seront étudiées en particulier pour chaque aldéhyde.

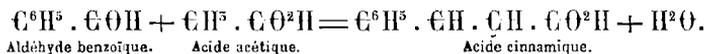
En présence de l'acide sulfurique concentré, les aldéhydes réagissent sur les phénols et sur les carbures benziniques, avec élimination d'eau.

Ainsi l'aldéhyde formique et la benzine donnent



Du reste, dans beaucoup de cas, l'oxygène de l'aldéhyde peut être enlevé, sous forme d'eau, aux dépens de 2 atomes d'hydrogène de 1 ou de 2 molécules du corps mis en conflit avec l'aldéhyde. Il se forme un résidu diatomique fixant le ou les résidus étrangers.

EXEMPLE :



Aldéhyde benzoïque.

Acide acétique.

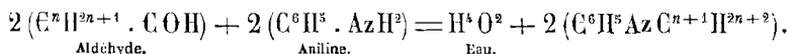
Acide cinnamique.

Leurs facultés de combinaison sont très variées.

Ils s'unissent directement au bisulfite de soude, aux bisulfites d'ammoniaque et d'ammoniaques composées, à l'ammoniaque, aux ammoniaques composées, aux acides, aux éthers carboniques, à l'urée et aux urées composées, aux acides anhydres, à l'acide cyanhydrique.

Ces combinaisons s'effectuent souvent aussi avec élimination d'eau produite aux dépens de l'oxygène de l'aldéhyde : de sorte que le phénomène revient à une substitution du résidu carbure de l'aldéhyde (aldéhyde —  $\Theta$ ) à l'hydrogène du second corps, et est analogue à ce que nous avons observé avec les phénols et les carbures benziniques mis en conflit avec les aldéhydes.

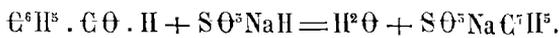
EXEMPLES :



Aldéhyde.

Aniline.

Eau.

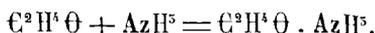


Aldéhyde benzoïque.

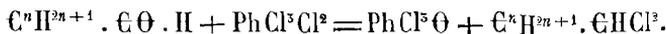
Bisulfite de soude.

Eau.

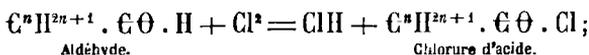
Sulfite de benzoin-sodium.



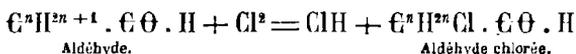
Le perchlorure de phosphore provoque l'échange entre  $\Theta$  et  $Cl^2$  :



Le chlore libre enlève tantôt un atome d'hydrogène et prend sa place, en donnant un chlorure d'acide :



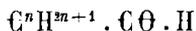
ou bien la substitution porte sur l'hydrogène du résidu forménique ou autre lié à  $\text{C}\Theta \cdot \text{H}$  :



Le résultat dépend surtout de la nature du résidu lié au groupe  $\text{C}\Theta\text{H}$ , résidu qui peut être plus ou moins attaquant par le chlore.

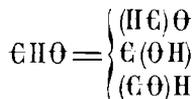
En présence de l'eau, le chlore agit comme oxydant, en transformant l'aldéhyde en acide.

Si l'on envisage l'ensemble des réactions les plus générales des aldéhydes, on n'arrive pas à les faire cadrer, comme celles des alcools, avec une seule formule rationnelle. Tantôt ces corps se prêtent au remplacement de H du groupe  $\text{C}\Theta\text{H}$ , tantôt à celle de  $\Theta$ , tantôt à celle de  $\Theta\text{H}$ . En d'autres termes, un aldéhyde tel que



fonctionne successivement et selon les cas comme hydrure du radical acide  $\text{C}^n\text{H}^{2n+1} \cdot \text{C}\Theta$ , comme oxyde du résidu diatomique  $\text{C}^{n+1}\text{H}^{2n+2}$ , comme alcool du résidu  $\text{C}^{n+1}\text{H}^{2n+1}$ .

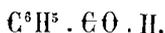
Ces résultats variables s'expliquent naturellement, si l'on admet que l'oxygène n'occupe pas dans la molécule ou plutôt dans le groupe  $\text{C}\Theta \cdot \text{H}$  une position fixe et définie. Il ne serait pas uniquement lié au carbone sous forme de carbonyle  $\text{C}\Theta$ , mais partagerait son influence entre C et H; de même C et H se trouveraient en relations moins intimes que dans les groupes  $\text{C}\text{H}^3$  et  $\text{C}\text{H}^2$  des carbures; H perdrait vis-à-vis de C une proportion de combinaison correspondante à celle de  $\Theta$  avec C. Suivant les systèmes mis en présence de l'aldéhyde et les attractions développées par ce système nouveau, l'aldéhyde se comporterait comme contenant



On peut aussi dire que la réaction marche dans le sens qui correspond au travail maximum.

Quoi qu'il en soit, les aldéhydes sont tous des dérivés primaires des carbures forméniques, carbures associés ou non à des résidus benzéniques; l'aldéhyde benzoïque, le plus simple de ceux de la série aromatique, n'est en définitive que l'aldéhyde formique  $\text{H} \cdot \text{C}\Theta \cdot \text{H}$ , dans

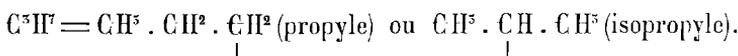
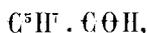
lequel on aurait remplacé un des H par le résidu monovalent benznique  $C^6H^5$  :



En général, tous les aldéhydes peuvent être dérivés de l'aldéhyde méthylque en remplaçant H par un résidu de carbure.

Le groupe fonctionnel  $C \cdot O \cdot H$  se trouvant toujours à l'extrémité de la chaîne, les isoméries dans les aldéhydes dépendront de la structure du carbure associé et de la position d'attache du groupe fonctionnel.

Ainsi l'aldéhyde en  $C^5$  étant  $C^2H^5 \cdot C \cdot O \cdot H$  ne peut avoir d'isomère de même fonction; l'aldéhyde en  $C^3$  peut en présenter deux :



La position des aldéhydes, qui sont intermédiaires entre un alcool primaire et un acide, fournit une méthode facile de nomenclature. On les rattache soit à l'alcool, soit à l'acide générateur :

$C \cdot H^2 \cdot O$	aldéhyde méthylque ou formique.
$C^2H^4 \cdot O$	— éthylque ou acétique.
$C^3H^6 \cdot O$	— propylque ou propionique.
$C^5H^{10} \cdot O$	— amylique ou valérique, etc.

*Propriétés physiques.* — Nous ne comparerons ici que les aldéhydes à résidus forméniques.

Ce sont généralement des liquides à odeur forte et spéciale, plus ou moins solubles dans l'eau et plus ou moins volatils, selon la condensation du carbone dans la molécule.

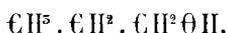
$C^n H^{2n} O$ (aldéhydes complets).	Point d'ébullition.	Différence entre 2 termes consécutifs.
$n = 1$ Aldéhyde formique . . . . . ? Se polymérise en se condensant.		
$n = 2$ — acétique . . . . .	21°	»
$n = 3$ — propionique . . . . .	48° <sub>7</sub>	27,7
$n = 4$ — { butyrique $C^2H^5 \cdot C \cdot H^2 \cdot C \cdot O \cdot H$ . . . . . isobutyrique $(C^2H^5)^2 \cdot C \cdot O \cdot H$ . . . . .	75°	26,5
	61°	»
$n = 5$ — valérique { normal $C^3H^7 \cdot C \cdot H^2 \cdot C \cdot H^2 \cdot C \cdot O \cdot H$ . . . . . ordinaire $(C^2H^5)^2 \cdot C \cdot H \cdot C \cdot H^2 \cdot C \cdot O \cdot H$ . . . . .	102°	27
	92° <sub>5</sub>	29,5
$n = 6$ — caproïque . . . . .	121°	19
$n = 7$ — œnanthylque . . . . .	154°	33
$n = 8$ — caprylique . . . . .	»	»
$n = 16$ — palmitique . . . . .	»	fusible à 46-47°
$C^n H^{2n-2} O$ (aldéhydes incomplets).		
$n = 3$ — acrylique . . . . .	52°	»
$n = 4$ — crotonique . . . . .	104 à 105°	»

**Acétones.**

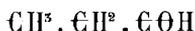
Par leur origine, leurs caractères généraux et leur constitution, les acétones se rapprochent beaucoup des aldéhydes. On pourrait réunir les acétones aux aldéhydes et en former une seule famille divisée en deux groupes : aldéhydique et acétonique.

Le premier terme du groupe acétonique dans la série forménique, l'acétone ordinaire  $C^3H^6O$ , est isomère de l'aldéhyde propionique et dérive comme lui d'un alcool propylique par oxydation et perte de  $H^2$ .

L'alcool propylique primaire,

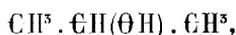


se transforme en aldéhyde propionique,



qui reproduit par hydrogénation l'alcool primaire.

Dans les mêmes conditions, l'alcool isopropylique ou secondaire,



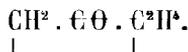
fournit l'acétone



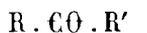
que l'hydrogène naissant ramène à l'état d'alcool.

Ces deux réactions fixent nettement sa constitution et celle des acétones en général.

Un acétone est formé par le groupe diatomique —  $C\Theta$  — (carbonyle) reliant deux résidus monovalents de carbures forméniques, éthyléniques, benzéniques ou benzoforméniques; ces résidus sont même polyvalents dans certains cas : l'acétone est alors un composé incomplet



Les deux résidus sont ou identiques ou distincts.

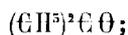


est donc la forme générale d'un acétone; le cas où  $R=R'$  est particulier.

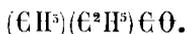
La nomenclature des acétones est simple; on fait accompagner le nom générique d'acétone des noms des résidus liés à  $C\Theta$ .

On dira :

Diméthylacétone ou acétone diméthylque pour



Éthylméthylacétone ou acétone éthylméthylique pour

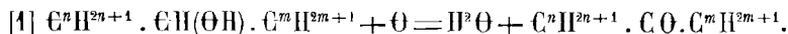


Nous avons fait dériver les aldéhydes de l'aldéhyde formique, par la substitution d'un seul résidu monovalent à H; les acétones se forment par deux substitutions aux dépens de l'aldéhyde formique ou par une substitution aux dépens de l'aldéhyde acétique. De là découlent des principes de nomenclature faciles à trouver.

La classification de ces corps marche parallèlement à celle des alcools secondaires. A chaque alcool secondaire correspond un acétone obtenu par perte de  $\text{H}^2$  reproduisant cet alcool par addition de  $\text{H}^2$ .

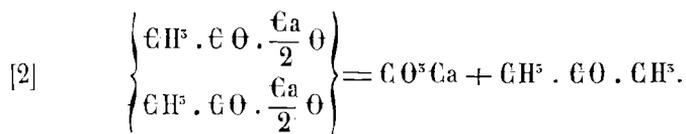
*Synthèse, modes de formation.* — Les acétones sont des produits artificiels. Les principales circonstances de leur formation sont :

1° L'oxydation des alcools secondaires dont il a déjà été question :

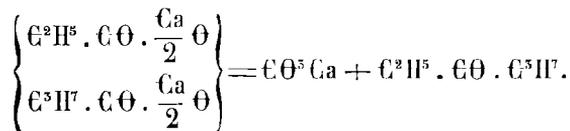


2° La distillation sèche d'un mélange à équivalents égaux de deux sels de chaux monobasiques, dont les acides contiennent les résidus de carbures devant servir à la constitution de l'acétone.

S'agit-il de préparer l'acétone diméthylique, on distillera l'acétate de chaux seul et l'on aura



Veut-on, au contraire, former l'acétone éthylpropylique normal, on distillera un mélange à équivalents égaux de propionate et de butyrate de chaux normal :

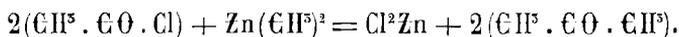


Les réactions génératrices [1] et [2] sont la reproduction des deux réactions les plus générales servant à l'obtention des aldéhydes.

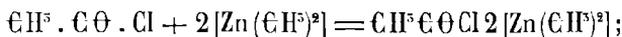
3° Les acétones prennent encore naissance par l'action d'un chlorure d'acide sur les composés zinciforméniques. Nous avons vu que c'est ainsi que M. Boutlerow a obtenu ses alcools tertiaires. Suivant les proportions relatives des deux agents employés et la durée du contact avant l'addition d'eau, on obtient un acétone ou un alcool tertiaire.

Par exemple, dans l'action du chlorure d'acétyle sur le zinc-méthyle

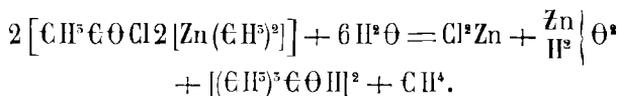
$[Zn(C_2H_5)_2]$ , si l'on emploie 2 molécules du premier pour 1 du second, il se forme de l'acétone diméthylque et du chlorure de zinc :



Lorsque au contraire on emploie 2 molécules de zinc-méthyle pour 1 molécule de chlorure d'acétyle, c'est le triméthylcarbinol qui prend naissance, après addition d'eau :



le composé cristallisé qui se trouve formulé au second membre, traité par l'eau, donne du chlorure de zinc, de l'hydrate d'oxyde de zinc, du formène et du triméthylcarbinol :

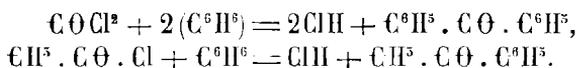


M. Boutlerow avait supposé que dans la production des alcools tertiaires il se forme d'abord un acétone, qu'une action ultérieure du composé zinciforménique transformer en alcool tertiaire ou plutôt en un composé cristallin que l'eau dédouble en alcool. Cette explication manquait d'un contrôle nécessaire, l'acétone tout formé et le composé zinciforménique ne réagissant pas l'un sur l'autre pour donner un alcool tertiaire.

Le mécanisme de cette réaction compliquée a été étudié par MM. Wagner et Saytzeff (voir *Alcools*).

4° En faisant intervenir l'action spécifique si intéressante du chlorure d'aluminium, découverte par MM. Friedel et Crafts, on réalise d'une façon assez générale la synthèse d'acétones à résidus benzéniques ou formobenzéniques.

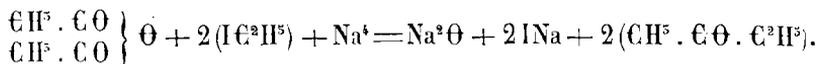
Avec l'oxychlorure de carbone ou le chlorure d'acétyle et la benzine on a



Le chlorure d'aluminium semble jouer un rôle de présence et déterminer la réaction qui se poursuit sans sa participation en quantité. Peut-être se forme-t-il, comme le supposent les auteurs, un terme intermédiaire non encore isolé. Quoi qu'il en soit, c'est une méthode tout à fait générale pour relier au moyen du groupe  $C_2O$  deux résidus monovalents dont l'un est à noyau benzénique. Il suffit de faire intervenir un chlorure contenant  $C_2O$  lié à  $Cl$ .

5° Si l'on fait couler un mélange d'acide acétique anhydre et d'un iodure alcoolique (iodures d'éthyle ou de méthyle) sur un alliage de zinc et de sodium en poudre, en refroidissant, on obtient un acétone

après 25 à 30 heures de contact :



D'autres conditions de synthèse moins générales seront étudiées à l'occasion de l'histoire particulière de ces corps.

*Propriétés physiques.* — Nous ne parlerons ici que des acétones forméniques. Les acétones forméniques constituent des liquides plus ou moins volatils et solubles dans l'eau, d'odeur particulière qui n'a rien de désagréable.

Noms.	Points d'ébullition.
Acétone diméthylrique. . . . .	58°
— méthyléthylrique. . . . .	81°
— diéthylrique. . . . .	101°
— propylméthylrique. . . . .	105°
— isopropylméthylrique. . . . .	93°,5
— éthylpropylrique. . . . .	122 à 124°
— méthylbutylrique. . . . .	127°
— méthylbutylrique tertiaire (C H <sup>5</sup> ) <sup>3</sup> C. C O. C H <sup>5</sup> . . . . .	106°
— dipropylrique. . . . .	144°
— diisopropylrique. . . . .	124 à 126°
— éthylbutylrique tertiaire. (C H <sup>5</sup> ) <sup>3</sup> C. C O. C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> . . . . .	126°
— amylnéthylrique. . . . .	155 à 156°
— méthylamylrique (C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>2</sup> C H. C O. C H <sup>5</sup> . . . . .	137,5 à 139°
— méthylamylrique (C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> )(C H <sup>5</sup> ) <sup>2</sup> C C O. C H <sup>5</sup> . . . . .	132°
— méthylhexylrique. . . . .	171°
— diisobutylrique. . . . .	181 à 182°
— diamylrique. . . . .	220 à 221°
— méthylonylrique. . . . .	225 à 226° fusible à + 15°
— dihexylrique. . . . .	255° — 50°,5

En ne comparant que des acétones à résidus normaux, on voit que la différence des points d'ébullition de deux termes homologues voisins est assez régulière et égale à 21°. Deux isomères par compensation ont des points d'ébullition très voisins. Deux isomères à résidus forméniques différemment constitués ont des points d'ébullition distincts; le plus faible correspond aux corps contenant des résidus tertiaires (R)<sup>3</sup> C H — ou quaternaires (R<sup>5</sup>) C —.

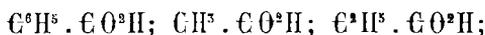
Les acétones supérieurs sont solides à la température ordinaire.

*Propriétés chimiques.* — La constitution attribuée aux acétones, comparée à celle des aldéhydes, permet de prévoir certains de leurs caractères chimiques.

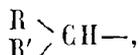
Les acétones sont des composés neutres, assez indifférents, n'offrant pas le pouvoir réducteur des aldéhydes, pouvoir qui dépend de l'hydrogène du groupe C O H. L'oxydation ne peut d'aucune façon les con-

vertir en acides renfermant le même nombre d'atomes de carbone que le corps initial. On doit à M. Popoff des recherches étendues sur la marche de l'oxydation des acétones et sur l'influence de leur constitution sur les produits obtenus. Ce chimiste est arrivé aux conclusions suivantes :

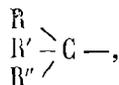
Les acétones dont l'un des résidus est le phényle  $C^6H^5$ , le méthyle  $CH^3$  et dans certains cas aussi l'éthyle  $C^2H^5$ , s'oxydent, en gardant le groupe  $CO$  converti en  $CO^2H$  en relation avec l'un de ces trois résidus, et donnent de l'acide benzoïque, de l'acide acétique ou de l'acide propionique :



le second résidu est oxydé pour son compte : il donne un acide normal s'il est normal lui-même  $CH^3 \cdot CH^2 \cdot CH^2$  —, un acide à carbure tertiaire s'il est tertiaire  $CH^3 \cdot CH^2 \cdot CH^2$  —, si, au contraire, le second résidu est de la forme



l'oxydation le convertit en acétone  $R \cdot CO \cdot R'$ , qui lui-même se transformera d'après les principes précédents. Enfin, le deuxième résidu étant de la forme



l'oxydation le dédouble en deux ou en plusieurs termes. M. Popoff fonde sur ces lois une méthode propre à renseigner sur la constitution d'un acide  $C^nH^{2n+1}CO^2H$ .

1. La constitution d'un semblable acide dépend de celle du résidu  $C^nH^{2n+1}$ , que nous représenterons par R. Le chlorure d'acide correspondant est  $R \cdot CO \cdot Cl$ ; par l'action de ce chlorure sur le zinc-méthyle nous formons l'acétone  $R \cdot CO \cdot CH^3$ . Cet acétone étant oxydé laissera son groupe  $CO$  fixé  $CH^3$  sous forme d'acide acétique  $CH^3 \cdot CO \cdot OH$ , tandis que le résidu R s'oxydera en donnant un acide normal s'il est de la forme  $CH^3 \cdot CH^2 \dots CH^2$  —, un iso-acide s'il est de la forme  $\begin{array}{l} M \\ N \end{array} \rangle CH \cdot CH^2 \dots CH^2$  —, un acétone s'il est de la forme  $\begin{array}{l} M \\ N \end{array} \rangle CH$  —, enfin des termes moins riches en carbone que le résidu R si celui-ci est de la forme



L'acide  $R \cdot CO \cdot OH$  dérive lui-même par oxydation d'un alcool  $R \cdot CH^2OH$ ; le même procédé éclaire donc aussi la constitution des alcools.

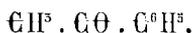
Prenons, avec l'auteur cité, de l'alcool amylique bouillant entre 130 et 131,5 et offrant une déviation à gauche de 29,4 pour une longueur de 25 centimètres. L'acide valérique fourni par l'oxydation de cet alcool passe entre 174 et 176°, et offre une déviation à droite de 40,4 pour 25 centimètres de colonne. Cet acide se compose donc principalement d'acide inactif. Son

En appliquant ces règles, on verra facilement que l'acétone éthylpropylique,



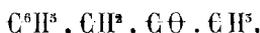
doit donner de l'acide propionique par l'oxydation de  $\text{C}^3\text{H}^5 \cdot \text{C}\Theta$ , et encore de l'acide propionique par celle du groupe  $\text{C}^3\text{H}^7$ .

L'acétone méthylphénylique,



donnera de préférence de l'acide benzoïque et de l'acide carbonique comme produit de l'oxydation de  $\text{C}\text{H}^5$ .

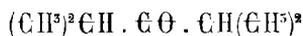
L'oxydation de l'acétone méthylbenzylique,



convertit ce corps en acide acétique et en acide benzoïque; celle de l'acétone benzylique,



fournit de l'acide benzoïque et de l'acide carbonique;

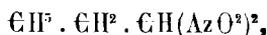


donne



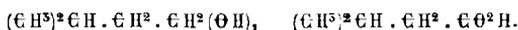
Les acétones forméniques soumis à l'action de l'acide nitrique donnent des composés nitrés découverts par M. Chancel et que l'on reconnut plus tard comme identiques avec les dérivés hinitrés des carbures forméniques.

L'acétone butyrique,  $\text{C}^4\text{H}^7 \cdot \text{C}\Theta \cdot \text{C}^3\text{H}^7$ , fournit le dinitropropane,



jouant le rôle d'acide.

sel de chaux intimement mélangé à du benzoate de chaux, en proportions équivalentes, est soumis à la distillation sèche. L'acétone formé passe en grande partie entre 224 et 228°; une fraction plus faible distille entre 224 et 228°. Après rectifications on obtient un produit bouillant de 225-226°, dont la composition correspond à celle de l'acétone butylphénylique,  $\text{C}^4\text{H}^9 \cdot \text{C}\Theta \cdot \text{C}^6\text{H}^5$ . Une autre portion bout entre 231°5 et 252°, et représente l'acétone diphenylique,  $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{C}\Theta \cdot \text{C}^6\text{H}^5$ . Il s'agit de déterminer la constitution du résidu  $\text{C}^4\text{H}^9$  contenu dans l'acétone  $\text{C}^4\text{H}^9 \cdot \text{C}\Theta \cdot \text{C}^6\text{H}^5$  bouillant à 225-226°. Soumis à l'oxydation par portions de 3 à 7 grammes, il donne: 1° de l'acide benzoïque; 2° de l'acide isobutyrique  $(\text{C}\text{H}^5)^2\text{C}\text{H} \cdot \text{C}\Theta^2\text{H}$ , caractérisé par la forme cristalline et la dose d'eau de cristallisation de son sel de chaux et par la forme du sel d'argent. On peut conclure de là que l'alcool amylique et l'acide valérique inactifs qui constituait la majeure partie de l'alcool et de l'acide dérivé contiennent le résidu isopropylique et sont

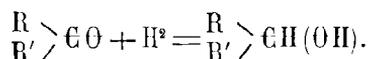


Des recherches d'un tout autre ordre, ainsi que le point d'ébullition de l'isobutylphénylacétone, s'accordent avec cette manière de voir.

L'acétone propionique,  $\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}^2\text{H}^5$ , se convertit en dinitroéthane; l'acétone diméthylique,  $\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}^2\text{H}^5$ , donne, dans les mêmes conditions, le dinitrométhane,  $\text{C}^2\text{H}^5(\text{Az} \text{O}^2)^2$ . Si les acétones contiennent deux résidus distincts, la substitution nitreuse porte de préférence sur le groupe le plus condensé. Il est évident que dans ces réactions le groupe  $\text{C} \cdot \text{O}$  disparaît sous forme d'acide carbonique.

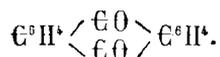
Beaucoup d'acétones se comportent avec les bisulfites alcalins comme les aldéhydes et fournissent des combinaisons cristallisées.

L'hydrogène naissant se fixe sur les acétones et les ramène à l'état d'alcools secondaires :



Tout porte à croire que certains composés oxygénés dérivés des carbures à chaînes fermées, tels que l'antraquinone et ses nombreux dérivés, contiennent deux résidus diatomiques réunis par un double chaînon  $\text{C} \cdot \text{O}$ .

L'antraquinone ou oxanthracène serait d'après cela



Elle appartiendrait à une classe particulière d'acétones. (Voir *Anthracène et Quinones*.)

## CHAPITRE V

### ACIDES

---

Les composés du carbone qui possèdent les caractères spécifiques et bien connus des acides, c'est-à-dire la faculté de réagir immédiatement et par double décomposition sur les oxydes métalliques et les hydrates d'oxydes pour former des sels, ou encore sur les alcools pour donner des éthers composés, contiennent tous une ou plusieurs fois le groupe  $\text{C}\theta^2\text{H}$ . Quelles que soient les relations réciproques entre  $\text{C}$ ,  $\theta^2$  et  $\text{H}$ , il est certain que la présence de 2 atomes d'oxygène modifie l'influence que peut exercer  $\text{C}$  sur  $\text{H}$  et rend cet atome d'hydrogène susceptible de double échange en présence d'un oxyde  $\text{M}^2\theta$  ou d'un hydrate d'oxyde  $\text{MHO}$ .

Nous avons déjà constaté cette influence singulière de l'oxygène, à l'occasion des dérivés nitrés forméniques, l'introduction du groupe  $\text{Az}\theta^2$  dans le formène ou ses homologues donnant lieu à l'apparition d'un atome d'hydrogène basique.

Ce groupe  $\text{C}\theta^2\text{H}$ , caractéristique des acides, peut être écrit sous la forme  $\text{C}\theta \cdot \theta\text{H}$ ; mais ce n'est là qu'un symbole pour rappeler que l'on peut y remplacer  $\theta\text{H}$  par  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{Cy}$ , etc., et qui n'implique nullement la nécessité d'une liaison plus intime de l'un des  $\theta$  avec  $\text{C}$  et de l'autre avec  $\text{H}$ .

Le groupe  $\text{C}\theta^2\text{H}$  peut être associé à n'importe quel résidu de carbure. Dans un alcool primaire, rien n'est plus facile que de remplacer  $\text{H}^2$  du groupe fonctionnel alcoolique  $\text{C}\text{H}^2\theta$  par  $\theta$ , d'où dérive le groupe  $\text{C}\theta^2\text{H}$  et par conséquent un acide monobasique, offrant une seule fois le caractère acide.

A chaque alcool forménique primaire correspond un acide; le nombre des isomères acides pour une valeur déterminée de  $n$  est égal au nombre des alcools primaires dérivés du carbure  $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$ .

Les acides forméniques  $\text{C}^n\text{H}^{2n}\theta^2$  ou plutôt  $\text{C}^m\text{H}^{2m+1} \cdot \text{C}\theta^2\text{H}$  peuvent être envisagés comme dérivant de l'acide formique, premier terme de la série,  $\text{H} \cdot \text{C}\theta^2\text{H}$ , formé par oxydation de l'alcool méthylique  $\text{C}\text{H}^2\theta$ .

Il suffit de remplacer dans l'acide formique l'atome d'hydrogène H qui est lié au groupe  $\text{C}\Theta^2\text{H}$  par tous les résidus  $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}$  que la théorie fait prévoir.

L'acide acétique	$\text{C}\text{H}^3 \cdot \text{C}\Theta^2\text{H}$	devient l'acide	méthylformique.
— propionique	$\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{C}\Theta^2\text{H}$	—	éthylformique,
— butyrique	$\text{C}^3\text{H}^7 \cdot \text{C}\Theta^2\text{H}$	—	propylformique,
— isobutyrique	$(\text{C}\text{H}^3)^2\text{C}\text{H} \cdot \text{C}\Theta^2\text{H}$	—	isopropylformique, etc.

En général, tous les acides monobasiques de la chimie organique se laissent représenter et nommer par cette méthode :

L'acide benzoïque  $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{C}\Theta^2\text{H}$  n'est autre chose que l'acide benzoformique ;

L'acide toluïque  $\text{C}^6\text{H}^4(\text{C}\text{H}^3) \cdot \text{C}\Theta^2\text{H}$  constitue l'acide toluoformique.

On a de même :

Acide xylilique  $= \text{C}^6\text{H}^5(\text{C}\text{H}^3)^2 \cdot \text{C}\Theta^2\text{H}$  ;

Acide cinnamique  $= \text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{C}^2\text{H}^3 \cdot \text{C}\Theta^2\text{H}$ .

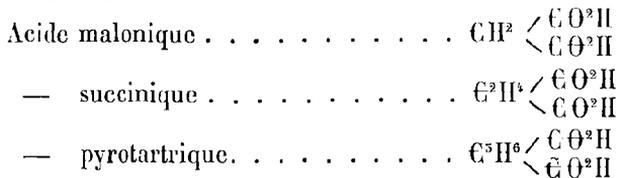
Lorsque le groupe  $\text{C}\Theta^2\text{H}$ , caractéristique des acides, se trouve répété deux ou plusieurs fois dans une même molécule, les acides correspondants deviennent bibasiques et polybasiques ; ils agissent par double décomposition sur deux ou sur plusieurs molécules d'oxyde métallique.

L'acide oxalique est le type et le terme le plus simple de la série des acides bibasiques. Il est constitué par deux groupes  $\text{C}\Theta^2\text{H}$  liés l'un à l'autre sans intermédiaire et dos à dos :



Entre ces deux groupes, on peut interposer par la pensée tous les résidus bivalents imaginaires ; on formera ainsi tous les biacides que la théorie permet de prévoir.

Ainsi, avec les résidus forméniques diatomiques, c'est-à-dire avec les carbures éthyléniques, nous avons :



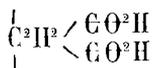
Le carbure  $\text{C}^3\text{H}^6$  offrant des isomères, il en sera de même de l'acide

pyrotartrique. Cette remarque s'applique également aux acides suivants :

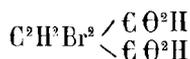
Acide adipique. . . . .	$C^4H^8$	$\begin{matrix} < C O^2H \\ < C O^2H \end{matrix}$
— pimélique . . . . .	$C^5H^{10}$	$\begin{matrix} < C O^2H \\ < C O^2H \end{matrix}$
— subérique . . . . .	$C^6H^{12}$	$\begin{matrix} < C O^2H \\ < C O^2H \end{matrix}$
— azélaïque . . . . .	$C^7H^{14}$	$\begin{matrix} < C O^2H \\ < C O^2H \end{matrix}$
— sébacique . . . . .	$C^8H^{16}$	$\begin{matrix} < C O^2H \\ < C O^2H \end{matrix}$
— brassylique. . . . .	$C^9H^{18}$	$\begin{matrix} < C O^2H \\ < C O^2H \end{matrix}$

Le carbure incomplet et arborescent peut contenir deux ou quatre lacunes de plus que celles qui sont nécessaires pour recevoir les deux groupes  $C O^2H$ . Dans ce cas, l'acide fonctionne comme corps incomplet, susceptible de fixer le brome par addition.

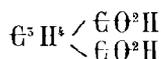
L'acide fumarique



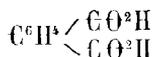
fixe  $Br^2$  et donne l'acide bibromosuccinique



Il en est de même des deux acides isomères, itaconique et citraconique :



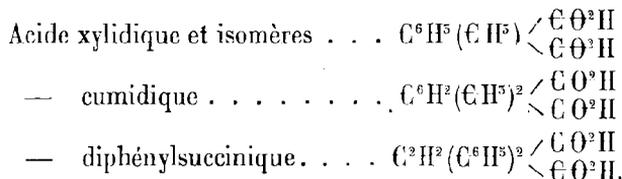
Le résidu bivalent qui fixe et réunit les deux groupes  $C O^2H$  peut être formé aux dépens d'un noyau benzinique, comme les trois acides phthaliques isomères :



L'isomérisie tient ici aux positions relatives des groupes  $C O^2H$  fixés au noyau benzinique.

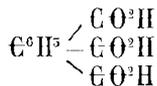
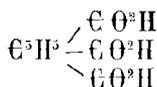
Quelquefois le résidu bivalent est mixte, benzoforménique, benzoéthylénique ou benzoacétylénique. Les lacunes correspondantes aux points de soudure des deux groupes  $C O^2H$  dépendent tantôt du noyau benzinique, tantôt des appendices forméniques, etc.; tantôt elles se trouvent simultanément sur le noyau benzinique et sur l'un des appendices ou chaînes latérales.

## EXEMPLES :



Si dans chacun des deux groupes  $C^6O^3H$  d'un acide bibasique nous remplaçons  $O$  par  $H^2$ , nous les transformons en groupes  $C^6H^5O$ , caractéristiques de la fonction alcoolique primaire. En d'autres termes, à chaque acide bibasique répond un bialcool biprimaire et par conséquent aussi un bialdéhyde.

Tout ce que nous venons dire s'applique, à quelques modifications près, aux acides tribasiques et tétrabasiques, formés par l'accumulation de trois ou de quatre groupes  $C^6O^3H$  dans 1 molécule, groupes soudés à un résidu tri ou quadrivalent, forménique, benzinique, benzoforménique, etc.



Acide trimésique.

représentent des acides de ce genre.



dérive du noyau benzinique par substitution de 6 groupes  $C^6O^3H$  aux 6 atomes d'hydrogène.

La nomenclature des acides n'offre aucune régularité. Un grand nombre de ces corps, découverts à une époque où leur constitution était inconnue, ont reçu des noms arbitraires et sans aucun rapport avec celle-ci. Ces noms ont tellement passé dans l'usage, qu'il serait difficile de les faire disparaître.

On dira toujours acide formique, acide acétique, acide stéarique, acide citrique, acide tartrique, etc. C'est là un mal auquel il faut se résigner.

Ce qui précède laisse cependant voir combien il serait facile d'établir une nomenclature rationnelle des acides. Il suffirait de dire acide, diacide, triacide, pour rappeler le nombre des groupes  $\text{C}\text{O}^2\text{H}$  contenus dans la molécule, et d'indiquer par un nom annexe la nature du résidu mono ou polyvalent, qui fixe le ou les groupes  $\text{C}\text{O}^2\text{H}$ .

Acide hydrique  $\text{H} \cdot \text{C}\text{O}^2\text{H}$ ;

— méthylique  $\text{CH}^3 \cdot \text{C}\text{O}^2\text{H}$  ou acide protylique;

— éthylique  $\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{C}\text{O}^2\text{H}$  — dentylique.

Ou bien, prenant comme type des acides monobasiques l'acide formique, on dirait acide méthyl, éthyl, propyl, benzo, benzylformique, etc.

Nous ne poursuivrons pas plus loin ces essais de nomenclature, dont nous ne comptons pas tirer parti.

*État naturel.* — Un grand nombre d'acides monobasiques ou polybasiques se rencontrent tout formés dans l'organisme végétal ou animal, soit en liberté, acides formique, citrique, malique, tartrique, etc., soit à l'état de sels, oxalates, etc., ou encore sous forme d'éthers composés, renfermant des alcools monatomiques ou polyatomiques. Il suffit, dans ce cas, de les séparer des corps mélangés avec eux, en utilisant leurs propriétés physiques ou chimiques, ou de les isoler en décomposant le sel ou l'éther composé.

Les corps gras neutres sont les éthers glycériques d'un ou de plusieurs acides gras que l'on extrait par saponification au moyen d'un alcali ou de la chaux; le savon ou sel à acide gras et à base d'alcali ou de chaux est ensuite décomposé par un acide minéral énergique.

Si l'acide est volatil, on le purifie aisément par distillation, après l'avoir préalablement mis en liberté par l'action d'un acide fort, relativement fixe. Les acides fixes et solides sont séparés par la cristallisation de l'acide libre ou de l'un de ses sels.

Quand un acide fixe est combiné à une base, on le transforme par double décomposition en sel de plomb ou en sel de baryte, et l'on sépare ensuite l'oxyde de plomb par l'hydrogène sulfuré, ou l'oxyde de baryum par l'acide sulfurique, si l'acide à préparer est soluble dans l'eau. Dans le cas contraire, il suffit de précipiter par l'acide sulfurique ou par l'acide chlorhydrique la solution d'un sel alcalin de l'acide.

*Modes de formation et de synthèse.* — 1° DÉCOMPOSITION PAR LA CHALEUR DES MATIÈRES ORGANIQUES OXYGÉNÉES. — Un grand nombre de composés organiques oxygénés, soumis à la distillation sèche, fournissent des acides volatils. Les acides volatils de la série  $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}^2$  (série grasse) se trouvent parmi les produits de la décomposition pyrogénée du bois, de la résine.

Ces réactions sont trop compliquées pour pouvoir être formulées par une équation. Il n'en est plus de même de la décomposition sèche de certains acides naturels et complexes, que l'intervention d'une chaleur progressive et convenablement modérée dédouble en d'autres acides de composition plus simple.

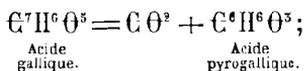
Les principes de la méthode de production de nouveaux acides par la destruction sèche d'autres acides ont été établis par Pelouze, à la suite de ses belles recherches sur les acides pyrogénés<sup>1</sup>. Les expériences de ce savant portaient sur les transformations, sous l'influence de la chaleur, des acides gallique, tannique, malique, tartrique, etc. Il crut pouvoir conclure des résultats obtenus que tous les acides végétaux fixes, c'est-à-dire ceux qui ne peuvent être distillés sans éprouver de décomposition, sont susceptibles de donner naissance, sous la seule influence de la chaleur, à de nouveaux acides, différant, quant à leur composition et à leurs propriétés, des acides générateurs. Si l'on a soin de ne pas dépasser les limites de température convenables, on évite les complications, et les phénomènes deviennent assez simples pour se laisser mettre en équation. La distillation est *blanche*, selon l'expression de Pelouze.

Un acide pyrogéné quelconque, plus une certaine quantité d'eau et d'acide carbonique, ou de l'un seulement de ces deux composés binaires, sont les seuls termes de la réaction.

L'auteur cité insiste avec raison sur la nécessité de mesurer exactement la température à laquelle on soumet les substances organiques et de l'appliquer graduellement. La meilleure manière, la seule qui soit rationnelle, d'étudier l'action de la chaleur sur une substance organique consiste à maintenir cette substance dans un bain dont on élève la température avec lenteur et uniformité. Aussitôt la manifestation d'un phénomène quelconque, on arrête immédiatement le feu et on le maintient au même degré pendant toute la durée de ce même phénomène.

C'est pour avoir méconnu ces principes que les chimistes qui, avant Pelouze, ont si fréquemment fait usage des réactions par le feu n'ont pu arriver aux résultats simples qu'il a constatés et parmi lesquels nous citerons :

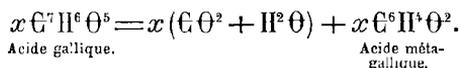
Le dédoublement net de l'acide gallique en acide pyrogallique et en acide carbonique, à une température de 215° :



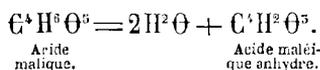
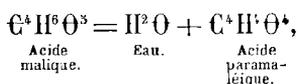
la conversion du même acide gallique en acide métagallique, lorsque

1. *Annales de Chimie et de Physique*, (2), t. LIV, p. 352; t. LVI, p. 72 et 297.

la température atteint 250° :



A 176°, l'acide malique se décompose complètement en eau et en deux acides pyrogénés sans qu'il se produise la moindre trace de charbon ou de gaz. On voit distiller le long des parois de la cornue un liquide incolore qui ne tarde pas à se transformer en beaux cristaux prismatiques. Le deuxième acide, moins volatil, ne le suit que de loin et reste pour la plus grande partie dans le fond de la cornue, sous la forme d'une masse cristalline très abondante. Au bout de deux heures, si l'on n'a opéré que sur une dizaine de grammes de matière, la transformation est complète. On a

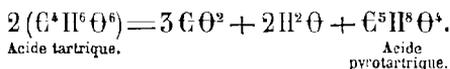


Sous l'influence de la chaleur, vers 200°, l'acide malique perd 2H<sup>2</sup>O et se change en acide maléique anhydre qui distille; mais si l'on chauffe seulement à 156°, il ne se forme que de l'acide maléique hydraté, avec perte de H<sup>2</sup>O; celui-ci subit par l'action prolongée de la chaleur une transformation moléculaire qui le convertit en acide paramalique, susceptible de résister même à 200°. A une température moyenne de 176°, les deux phénomènes ont le temps de se produire simultanément; l'acide maléique ne se déshydrate pas assez vite pour échapper à la transformation.

La distillation de l'acide tartrique, comme celle des autres acides végétaux, donne des produits très divers en quantités et en qualités, suivant la température à laquelle elle s'effectue. Faite à feu nu, elle donne des huiles empyreumatiques, de l'eau, de l'acide carbonique, du gaz oléfiant, de l'acide acétique et une quantité si petite d'un acide pyrogéné que l'extraction en est très longue. Du charbon reste en abondance dans la cornue.

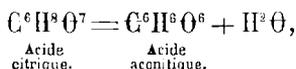
Entre 200 et 300°, les mêmes produits apparaissent encore, mais dans des rapports déjà fort différents. Il y a beaucoup plus d'acide carbonique et d'acide pyrotartrique, tandis que le charbon, le gaz oléfiant et les huiles empyreumatiques diminuent en proportion. Entre 175 et 190°, on remarque à peine des traces d'huile; l'eau, l'acide carbonique et l'acide pyrotartrique abondent; l'acide acétique, le gaz oléfiant et le carbone se forment en doses minimes; toutefois il n'est pas pos-

sible d'éviter entièrement leur production. On a dans ce cas

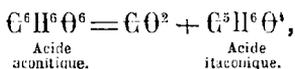


L'acide citrique chauffé avec ménagement donne lieu aux phénomènes suivants. L'acide entre en fusion vers 150°, puis la distillation commence. Au début, il se dégage de l'eau en abondance et un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique; mais peu à peu l'oxyde de carbone diminue. Le thermomètre se maintient assez longtemps vers 160°, puis il s'élève peu à peu à 175°. Arrivée à ce point, la distillation marche rapidement; vers 195°, il passe en abondance des gouttelettes huileuses, incolores ou légèrement citrines; le résidu de la cornue acquiert de plus en plus de consistance et de coloration; la température s'élève de plus en plus, et vers 270° il y a tuméfaction, puis il commence à passer des produits colorés et empyreumatiques.

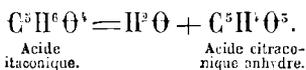
Les produits nets de cette distillation sèche sont, outre l'acide carbonique et l'oxyde de carbone, de l'acétone, de l'acide aconitique ou citrique déshydraté,



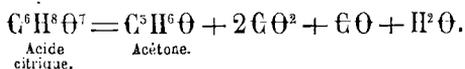
de l'acide itaconique formé aux dépens de l'acide aconitique qui perd de l'acide carbonique,



enfin de l'acide citraconique anhydre, isomère de l'acide itaconique anhydre,



Les phénomènes qui se succèdent, sont : une déshydratation, une perte d'acide carbonique, une seconde déshydratation accompagnée d'une transformation moléculaire<sup>1</sup>. Quant à l'oxyde de carbone et à l'acétone, qui apparaissent au début de la décomposition, ils dérivent d'un dédoublement particulier de l'acide citrique qui peut se formuler ainsi :



Cet exemple et d'autres encore prouvent que la proposition relative à

1. L'acide citraconique anhydre en reprenant les éléments de l'eau ne reproduit plus l'acide itaconique, mais son isomère l'acide citraconique.

la décomposition des acides par le feu, telle que l'a formulée Pelouze, est trop absolue, que l'eau et l'acide carbonique ne sont pas toujours les termes uniques qui accompagnent l'acide pyrogéné.

Berzelius avait déjà fait observer que la loi n'est justifiée qu'autant qu'on opère à basses températures, mais que du moment où la chaleur devient plus élevée, la réaction est différente : une seconde décomposition d'une autre espèce commence, marche simultanément et indépendamment de la première. On peut expliquer ce fait, qui vient compliquer le dédoublement et en masque plus ou moins la simplicité, par les phénomènes de transformations moléculaires provoqués par la chaleur. Pendant qu'une portion de la matière se dédouble dans un certain sens, une autre se condense, en perdant ou non de l'eau ; il en résulte que l'altération par le feu, portant alors sur deux ou sur plusieurs composés distincts, doit nécessairement produire des résultats complexes.

Quoi qu'il en soit, nous voyons, par les exemples précédents, que l'application rationnelle de la chaleur aux acides riches en oxygène sert de procédé de préparation d'acides nouveaux, difficiles à atteindre par d'autres voies.

En pratique, il n'est pas aisé de réaliser les conditions théoriques d'une bonne distillation sèche indiquées plus haut. Vu le peu de conductibilité pour la chaleur des matières organiques en général, il arrive toujours que les diverses couches de la substance contenue dans la cornue sont inégalement chauffées ; on obvie, en partie, à cet inconvénient en opérant sur peu de matière à la fois, en mélangeant la substance avec une limaille ou des copeaux métalliques. Un procédé qui fournit d'excellents résultats dans quelques cas particuliers, consiste à délayer la substance à décomposer par la chaleur dans un liquide non susceptible d'intervenir dans la réaction et de chauffer à une température convenable, soit en vase ouvert, si le liquide est fixe, soit en vase clos, s'il est volatil comme l'eau. Le liquide ne sert alors que de milieu, permettant une répartition plus égale de la chaleur.

La décomposition de l'acide gallique, citée plus haut, en acide carbonique et en acide pyrogallique, s'effectue très nettement en chauffant avec de l'eau à 200°, en vase clos. L'acide carbonique qui se sépare est éliminé à mesure, sous la forme de carbonate insoluble, par une addition convenable de chaux ou de baryte.

2° OXYDATION DES MATIÈRES ORGANIQUES. — L'oxydation des matières organiques constitue une méthode très générale, applicable à la formation des acides. Du reste, les réactions provoquées par la chaleur seule, accompagnées d'une élimination d'eau ou d'acide carbonique, peuvent être envisagées comme une combustion se passant dans l'intérieur de la

molécule ; l'oxygène qui s'y trouve entre en relations plus intimes avec l'hydrogène ou avec une partie du carbone.

L'intervention de l'oxygène libre ou de l'oxygène contenu dans un composé oxydant donne lieu à des phénomènes du même ordre, dont le sens peut varier de bien des manières, selon la nature du composé auquel on s'adresse, selon l'agent employé pour provoquer l'oxydation et enfin suivant les conditions accessoires dans lesquelles on se place. Nous chercherons à dégager ce que l'oxydation, appliquée aux divers groupes de composés organiques, offre de général dans ses résultats, au point de vue de la formation des acides, et quels sont les procédés pratiques auxquels on peut s'adresser.

Les agents comburants, et notamment l'acide azotique, furent utilisés dès le début des recherches de chimie organique, à la fin du dix-huitième siècle et au commencement du dix-neuvième.

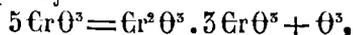
Bergman transformait le sucre en acide saccharin par l'action de l'eau forte ; un peu plus tard, Scheele démontrait l'identité de cet acide avec celui du sel d'oseille. A une époque où les procédés analytiques étaient encore trop imparfaits pour permettre d'établir des relations de composition entre les produits initiaux et leurs dérivés, on avait déjà réalisé un grand nombre de réactions de ce genre, et enrichi la science par la découverte de beaucoup de corps nouveaux et d'acides formés par l'oxydation des principes immédiats.

*Carbures arborescents.* — Nous avons déjà vu, livre II, chapitre I, comment se comportent les carbures forméniques  $C^nH^{2n+2}$  sous l'influence des oxydants. Ils résistent généralement à leur action ; pour les entamer, il est nécessaire de faire intervenir des agents énergiques, et alors, lorsqu'il y a attaque, on dépasse le but et l'on provoque des destructions trop avancées. Cette résistance à l'oxydation est un peu moindre dans les termes supérieurs que dans les termes inférieurs. Outre l'eau et l'acide carbonique, on voit apparaître des traces d'acides gras volatils, acides acétique, butyrique, valérique, caproïque et de l'acide succinique.

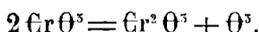
L'oxydation des carbures forméniques ne peut en aucun cas servir de méthode pour l'obtention d'acides.

Les carbures éthyléniques et acétyléniques se comportent différemment, suivant l'agent oxydant employé. On peut faire usage d'acide chromique libre en solution aqueuse, d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique étendu, de permanganate de potasse en solutions neutres, alcalines ou acides.

L'acide chromique libre n'agit pas aussi énergiquement que le mélange de bichromate et d'acide sulfurique ; il se transforme, en effet, en chromate de sesquioxyde :

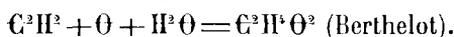


tandis que le mélange sulfurique donne du sesquioxyde de chrome :

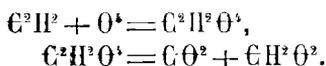


La température à laquelle on opère influe aussi sur les résultats, ainsi que la neutralité, l'alcalinité ou l'acidité. Ces observations s'appliquent à toutes les réactions dans lesquelles on emploie les oxydants.

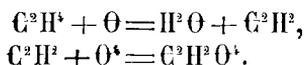
Un mélange de 1 volume d'acétylène et de 20 volumes d'air, abandonné à la lumière diffuse, à la température ordinaire et en présence d'une solution étendue de potasse, a fourni au bout de six mois une absorption de tout le carbure et de la moitié de son volume d'oxygène; l'acétylène s'était converti en acide acétique



Le gaz acétylène mis en contact avec une solution concentrée d'acide chromique provoque une action brusque et violente, accompagnée d'un grand dégagement de chaleur; il se produit de l'acide carbonique, de l'acide formique et des quantités variables d'acide acétique. Emploie-t-on, au contraire, une solution aqueuse d'acétylène, à laquelle on ajoute de l'acide chromique étendu, en maintenant une température peu élevée, on obtient au bout de quelques jours de l'acide acétique. En faisant agir sur l'acétylène gazeux, à la température ordinaire, une solution fortement alcaline de permanganate de potasse, en ajoutant la solution oxydante peu à peu et en agitant, on trouve à la fin beaucoup d'acide oxalique, en même temps que de l'acide carbonique et de l'acide formique :

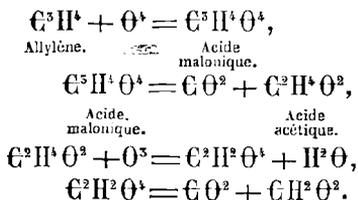


L'oxydation ménagée de l'éthylène, par une solution de permanganate de potasse neutre ou alcaline, conduit aux mêmes résultats, quoiqu'un plus lentement. On peut admettre, en effet, que l'éthylène passe préalablement à l'état d'acétylène dont l'oxydation se poursuit ensuite :

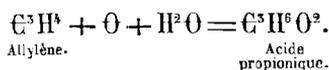


Dans les mêmes conditions, l'allylène  $\text{C}^3 \text{H}^4$  se convertit en acides malonique, acétique, oxalique, formique.

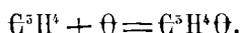
On a successivement



L'allylène oxydé par l'acide chromique étendu se comporte comme l'acétylène et fixe  $\Theta + \text{H}^2\Theta$  :

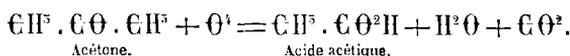
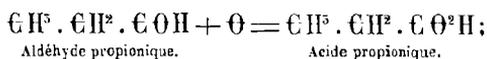
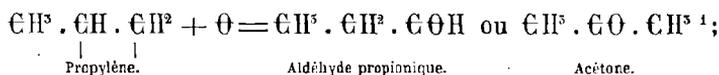


On obtient, en même temps, des quantités variables d'acides acétique et formique. Si l'on emploie une solution chromique plus concentrée, contenant la moitié de son poids d'eau, et si l'on fait intervenir un excès d'oxydant, l'attaque est différente et il se forme de l'oxyde d'allylène :



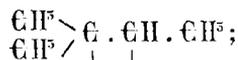
Le propylène  $\text{C}^3\text{H}^6$  traité par l'acide chromique étendu a donné de l'acide propionique, de l'acétone et de l'acide acétique.

Il se forme probablement d'abord de l'aldéhyde propionique  $\text{C}^3\text{H}^6\Theta$ , qu'une nouvelle oxydation convertit en acide propionique, et en même temps de l'acétone isomère de l'aldéhyde, qui s'oxyde et donne de l'acide acétique :



Une solution aqueuse d'amylène, contenant 1<sup>er</sup>,5 par litre, additionnée d'un demi-litre d'eau contenant 5 grammes d'acide chromique, maintenue pendant 5 mois entre 15 et 20°, puis soumise à la distillation, a fourni de l'acide carbonique et un mélange d'acides gras volatils (acide valérique 36 pour 100, acide butyrique 16 pour 100, acide propionique 17 pour 100, acide acétique 28 pour 100, acide formique 3 pour 100) et une proportion très sensible de composés neutres, volatils, d'une odeur pénétrante aromatique, probablement de la classe des aldéhydes acétones (Berthelot).

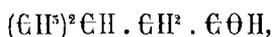
La variété de ces produits s'explique par les divers points d'attaque que le carbure initial offre à l'oxydation. L'amylène dont on s'est servi offre la constitution



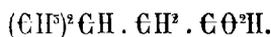
en fixant  $\Theta$ , il peut donner  $\text{C}^3\text{H}^5 \cdot \text{C}^3\text{H}^3\Theta$  et  $(\text{C}^3\text{H}^5)^2\text{C}^3\text{H}^3\Theta$ ; l'acétone diméthyl-

1. Dans l'un et l'autre cas il faut admettre le transport de H d'un groupe C à l'autre.

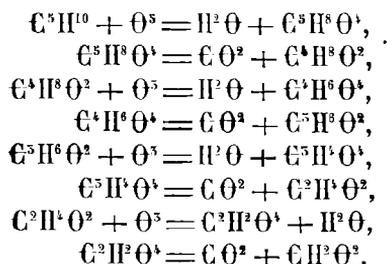
lique se transformera lui-même en acide acétique, acide formique et acide carbonique. Au lieu d'acétone, il peut se produire un aldéhyde,



qui, en s'oxydant, fournira l'acide valérique,



Oxydé par le permanganate de potasse, l'amylène donne, indépendamment des acides gras volatils, la suite des acides bibasiques à partir de l'acide oxalique. La marche de l'oxydation peut être conçue ainsi :



Ces exemples justifient ce que nous avons dit plus haut concernant l'action variable des oxydants; ils montrent de plus que les phénomènes sont rarement simples, et que l'effet observé est la résultante d'oxydations parallèles et successives.

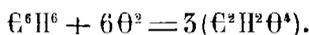
Les carbures incomplets acétyléniques et éthyléniques peuvent fixer l'oxygène par addition, en perdant ou non de l'hydrogène. Les acides bibasiques engendrés subissent à leur tour l'oxydation, d'après les principes qui seront développés plus loin, ou bien le carbure est d'abord transformé en aldéhyde ou en acétone, qui se modifient à leur tour. Telle est l'idée générale qu'il convient de se faire touchant l'oxydation des carbures arborescents.

Les carbures éthyléniques donnent en général des termes acides de la série bibasique  $(\text{C}\text{O}^2\text{H})^2\text{C}^n\text{H}^{2n}$  et des termes acides de la série monobasique  $(\text{C}\text{O}^2\text{H}) \cdot \text{C}^n\text{H}^{2n+1}$  contenant moins de carbone que le carbure initial, ainsi que de l'acide carbonique.

Le mécanisme est le même que pour les carbures acétyléniques, seulement il se sépare d'abord de l'eau.

*Carbures benzéniques, benzofornéniques, benzoéthyléniques, etc.* — L'oxydation de la benzine conduit à une destruction du noyau, les produits résultants sont identiques avec ceux que fournit l'acétylène dont la benzine est le polymère. Ainsi, quand on chauffe un mélange d'acide sulfurique, de bioxyde de manganèse et du dérivé sulfoconjugué de la benzine, une partie du carbure est oxydée et convertie en acide for-

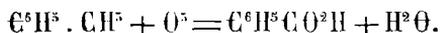
mique. Il est probable que l'on obtient d'abord de l'acide oxalique, comme cela arrive lorsqu'on emploie les solutions de permanganate de potasse. Dans ce dernier cas, si l'on opère en liqueur alcaline, on a



Sous l'influence du chlorure d'aluminium, l'oxygène libre s'unit directement à la benzine et donne du phénol.

Les carbures benzoforméniques se comportent tout différemment à l'oxydation. En général, la branche arborescente fixée au noyau benzinique sert à former le groupe acide  $C^6O^2H$ , qui reste soudé au noyau benzinique, avec ou sans intermédiaire de résidus arborescents. Ce fait très général a donné lieu à la synthèse d'une foule d'acides contenant le noyau benzinique.

EXEMPLES. — Le toluène  $C^6H^5CH^3$  est lentement oxydé à froid par le permanganate de potasse pur en solution aqueuse, plus rapidement par un mélange de permanganate et d'acide sulfurique étendu. Dans les deux cas, on obtient de l'acide benzoïque :



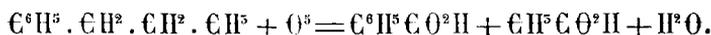
En présence d'un excès d'alcali on forme en même temps de l'acide oxalique. L'acide chromique dissous et l'ozone convertissent également le toluène en acide benzoïque. Il est évident que dans ce cas c'est le groupe  $CH^3$  qui subit l'oxydation et se retrouve sous forme de groupe  $CO^2H$ .

La branche latérale forménique, au lieu d'être simple ( $CH^3$ ), peut être elle-même composée d'une chaîne  $CH^2 \cdot CH^2 \dots CH^3$ ; elle est alors ou complètement brûlée et transformée en acides forméniques, qui se détachent, à l'exception du dernier groupe  $CH^2$  changé en  $CO^2H$  qui reste fixé au noyau benzinique; ou bien elle subit une oxydation moins avancée en laissant adhérente au noyau une branche acide de la forme  $CH^2 \dots CO^2H$ . C'est le premier cas qui se réalise le plus souvent.

EXEMPLES. — L'éthylbenzine, oxydée par l'acide nitrique étendu ou par l'acide chromique, se change en acide benzoïque, comme la méthylbenzine ou toluène :



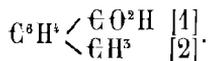
La propylbenzine  $C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^3$  se comporte de même :



La butylbenzine et l'amylbenzine fournissent également de l'acide benzoïque; le reste de la branche engendre pour son compte les produits d'oxydation des carbures forméniques.

Si le noyau benzinique est accompagné de deux rameaux arborescents, comme dans les xylols (diméthylbenzine), l'éthylméthylbenzine, etc., l'oxydation peut porter sur une des branches seulement, qui se trouve convertie en groupe  $\text{C}^{\theta^2}\text{H}$  :

L'orthoxytol  $\text{C}^{\theta}\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{C}^{\text{H}^3} \\ \diagdown \text{C}^{\text{H}^5} \end{smallmatrix}$  donne l'acide orthotoluilique



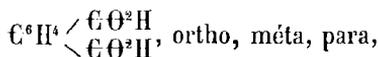
Le paraxytol isomère fournit l'acide paratoluilique [1] [4].

L'éthylméthylbenzine (para) donne de l'acide paratoluylique  
Le propylméthylbenzol (para) donne également de l'acide paratoluylique

$$\left. \begin{array}{l} \text{L'éthylméthylbenzine (para) donne de} \\ \text{L'acide paratoluylique} \\ \text{Le propylméthylbenzol (para) donne éga-} \\ \text{lement de l'acide paratoluylique} \end{array} \right\} \text{C}^{\theta}\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{C}^{\theta^2}\text{H} \\ \diagdown \text{C}^{\text{H}^5} \end{smallmatrix} \quad [1] [4].$$

Il résulte de là que s'il y a deux rameaux arborescents, c'est le plus complexe qui est brûlé en premier.

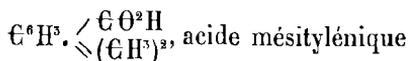
L'oxydation poussée plus loin porte souvent sur les deux rameaux, ce qui conduit à l'un des isomères de l'acide phtalique :



suivant la position initiale des deux branches fixées au noyau  $\text{C}^{\theta}\text{H}^4$ .

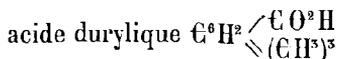
De même, si le nombre de rameaux est de trois ou de quatre, l'oxydation convertit un ou deux de ces rameaux en groupe  $\text{C}^{\theta^2}\text{H}$ .

Le mésitylène ou triméthylbenzol  $\text{C}^{\theta}\text{H}^3(\text{C}^{\text{H}^3})^3$  donne



et  $\text{C}^{\theta}\text{H}^3 \begin{smallmatrix} \diagup (\text{C}^{\theta^2}\text{H})^2 \\ \diagdown \text{C}^{\text{H}^5} \end{smallmatrix}, \text{ acide uvitique.}$

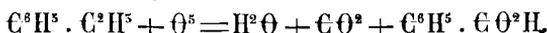
Le tétraméthylbenzol se transforme en



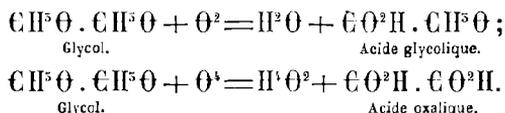
et en  $\text{acide cumidique } \text{C}^{\theta}\text{H}^2 \begin{smallmatrix} \diagup (\text{C}^{\text{H}^3})^2 \\ \diagdown (\text{C}^{\theta^2}\text{H})^2 \end{smallmatrix}.$

L'oxydation des carbures benzoforméniques à trois, quatre, etc., rameaux forméniques peut conduire à la formation de plus de deux groupes  $\text{C}^{\theta^2}\text{H}$ .

Lorsque le rameau dérive d'un carbure éthylénique comme dans le styrol (benzine éthylénique)  $\text{C}^{\theta}\text{H}^5(\text{C}^2\text{H}^3)$ , les choses se passent de même, comme on pouvait le prévoir d'après l'analogie d'oxydation des carbures forméniques et éthyléniques. On a



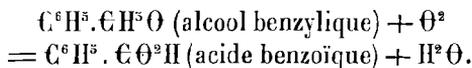
*Alcools.* — L'oxydation des alcools primaires conduit à la synthèse d'acides monobasiques correspondants; celle des glycols peut donner un acide alcool ou un acide bibasique :



La glycérine, trialcool biprimaire secondaire, se change par l'acide nitrique en acide glycérique (monacide-bialcool) :



Cette transformation régulière du groupe alcoolique primaire  $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}$  en  $\text{C}^n\text{O}^2\text{H}$  a également lieu si le groupe  $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}$  se trouve lié à un noyau benzinique :

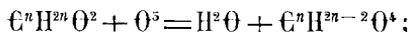


Nous avons parlé ailleurs (*Alcools*) de l'oxydation des alcools, nous n'entrerons pas dans plus de détails à cet égard. Nous renvoyons également au chapitre *Aldéhydes et Acétones* tout ce qui concerne la formation d'acides aux dépens de ces deux espèces de corps.

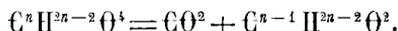
La transformation des aldéhydes  $\text{R} \cdot \text{C}^n\text{O}^2\text{H}$  en acides  $\text{R} \cdot \text{C}^n\text{O}^2\text{H}$  est fréquemment usitée.

*Acides.* — Les acides traités par des agents oxydants sont transformés en d'autres acides plus simples.

M. Berthelot a étudié la marche de l'oxydation dans les acides forméniques  $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}^2$  (monobasiques) et  $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}\text{O}^4$  (bibasiques). Il admet que pendant l'oxydation d'un acide monobasique  $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}^2$  il y a d'abord formation d'un acide bibasique contenant le même nombre d'atomes de carbone :



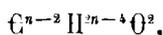
cette première réaction serait suivie du dédoublement de l'acide bibasique naissant en acide carbonique et en un acide monobasique contenant un atome de carbone de moins que le premier :



Ce dernier, s'oxydant à son tour comme le précédent, donnerait un acide bibasique

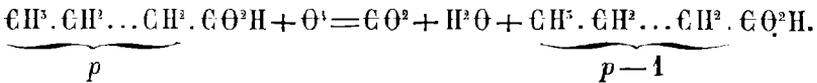


qui se réduirait en acide carbonique et en acide monobasique

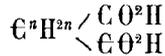


et ainsi de suite jusqu'à l'acide formique et l'acide carbonique.

Cette marche régulière attribuée à l'oxydation n'est pas, il est vrai, en désaccord avec les faits d'expérience. On a constaté, en effet, que l'acide butyrique donne, sous l'influence du permanganate alcalin, de petites quantités d'acide succinique à côté de doses plus fortes d'acides carbonique, oxalique, propionique et acétique; l'acide succinique est transformé dans les mêmes conditions en acide oxalique; de même l'acide acétique peut donner de l'acide oxalique. Il en résulte donc bien la preuve qu'un acide  $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}^2$  est convertible par oxydation en un acide  $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}\text{O}^4$ . Quant à l'hypothèse du dédoublement de cet acide bibasique en  $\text{C}\text{O}^2 + \text{C}^{n-1}\text{H}^{2n-2}\text{O}^2$ , elle ne nous semble pas assez justifiée. Le passage d'un acide monobasique  $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}^2$  à un autre moins riche en carbone s'explique tout aussi bien, si l'on admet que dans le corps initial  $\text{C}^n\text{H}^{2n+1} \cdot \text{C}\text{O}^2\text{H}$  une partie du résidu forménique est détachée par oxydation sous forme d'eau et d'acide carbonique :



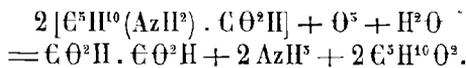
Il en est de même lorsqu'un acide bibasique



est transformé en un autre acide bibasique moins riche en carbone.

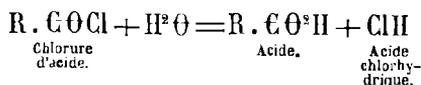
En général, ce qui se passe avec les acides pendant leur oxydation peut se prévoir en appliquant aux résidus de carbures qui sont en relation avec les groupes  $\text{C}\text{O}^2\text{H}$  les règles posées à l'occasion de l'oxydation des carbures eux-mêmes; tantôt l'un des groupes  $\text{C}\text{H}^5$  du résidu se trouve transformé en groupe  $\text{C}\text{O}^2\text{H}$  et l'acide devient bibasique; tantôt une partie des groupes  $\text{C}\text{H}^5$ ,  $\text{C}\text{H}^3$  se détache sous forme d'acides plus simples.

*Acides amidés.* — Les acides amidés contenant le groupe  $\text{C}\text{O}^2\text{H}$ , lié à un résidu de carbure amidé, s'oxydent généralement en donnant de l'acide oxalique, de l'ammoniaque et un acide monobasique  $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}^2$ ; ainsi la leucine, acide amidocaproïque, oxydée par l'hypermanganate de potasse, se transforme en acides valérique et oxalique et en ammoniaque :

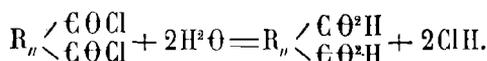


Les matières albuminoïdes qui se rattachent, comme nous le verrons, aux acides amidés, dont ils représentent des types condensés avec élimination d'eau, engendrent également par oxydation des acides de la série grasse.

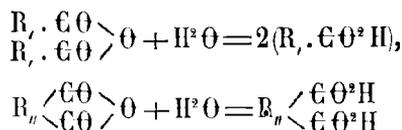
3° ACTION DES CHLORURES OU BROMURES D'ACIDES ET DES ACIDES ANHYDRES SUR L'EAU. — Aux alcools  $R \cdot \text{C}\overset{\ominus}{\text{H}}\overset{\oplus}{\text{O}}$  correspondent des chlorures ou éthers chlorhydriques  $R \cdot \text{C}\overset{\ominus}{\text{H}}\overset{\oplus}{\text{O}}\text{Cl}$ ; de même aux acides  $R \cdot \text{C}\overset{\ominus}{\text{O}}\overset{\oplus}{\text{H}}$  se rattachent des chlorures  $R' \cdot \text{C}\overset{\ominus}{\text{O}}\text{Cl}$  ou  $R'' \cdot \text{C}\overset{\ominus}{\text{O}}\text{Cl}$ , que l'on obtient par des méthodes particulières (voir *Chlorures d'acides*). Mais, tandis que les éthers chlorhydriques sont formés à partir des alcools avec dégagement de chaleur et n'ont, par conséquent, aucune tendance à reproduire l'alcool en agissant sur l'eau, les chlorures d'acides sont engendrés à partir des acides avec absorption de chaleur; leur réaction sur l'eau est un phénomène exothermique qui se produit spontanément dès qu'il y a contact :



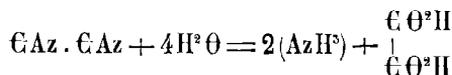
ou



Il en est de même pour les acides anhydres, qui s'unissent directement à l'eau et régénèrent les acides hydratés, tandis que les oxydes forméniques restent sans action sur l'eau :



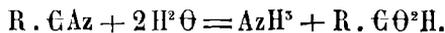
4° TRANSFORMATION DES CYANURES ORGANIQUES EN ACIDES. — Le cyanogène libre se change, en fixant les éléments de l'eau, en acide oxalique et en ammoniacque :



Chaque groupe  $\text{CAz}$  en absorbant  $2\text{H}^2\text{O}$  se transforme en ammoniacque et en un groupe acide  $\text{C}\overset{\ominus}{\text{O}}\overset{\oplus}{\text{H}}$ .

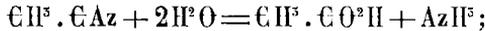
On conçoit donc qu'un composé de la forme  $R \cdot \text{CAz}$  puisse donner en fixant  $2\text{H}^2\text{O}$  :

1° De l'ammoniacque  $\text{AzH}^3$ ; 2° un groupe  $\text{C}\overset{\ominus}{\text{O}}\overset{\oplus}{\text{H}}$  qui reste uni au résidu  $R$  :



C'est, en effet, ainsi que les choses se passent, lorsqu'on fait bouillir un cyanure organique avec une solution de potasse caustique.

Le cyanure de méthyle, par exemple, se convertit en acide acétique :



le cyanure d'éthyle donne de l'acide propionique :

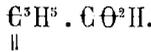


et ainsi de suite. Cette réaction très nette permet de remonter par synthèse l'échelle des acides forméniques monobasiques.

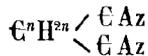
Un acide  $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}^2$  distillé sous forme de sel de chaux avec du formiate de chaux se change en aldéhyde  $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}$ ; l'aldéhyde, traité en solution acide par l'amalgame de sodium, est transformé en alcool  $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}\text{O}$ ; l'alcool est converti par double décomposition en chlorure ou en iodure  $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}\text{Cl}$ ; celui-ci est à son tour transformé en cyanure  $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}\text{CAz}$  par double décomposition. Enfin, le cyanure fournira l'acide en  $n + 1$ , à partir duquel on recommencera la série des opérations. En partant d'un acide normal  $\text{C}^n\text{H}^s \cdot \text{C}^n\text{H}^2 \dots \text{C}^n\text{H}^2 \cdot \text{C}^2\text{O}^2\text{H}$ , tous les termes dérivés et l'acide homologue supérieur lui-même seront normaux.

Cette réaction s'applique aussi à la synthèse d'acides monobasiques incomplets.

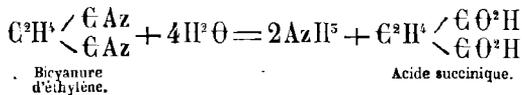
Ainsi le cyanure d'allyle  $\text{C}^3\text{H}^5 \cdot \text{CAz}$  se change en acide crotonique,



Les dicyanures de carbures éthyléniques

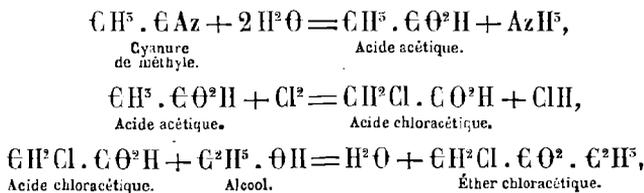


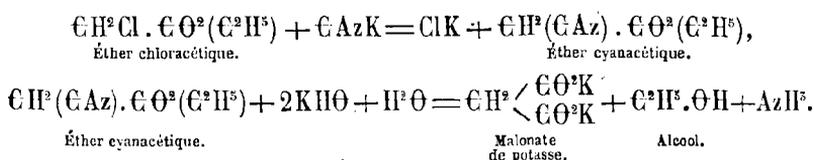
se prêtent à une réaction double, d'où naissent des acides bibasiques :



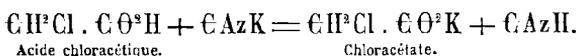
Cette synthèse d'acides bibasiques peut s'effectuer en deux temps, en passant par un acide monobasique.

Partons, par exemple, du cyanure de méthyle :



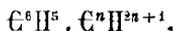


On doit transformer l'acide chloracétique en éther pour éviter l'action du groupe  $\text{C}^2\text{O}^2\text{H}$  sur  $\text{CAzK}$  qui donnerait le groupe salin  $\text{C}^2\text{O}^2\text{K}$  et  $\text{CAzH}$  (acide prussique) :

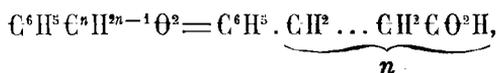


Par cette série de transformations nous obtenons l'acide malonique, homologue inférieur de l'acide succinique que nous aurions pu former plus rapidement au moyen du bicyanure de méthylène  $\text{C}^2\text{H}^2 \left\langle \begin{array}{l} \text{CAz} \\ \text{CAz}' \end{array} \right.$  si ce dernier était à notre disposition.

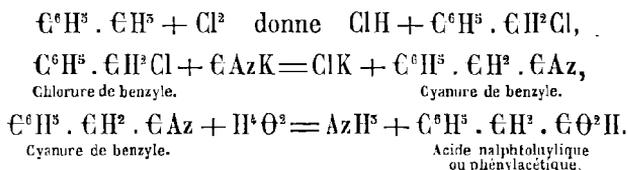
La même méthode s'applique à la synthèse d'acides à noyaux benzéniques, qu'il serait difficile d'obtenir autrement. Nous avons vu que l'oxydation d'un carbure, tel que



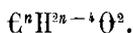
ne fournit généralement pas d'acide de la forme



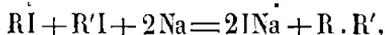
mais donne de l'acide benzoïque, toute la chaîne, sauf le dernier chaînon  $\text{C}^n\text{H}^2$  lié à  $\text{C}^6\text{H}^5$ , étant éliminée :



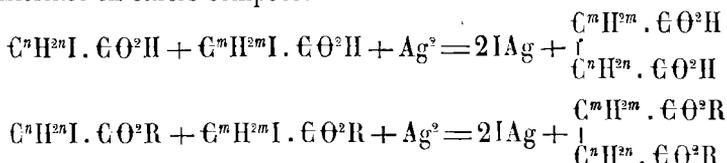
Les acides incomplets de la série  $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}\text{O}^2 = \text{C}^{n-1}\text{H}^{2n-5} \cdot \text{C}^2\text{O}^2\text{H}$  fixent tous 2 atomes de brome. Ces dibromures,  $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}\text{Br}^2\text{O}^2$ , chauffés avec de la potasse, perdent 2  $\text{BrH}$  et se changent en acides à quatre lacunes



La synthèse des carbures forméniques, par soudure de deux résidus à l'état naissant, lorsqu'on traite par le sodium ou son amalgame un mélange de deux iodures,



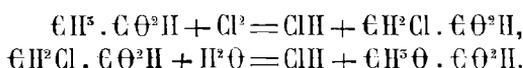
permet de prévoir la possibilité de souder entre eux les résidus forméniques de deux acides monobasiques, en les rendant incomplets tout en respectant leur relation avec le groupe  $\text{C}\Theta^2\text{H}$ . On réussit, en effet, à former des acides bibasiques en chauffant avec de l'argent très divisé les dérivés monoiodés des acides monobasiques ou plutôt de ces acides transformés en éthers composés :



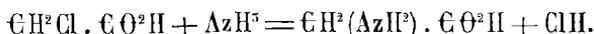
Il est facile de saisir la généralité de cette méthode et la variété des cas d'isomérisie qu'elle peut servir à préparer.

Nous n'avons mentionné ici que les méthodes les plus générales de synthèse des acides monobasiques ou polybasiques à fonctions homogènes. Les composés mixtes, acides alcools, acides acétones, acides amines, etc., prennent naissance dans des conditions complexes, résultant de l'application des procédés de synthèse propres à chacune des fonctions du corps.

C'est ainsi qu'après avoir obtenu l'acide acétique,  $\text{C}\text{H}^3 \cdot \text{C}\Theta^2\text{H}$ , si nous chlorons le résidu forménique  $\text{C}\text{H}^5$ , nous aurons un corps à fonctions mixtes, acide et chlorure alcoolique ou éther chlorhydrique. Ce corps, soumis aux réactions au moyen desquelles on convertit un chlorure alcoolique en alcool, fournira un acide alcool :



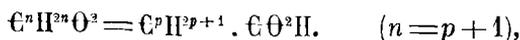
De même, sous l'influence de l'ammoniaque, il donnera, à la manière des chlorures alcooliques, un acide amine ou acide amidé :



*Propriétés physiques.* — Nous n'envisageons ici que les acides forméniques et arborescents.

La comparaison des propriétés physiques des acides d'une même série offre des régularités très marquées, surtout si l'on ne fait entrer en ligne de compte que des acides dont les résidus arborescents sont constitués de la même façon.

Dans la série des acides forméniques, complets et monobasiques,



le résidu ou radical  $\text{C}^p\text{H}^{2p+1}$  peut être normal  $\text{C}\text{H}^5$ ,  $\text{C}\text{H}^3$ ,  $\text{C}\text{H}^2$  ou de la

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES ACIDES C<sup>n</sup>H<sup>2n</sup>O<sup>2</sup>.

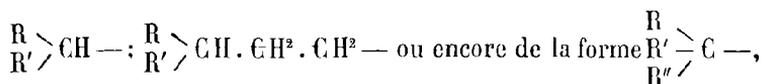
Noms.	Formule de structure.	État ordinaire.	Point de fusion.	Point d'ébullition.	Densité	solubilité.
Acide formique. . .	H. C. O <sup>2</sup> H	liquide très acide	+ 8 <sup>o</sup> , 6	99 <sup>o</sup>	1,223 à 0 <sup>o</sup>	très soluble.
— acétique. . .	C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> . C. O <sup>2</sup> H	liquide très acide	+ 17 <sup>o</sup>	118 <sup>o</sup>	1,056 à 15 <sup>o</sup> , 5	»
— propionique . .	C <sup>3</sup> H <sup>5</sup> . C. O <sup>2</sup> H	liquide acide	se solidifie à — 21 <sup>o</sup>	140 <sup>o</sup> , 7	0,996 à 19 <sup>o</sup>	»
— butyrique . . .	normal { C <sup>4</sup> H <sup>7</sup> . C. H <sup>3</sup> . C. O <sup>2</sup> H isobutyrique { (C <sup>4</sup> H <sup>7</sup> ) <sup>2</sup> . C. H. C. O <sup>2</sup> H normal	liquide acide	+ 0 <sup>o</sup>	165 <sup>o</sup>	0,958 à 14 <sup>o</sup>	»
— valérique. . .	normal { C <sup>5</sup> H <sup>9</sup> . C. H <sup>3</sup> . C. O <sup>2</sup> H isopropylacétique { (C <sup>5</sup> H <sup>9</sup> ) <sup>2</sup> . C. H. C. O <sup>2</sup> H triméthylacétique { (C <sup>5</sup> H <sup>9</sup> ) <sup>2</sup> . C. C. O <sup>2</sup> H normal	liquide acide	liquide à 16 <sup>o</sup>	184 à 185 <sup>o</sup>	0,9577 à 0 <sup>o</sup>	moins soluble que le premier.
— caproïque . . .	normal { C <sup>6</sup> H <sup>11</sup> . C. H <sup>3</sup> . C. O <sup>2</sup> H isobutylacétique { (C <sup>6</sup> H <sup>11</sup> ) <sup>2</sup> . C. H. C. O <sup>2</sup> H méthylisopropylacétique { (C <sup>6</sup> H <sup>11</sup> ) <sup>2</sup> . C. H. C. O <sup>2</sup> H diéthylacétique { (C <sup>6</sup> H <sup>11</sup> ) <sup>2</sup> . C. H. C. O <sup>2</sup> H diméthyléthylacétique { (C <sup>6</sup> H <sup>11</sup> ) <sup>2</sup> . (C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ) <sup>2</sup> . C. C. O <sup>2</sup> H normal	solide, cristallisé	53 <sup>o</sup> à 53 <sup>o</sup> , 5	165 <sup>o</sup> , 8	0,947 à 0 <sup>o</sup>	se dissout dans 27 volumes d'eau. 50 parties d'eau. 40 parties d'eau.
— cœnantylique.	isocœnantylique; constitution douteuse; peut-être un mélange.	liquide	— 2 <sup>o</sup>	205 <sup>o</sup>	0,945 à 0 <sup>o</sup>	non miscible à l'eau.
		liquide cristallisable à froid	»	199 <sup>o</sup> , 7	»	»
		solide	fusible à 10 <sup>o</sup> , 5	225 à 224 <sup>o</sup>	0,9545 à 0 <sup>o</sup>	insoluble.
		liquide	»	210 à 213 <sup>o</sup>	»	»

— octylique. . . . . $C^{18}H^{36}O_2$ ou caprylique.	normal $C^{18}H^{36}O_2$ . . . . . $C^{18}H^{34}O_2$ et $C^{18}H^{32}O_2$	solide	16 à 17°	256 à 257°	»	insoluble.
— pélargonique, $C^{19}H^{38}O_2$	normal $C^{19}H^{38}O_2$ . . . . . $C^{19}H^{36}O_2$ et $C^{19}H^{34}O_2$ isononylique $C^{19}H^{36}O_2$ et $C^{19}H^{34}O_2$	solide	12 à 12° 5	255 à 254°	»	»
— caproïque . . . . . $C^{16}H^{32}O_2$	? $C^{16}H^{32}O_2$	solide	+ 50°	268 à 270°	»	»
— laurique. . . . . $C^{12}H^{24}O_2$	? $C^{12}H^{24}O_2$	solide	+ 45° 6	»	»	»
— myristique. . . . . $C^{14}H^{28}O_2$	? $C^{14}H^{28}O_2$	solide	+ 55° 8	»	»	»
— palmitique. . . . . $C^{16}H^{32}O_2$	? $C^{16}H^{32}O_2$	»	+ 62°	»	»	»
— margarique . . . . . $C^{17}H^{34}O_2$	? $C^{17}H^{34}O_2$	»	?	»	»	»
— stéarique. . . . . $C^{18}H^{36}O_2$	? $C^{18}H^{36}O_2$	»	+ 69°	»	»	»
— arachique . . . . . $C^{20}H^{40}O_2$	? $C^{20}H^{40}O_2$	solide	75°	»	»	»
— béniq. . . . . $C^{22}H^{44}O_2$	? $C^{22}H^{44}O_2$	»	76°	»	»	»
— hyénique. . . . . $C^{28}H^{56}O_2$	? $C^{28}H^{56}O_2$	»	77 à 78°	»	»	»
— cérotique. . . . . $C^{32}H^{64}O_2$	? $C^{32}H^{64}O_2$	»	78°	»	»	»
— mélistique. . . . . $C^{30}H^{60}O_2$	? $C^{30}H^{60}O_2$	»	91°	»	»	»

TABLEAU COMPARATIF DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES ACIDES INCOMPLETS MONOBASIQUES  $C^z H^{2z-1} O^2$ .

Noms.	Formule de structure.	État.	Fusible à	Bouillant à	Solubilité.
Acide acrylique . . . . .	$C^3 H^3 . C H . C O^2 H$	liquide	+ 7 ou 8°	139 à 140°	soluble en toutes proportions.
$C^5 H^4 O^2$ .					
Acide crotonique . . . . .	crotonique $C H^2 . C H . C H . C O^2 H$	solide cristallisable	+ 72°	182°	soluble dans 12,5 parties d'eau à 19°.
$C^4 H^6 O^2$					
Acide isocrotonique . . . . .	isocrotonique $C H^2 . C H . C H^2 . C O^2 H$	liquide à — 15°	»	172°	»
$C^4 H^6 O^2$					
Acide méthacrylique . . . . .	méthacrylique $C H^2 . C (C H^3) . C O^2 H$	solide	+ 16°	160° 5	assez soluble.
Acide angélique . . . . .	angélique $C H^2 . C (C H^5) . C O^2 H$	solide	+ 45°	185°	»
$C^5 H^8 O^2$					
Acide lactique . . . . .	lactique $C H^3 . C O^2 H$	solide	65°	198° 5	»
$C^5 H^8 O^2$					
Acide méthylcrotonique . . . . .	méthylcrotonique $C H^2 . C H . C (C H^3) . C O^2 H$	»	62°	»	»
Acide hydrosoyrique . . . . .	hydrosoyrique $C H^2 . C H . C H . C O^2 H$	encore liquide à — 18°	»	208°	peu soluble.
$C^6 H^{10} O^2$					
Acide pyrroléridique . . . . .	pyrroléridique $(C H^2)^2 . C H . C H . C O^2 H$	liquide	5 à 6°	207°	assez soluble.
Acide éthylcrotonique . . . . .	éthylcrotonique $C H^2 . C H . C (C^2 H^5) . C O^2 H$	solide	44° 5	»	»
Acide cinnamique . . . . .	?	solide	44° *	»	»
$C^{15} H^{28} O^2$					
Acide hypogélique . . . . .	?	solide	55°	»	»
$C^{16} H^{30} O^2$					
Acide oléique . . . . .	?	liqu. solidifiable vers 0°	»	»	»
$C^{18} H^{34} O^2$		en fondant ensuite à 14°	»	»	»
Acide brassique . . . . .	?	fondant à 53°	»	»	»
$C^{22} H^{42} O^2$					

la forme



les résidus R, R', R'' étant eux-mêmes normaux, à tronc unique, ou anormaux à deux ou à trois branches.

Dans les tableaux des pages 222, 223 et 224, résumant les principales propriétés physiques des acides forméniques complets et incomplets, nous tiendrons compte de la forme du résidu, autant que faire se peut.

A mesure que la molécule se complique, la densité et la solubilité dans l'eau diminuent; les réactions acides sont moins prononcées. Bien que la régularité ne soit pas parfaite, on tend à passer de corps liquides à la température ordinaire à des solides; le point de fusion s'élève. Quant aux points d'ébullition, qui sont surtout intéressants à comparer, nous voyons que pour les acides normaux la différence entre deux termes est assez constante, et oscille entre 19 et 22°; le plus souvent elle est de 21°.

Les isoacides comparés à leurs isomères normaux donnent un point d'ébullition d'environ 10° moins haut. Les acides à résidu R. R'. R'' C — ont des points d'ébullition encore plus bas et offrent comme les alcools tertiaires et les carbures quaternaires une plus grande tendance à la cristallisation.

Les acides bibasiques de la forme  $\text{C}^n \text{H}^{2n-2} \text{O}^4 = \text{C}^{n-2} \text{H}^{2n-4} \begin{array}{l} \text{C} \text{O}^2 \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \text{O}^2 \text{H} \end{array}$  sont généralement solides, cristallisables, fusibles et peu volatils, plus ou moins solubles selon leur complication.

Acide oxalique . . . . .	se sublime vers 150°; soluble dans 15 parties d'eau.
$\text{C}^2 \text{H}^2 \text{O}^4$	
Acide malonique . . . . .	fusible à 132°; décomposable par la chaleur; soluble dans l'eau et l'alcool.
$\text{C}^3 \text{H}^4 \text{O}^4$	
Acide succinique . . . . .	— à 180°; bout à 235° en se déshydratant; soluble dans 17 parties d'eau.
$\text{C}^4 \text{H}^6 \text{O}^4$	

Acides  $\text{C}^5 \text{H}^8 \text{O}^4$  :

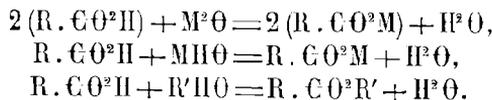
Acide glutarique . . . . .	— à 97°; distille à 299° sans décomposition; soluble dans 1,2 parties d'eau.
$\text{C}^5 \text{H}^8 \text{O}^4$	
Acide pyrotartrique . . . . .	— à 112°; se déshydrate en bouillant à 245°.
$\text{C}^5 \text{H}^8 \text{O}^4$	
Acide éthylmalonique . . . . .	— à 112 à 115°; décomposable à 160°.
$\text{C}^5 \text{H}^8 \text{O}^4$	
Acide diméthylmalonique . . . . .	— à 170° en se décomposant.
$\text{C}^5 \text{H}^8 \text{O}^4$	

Acide adipique . . . . .	— à 148°.
$C^6 H^{10} O^4$	
Acide pimélique (β). . . . .	— à 114°.
$C^7 H^{12} O^4$	
— (α)	— à 105°.
Acide subérique. . . . .	— à 140°.
$C^8 H^{14} O^4$	
Acide azélaïque. . . . .	— à 106°.
$C^9 H^{16} O^4$	
Acide sébacique . . . . .	— à 127 à 128°.
$C^{10} H^{18} O^4$	
Acide brassylique. . . . .	solide; fond à 108°,5.
$C^{11} H^{20} O^4$	
Acide roccellique. . . . .	solide; fond à 132°.
$C^{17} H^{32} O^4$	

Il n'y a guère intérêt à comparer les caractères physiques des acides des autres séries; ils sont généralement fixes, plus ou moins facilement cristallisables et fusibles, décomposables par la chaleur.

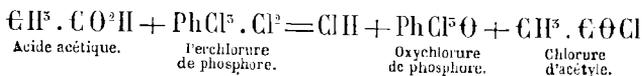
*Propriétés chimiques des acides.* — Les caractères chimiques des acides dépendent : 1° de la présence du groupe  $C\Theta^2H$ ; ce sont les propriétés fonctionnelles; 2° de la nature du carbure résidu.

Le groupe  $C\Theta^2H$  échange facilement son hydrogène contre un métal ou un résidu alcoolique, en donnant un sel ou un éther composé :

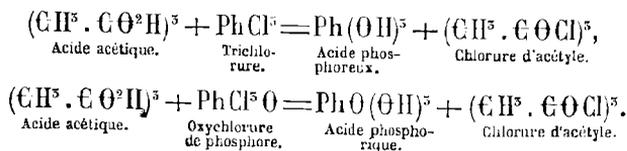


R et R' = résidus forméniques ( $C^x H^{2x+1}$ ) ou autres résidus de carbures.

Sous l'influence du perchlorure de phosphore il échange  $\Theta H$  contre Cl en donnant le groupe  $C\Theta Cl$  (chlorure d'acide), de l'acide chlorhydrique et de l'oxychlorure de phosphore :

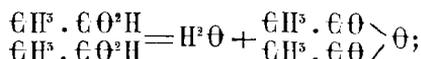


Avec le trichlorure ou l'oxychlorure, trois groupes  $C\Theta^2H$  échangent  $\Theta H$  contre Cl et il se forme de l'acide phosphoreux hydraté ou de l'acide phosphorique :

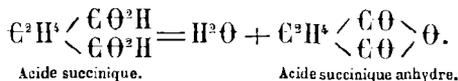


Deux groupes  $C\Theta^2H$  peuvent perdre ensemble  $H^2\Theta$  : si l'acide est

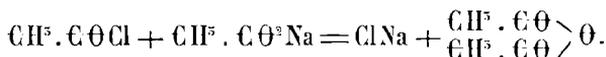
monobasique, l'effet se réalise entre deux molécules distinctes et l'on forme un anhydride d'acide monobasique :



si l'acide est bi ou polybasique, l'action peut se produire entre deux groupes  $\text{C}^{\text{O}^{\text{s}}}\text{H}$  appartenant à la même molécule :

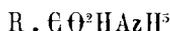


La déshydratation directe des acides bibasiques se produit facilement, et dans un grand nombre de cas la chaleur seule suffit. Avec les acides monobasiques, on réussit encore en employant des agents très avides d'eau (dégageant beaucoup de chaleur en s'unissant à l'eau), tels que l'acide phosphorique anhydre; mais la déshydratation s'obtient plus nettement par voie indirecte : on transforme l'un des groupes  $\text{C}^{\text{O}^{\text{s}}}\text{H}$  en  $\text{C}^{\text{O}}\text{Cl}$  et l'autre en  $\text{C}^{\text{O}^{\text{s}}}\text{M}$  ( $\text{M} =$  un métal), et l'on fait réagir ces deux groupes l'un sur l'autre; la chaleur de formation de CIM détermine la réaction et l'union de  $\text{C}^{\text{O}}$  avec  $\text{C}^{\text{O}^{\text{s}}}$  :



C'est la méthode suivie par Gerhardt dans la préparation des acides monobasiques anhydres.

Dans un acide, le groupe  $\text{C}^{\text{O}^{\text{s}}}\text{H}$  s'unit à l'ammoniaque ou aux ammoniacales composées (monamines primaires) et donne un sel ammoniacal



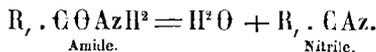
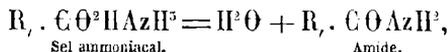
ou



Sous l'influence de la chaleur, le groupe  $\text{C}^{\text{O}^{\text{s}}}\text{HAzH}^{\text{s}}$  perd  $\text{H}^{\text{s}}\text{O}$  et laisse le groupe d'amide  $\text{C}^{\text{O}}\text{AzH}^{\text{s}}$ , qui peut encore perdre  $\text{H}^{\text{s}}\text{O}$  par l'intervention des agents déshydratants puissants (acide phosphorique anhydre), en laissant le groupe  $\text{C}^{\text{O}}\text{Az}$  des nitriles ou cyanures organiques :



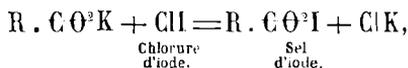
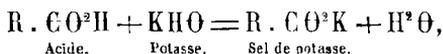
en général,



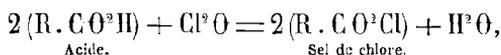
Ces considérations s'appliquent aux groupes  $\text{C}^{\text{O}^{\text{s}}}\text{H}$  répétés deux ou



par un groupe électronégatif tel que le cyanogène. On a

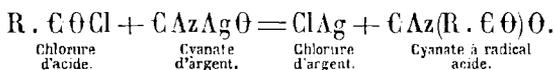


ou



Ces composés à groupes  $\text{C O}^2\text{Cl}$ ,  $\text{C O}^2\text{Br}$ ,  $\text{C O}^2\text{I}$  sont très instables.

De même



À côté des propriétés qui se rattachent au groupe  $\text{C O}^2\text{H}$  d'où naissent des sels, des éthers composés, des chlorures, bromures, iodures, cyanures d'acides, des acides anhydres dérivés d'acides monobasiques ou bibasiques, des sels de chlore, de brome, d'iode, des amides, des nitriles, nous avons à envisager les modifications que peut éprouver le résidu lié au groupe  $\text{C O}^2\text{H}$ .

Pour le prévoir, nous n'avons qu'à nous reporter à l'histoire des carbures. Toutes les transformations effectuées sur ces carbures pourront l'être sur les résidus ou copules du groupe  $\text{C O}^2\text{H}$ .

Si le résidu est complet, on ne sera maître d'y toucher que par voie de substitution, en y remplaçant un ou plusieurs atomes d'hydrogène par du chlore, du brome, de l'iode, du cyanogène, par le groupe  $\text{Az O}^2$  ou par les résidus  $\text{OH}$ ,  $\text{Az H}^2$ ,  $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}$ .

De là naissent les dérivés chlorés, bromés, iodés, cyanés, nitrés, hydroxylés, amidés, etc., des acides.

Ces dérivés subissent eux-mêmes toutes les transformations auxquelles se prêtent les dérivés correspondants des carbures. La seule différence est dans la présence du groupe  $\text{C O}^2\text{H}$ , qui suit la copule R dans toutes ses modifications si multiples et si variées.

Nous ne pouvons ici qu'indiquer ces changements, l'histoire particulière des acides nous en fournira de nombreux exemples.

Dans le cas où la copule ou le résidu est incomplet, nous le trouvons aussi apte que les carbures incomplets à fixer  $\text{H}^2$ ,  $\text{Cl}^2$ ,  $\text{Br}^2$  ou  $\text{H}^1$ ,  $\text{Cl}^1$ ,  $\text{Br}^1$ , etc., suivant le nombre des lacunes.

INFLUENCE DE L'ISOMÉRIE ET DE LA NATURE DE L'ACIDE SUR LA MARCHÉ DE L'ÉTHÉRIFICATION. — Menshutkin, après avoir étudié l'influence de l'isomérisation des alcools sur la vitesse d'éthérification et la limite par rapport à un même acide, a fait un travail analogue en comparant les divers

acides à un même alcool. Il partage les acides en acides normaux ou primaires, secondaires et tertiaires, suivant que le groupe acide  $\text{C}\Theta^2\text{H}$  se trouve en relation avec un groupe  $\text{C}\text{H}^2$ , ou avec un groupe  $\text{C}\text{H}$  ou avec  $\text{C}$ .

ACIDES COMPARÉS À L'ALCOOL ISOBUTYLIQUE ET À L'ALCOOL ÉTHYLIQUE, À 155°.

ACIDES PRIMAIRES COMPARÉS A

	L'alcool isobutylique. Vitesse initiale.		L'alcool éthylique. Vitesse initiale.	
	Absolute.	Relative.	Absolute.	Relative.
Acide formique $\text{H.C}\Theta^2\text{H}$ . . . . .	61,69	96,04	—	—
— acétique $\text{C}\text{H}^3.\text{C}\Theta^2\text{H}$ . . . . .	44,86	65,38	46,95	70,52
— propionique $\text{C}\text{H}^3.\text{C}\text{H}^2.\text{C}\Theta^2\text{H}$ . . . . .	41,48	59,94	—	—
— butyrique $\text{C}\text{H}^3.\text{C}\text{H}^2.\text{C}\text{H}^2.\text{C}\Theta^2\text{H}$ . . . . .	53,25	47,82	56,00	52,34
— valérique $\text{C}\text{H}^3.\text{C}\text{H}^2.\text{C}\text{H}^2.\text{C}\Theta^2\text{H}$ . . . . .	—	—	—	—
— caproïque $\text{C}\text{H}^3.\text{C}\text{H}^2.\text{C}\Theta^2\text{H}$ . . . . .	33,08	47,38	34,62	48,16
— heptylique ou œnanthylque . . . . .	—	—	—	—
— octylique normal . . . . .	30,86	43,26	—	—

ACIDES SECONDAIRES COMPARÉS A

	L'alcool isobutylique. Vitesse initiale.		L'alcool éthylique. Vitesse initiale.	
	Absolute.	Relative.	Absolute.	Relative.
Acide isobutyrique $\begin{matrix} \text{C}\text{H}^3 \\ \text{C}\text{H}^3 \end{matrix} \backslash \text{C}\text{H}.\text{C}\Theta^2\text{H}$ . . . . .	29,03	41,76	—	—
— valérique $\begin{matrix} \text{C}\text{H}^3 \\ \text{C}\text{H}^3 \end{matrix} \backslash \text{C}\text{H}.\text{C}\Theta^2\text{H}$ . . . . .	21,50	29,16	—	—

ACIDES TERTIAIRES COMPARÉS A

	L'alcool isobutylique. Vitesse initiale.		L'alcool éthylique. Vitesse initiale.	
	Absolute.	Relative.	Absolute.	Relative.
Acide valérique $\begin{matrix} \text{C}\text{H}^3 \\ \text{C}\text{H}^3 \end{matrix} \backslash \text{C}.\text{C}\Theta^2\text{H}$ . . . . .	8,28	11,39	—	—
— caproïque $\begin{matrix} \text{C}\text{H}^3.\text{C}\text{H}^2 \\ \text{C}\text{H}^3 \end{matrix} \backslash \text{C}.\text{C}\Theta^2\text{H}$ . . . . .	3,45	4,65	5,43	7,35
— heptylique tertiaire . . . . .	0,42	—	—	—
— décylque . . . . .	0,49	—	—	—

L'inspection de ce tableau montre que les vitesses initiales d'éthérification sont très distinctes et vont en décroissant suivant que l'on s'adresse au groupe primaire, au groupe secondaire ou au groupe tertiaire. Cette différence se poursuit bien au delà de la première heure, pendant toute la durée de l'action. L'acide caproïque primaire et l'alcool isobutylique donnent leur limite après 72 à 120 heures, tandis que l'acide caproïque tertiaire, avec le même alcool, n'atteint la limite qu'au bout de 336 heures.

Pour les acides d'un même groupe, les vitesses initiales diminuent à mesure que le poids moléculaire augmente. D'un terme à l'autre, la

différence des vitesses initiales, d'abord assez marquée, va en s'atténuant à mesure qu'on s'élève dans la série.

Quant aux limites elles-mêmes, elles sont plus fortes avec les acides tertiaires et secondaires qu'avec les primaires; il est du reste fort difficile d'atteindre la limite avec les deux premiers groupes.

La limite croît avec le poids moléculaire, mais l'augmentation marquée pour les premiers termes s'atténue également à mesure que l'on s'élève dans la série. Remarquons encore que la marche de l'éthérification pour les mêmes acides n'est pas modifiée d'une façon marquée lorsqu'on change l'alcool.

LIMITES D'ÉTHÉRIFICATION POUR LES ACIDES MONOBASIQUES  $C^n H^{2n} O^2$ .

ACIDES PRIMAIRES.		
	Alcool isobutylique.	Alcool éthylique.
$C^2 H^2 O^2$ . . . . .	64,25	—
$C^3 H^4 O^2$ . . . . .	67,38	66,57
$C^5 H^6 O^2$ . . . . .	68,70	—
$C^4 H^8 O^2$ . . . . .	69,52	68,77
$C^5 H^{10} O^2$ . . . . .	—	—
$C^6 H^{12} O^2$ . . . . .	69,81	69,80
$C^8 H^{16} O^2$ . . . . .	70,87	—
ACIDES SECONDAIRES.		
	Alcool isobutylique.	Alcool éthylique.
$C^4 H^8 O^2 = (C^2 H^2)^2 C. H. C O^2 H.$ . . . . .	69,51	—
$C^5 H^{10} O^2 = (C^2 H^2)^2 (C H^2) C. H. C O^2 H.$ . . . . .	73,75	—
ACIDES TERTIAIRES.		
	Alcool isobutylique.	Alcool éthylique.
$C^5 H^{10} O^2 = (C H^2)^3 C. C O^2 H.$ . . . . .	72,65	—
$C^6 H^{12} O^2 = (C H^2)^2 (C^2 H^2) C. C O^2 H.$ . . . . .	74,15	73,88

DONNÉES THERMIQUES RELATIVES AUX ACIDES ORGANIQUES. — Favre et Silbermann ont mesuré les chaleurs de combustion de quelques acides organiques de la série  $C^n H^{2n} O^2$ ; nécessairement ils n'ont pas tenu compte des cas d'isomérisie peu étudiées alors. Le nombre de leurs déterminations n'est pas considérable. Ramenées à une molécule de chaque acide, elles donnent :

Acide formique $C^2 H^2 O^2$ . . . . .	96186 calories. Ce nombre est probablement trop fort, d'après les auteurs eux-mêmes, et devrait se rapprocher de
	87 400
Acide acétique $C^2 H^4 O^2$ . . . . .	210 300 » 122 900
— butyrique $C^4 H^8 O^2$ . . . . .	496 956 » 276 656 = $2 \times 138 300$
— valérique $C^5 H^{10} O^2$ . . . . .	656 778 » 159 842
— palmitique $C^{16} H^{32} O^2$ . . . . .	2 384 896 » 1 728 418 = $11 \times 157 100$
— stéarique $C^{18} H^{36} O^2$ . . . . .	2 759 344 » 474 448 = $2 \times 237 224$

En négligeant l'acide formique et l'acide stéarique dont les résultats n'inspirent aux auteurs qu'une confiance limitée, on trouve entre deux termes homologues consécutifs la même différence 157 000, déjà observée pour les alcools et les carbures.

La chaleur de formation d'un acide se calculera comme celle des alcools en ajoutant les chaleurs de combustion de  $C^n$ , de  $H^{2n}$  et en retranchant de la somme la chaleur de combustion de l'acide telle que la donne l'expérience; soit, par exemple, à déterminer la chaleur de formation de l'acide acétique  $C^2H^4O^2$  liquide. On a :

$$\begin{array}{r} \text{Chaleur de combustion de } C^2 = 2 \times 94\,000 = 188\,000 \\ \text{— — — de } H^4 = 2 \times 69\,000 = 138\,000 \end{array}$$

$$\text{Somme. . . . .} = 326\,000$$

$$\text{Chaleur de combustion de } C^2H^4O^2. . . . . = 210\,500$$

$$\text{Différence . . . . .} = 115\,700$$

ou chaleur de formation de l'acide acétique.

$$\text{Nous avons trouvé plus haut que la chaleur de formation de l'alcool éthylique était. . .} = 74\,000$$

Le passage de l'alcool éthylique à l'acide acétique dégage donc une quantité de chaleur égale à la différence, soit. . . . . 41 700 calor.

En se fondant sur les quelques déterminations faites directement, Favre et Silbermann ont tracé la courbe correspondant aux chaleurs de combustion des acides de la série grasse; on arrive à des résultats analogues en ajoutant 157 000 calories pour chaque  $CH^2$  en plus. Faute de déterminations directes, on peut utiliser les nombres d'interpolation pour calculer les chaleurs de formation à partir des éléments et les chaleurs de formation à partir de l'alcool correspondant.

Dans son *Traité de mécanique chimique*, t. I, p. 410, M. Berthelot inscrit les résultats suivants de calculs dirigés comme nous l'avons montré plus haut :

#### FORMATION DES ACIDES ORGANIQUES PAR OXYDATION.

##### 1° A PARTIR DES CARBURES ÉTHYLÉNIQUES ET ACÉTYLÉNIQUES.

Noms.	Composants.	Composés.	Chaleur déagée.	État physique du composé.
Acide formique. . .	$CH^2 + O^2$	$C^1H^2.H^2O$	+ 140 000	Liquide
— acétique . . .	$C^2H^4 + O + H^2O$	$C^2H^4.O^2$	+ 137 600	Solide.
— propionique . .	$C^2H^4 + O^2$	$C^3H^6.O^2$	+ 111 000	Liquide.
— oxalique . . .	$C^2H^2 + O^4$	$C^2H^2.O^4$	+ 113 500	Solide.
			+ 116 500	Gazeux.
			+ 124 000	Liquide.
			+ 121 000	Solide.
			+ 146 500	Liquide.
			+ 261 000	Solide.

## 2° A PARTIR DES ALDÉHYDES.

Acide acétique . . .	$\left. \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^4\text{O} + \text{O} \\ \text{C}^5\text{H}^6\text{O} + \text{O} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2 \\ \text{C}^5\text{H}^6\text{O}^2 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} + 70\,300 \\ + 72\,500 \\ + 74\,000 \end{array} \right\}$	Tous les corps à l'état gazeux.
— propionique . . .				État actuel.

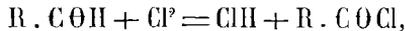
## 3° A PARTIR DES ALCOOLS.

Acide form. liquide.	$\left. \begin{array}{l} \text{C} \text{ H}^2 \text{ O} + \text{O}^2 \\ \text{C}^2 \text{ H}^6 \text{ O} + \text{O}^2 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \text{C} \text{ H}^2 \text{ O}^2 + \text{H}^2\text{O} \\ \text{C}^2 \text{ H}^4 \text{ O}^2 + \text{H}^2\text{O} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} + 100\,000 \\ + 111\,000 \\ + 151\,000 \\ + 180\,000 \\ + 261\,000 \\ + 150\,000 \end{array} \right\}$	État actuel.
— acét. liquide . . .				»
— valérique . . .				»
— palmitique sol.				»
— oxalique sol.				»

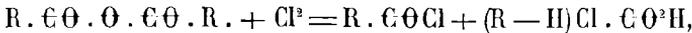
Il semble, d'après ces résultats, que l'oxydation du groupe  $\text{CH}^2\text{O}$  et sa conversion en groupe  $\text{C}\text{O}^2\text{H}$  ne dégage pas une quantité constante de chaleur et que celle-ci augmente proportionnellement au poids moléculaire de l'alcool; d'un terme à son homologue supérieur, la différence serait en moyenne de 6600 calories, en prenant le tiers de la différence calculée entre l'acide valérique et l'acide acétique. Pour que les conclusions soient certaines, elles devraient être basées sur des déterminations directes de chaleurs de combustion.

**Chlorures, bromures, iodures, cyanures d'acides.**

Les chlorures d'acides, que l'on prépare généralement, comme nous l'avons vu, par l'action du perchlore, du trichlore ou de l'oxychlorure de phosphore sur l'acide ou sur l'un de ses sels, plus rarement par l'action du chlore sur un aldéhyde :

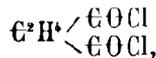


ou par l'action du chlore sur un acide anhydre :

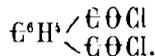


sont des composés caractérisés par la présence du groupe  $\text{C}\text{O}\text{Cl}$ , qui est à l'oxychlorure de carbone  $\text{C}\text{O}\text{Cl}^2$  ce que le groupe  $\text{C}\text{O}^2\text{H}$  est à l'acide carbonique hydraté (hypothétique)  $\text{C}\text{O}^2\text{H}^2$  ou  $\text{C}\text{O}(\text{O}\text{H})^2$ .

Les acides bibasiques peuvent se transformer en chlorures d'acides à deux groupes  $\text{C}\text{O}\text{Cl}$ ; tels sont, par exemple, le chlorure de succinyle

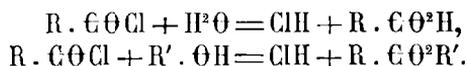


le chlorure de phtalyle



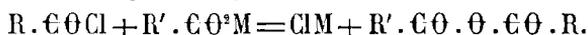
Ce sont le plus souvent des liquides volatils, à odeur forte et piquante,

décomposables par l'eau et les alcools, avec production d'acide chlorhydrique et d'acide hydraté ou d'éther composé :



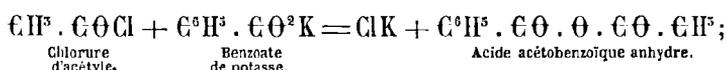
Ces réactions sont exothermiques et se réalisent aussitôt que les corps se trouvent en contact.

Les chlorures d'acides réagissent sur les sels métalliques en engendrant des acides anhydres simples ou mixtes :



R peut être égal à R'.

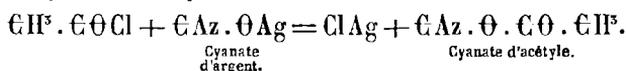
EXEMPLE :



Chlorure  
d'acétyle.

Benzoate  
de potasse.

Acide acéto-  
benzoïque anhydre.

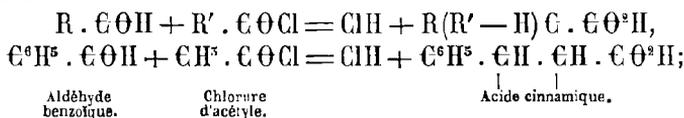


Cyanate  
d'argent.

Cyanate d'acétyle.

Les alcools polyatomiques et les phénols se prêtent également à l'échange de H contre le résidu d'acide R. Cθ.

Avec les aldéhydes on a tantôt de l'acide chlorhydrique et un acide nouveau :

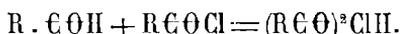


Aldéhyde  
benzoïque.

Chlorure  
d'acétyle.

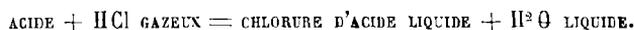
Acide cinnamique.

tantôt il se forme une combinaison de l'aldéhyde et du chlorure d'acide :



Les réactions si nettes des chlorures d'acides s'expliquent naturellement par les conditions thermiques de leur formation.

Les chlorures, bromures, iodures d'acides prennent naissance avec absorption de chaleur à partir de l'acide générateur, comme le montre le tableau suivant, résumant les recherches de MM. Berthelot et Louguinine<sup>1</sup> :



Noms.	Composant(s).	Composés.	Calories.
Chlorure d'acétyle. . . .	$\text{C}^2\text{H}^4 \theta^2 + \text{HCl} - \text{H}^2\theta$	$\text{C}^2\text{H}^3\theta\text{Cl}$	- 5500
Bromure — . . . .	$\text{C}^2\text{H}^4 \theta^2 + \text{HBr} - \text{H}^2\theta$	$\text{C}^2\text{H}^3\theta\text{Br}$	- 2900
Iodure — . . . .	$\text{C}^2\text{H}^4 \theta^2 + \text{HI} - \text{H}^2\theta$	$\text{C}^2\text{H}^3\theta\text{I}$	- 1800
Chlorure de butyryle . . .	$\text{C}^4\text{H}^8 \theta^2 + \text{HCl} - \text{H}^2\theta$	$\text{C}^3\text{H}^7\theta\text{Cl}$	- 5800
Bromure — . . . .	$\text{C}^4\text{H}^8 \theta^2 + \text{HBr} - \text{H}^2\theta$	$\text{C}^3\text{H}^7\theta\text{Br}$	- 1900
Chlorure de valéryle . . .	$\text{C}^5\text{H}^{10} \theta^2 + \text{HCl} - \text{H}^2\theta$	$\text{C}^4\text{H}^9\theta\text{Cl}$	- 2500
Bromure — . . . .	$\text{C}^5\text{H}^{10} \theta^2 + \text{HBr} - \text{H}^2\theta$	$\text{C}^4\text{H}^9\theta\text{Br}$	- 1700

1. *Mécanique chimique*, t. I, p. 414.

Ce sont ces quantités de chaleur qui sont restituées lors du retour du chlorure, du bromure ou de l'iodure d'acide à l'état d'acide et d'hydracide, sous l'influence de l'eau.

## POINTS D'ÉBULLITION DES CHLORURES, BROMURES, IODURES, CYANURES D'ACIDES.

Noms et formules du résidu d'acide lié à l'halogène.	Chlorures.	Bromures.	Iodures.	Cyanures.
Acétyle $C^2H^3\Theta$ . . . . .	55°	81°	108°	93°
Propionyle $C^3H^5\Theta$ . . . . .	80°	96 à 98°	127 à 128°	—
Butyryle normal $C^4H^7\Theta$ . . . . .	100 à 101	—	—	—
Isobutyryle. . . . .	92 environ	—	—	—

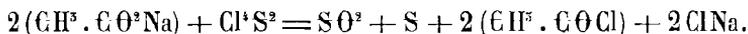
Les bromures d'acides se forment par l'action du bromure de phosphore sur l'acide.

Les iodures d'acides ont été préparés par l'action de l'iode et du phosphore sur l'acide anhydre.

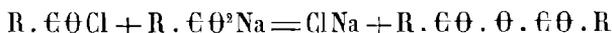
Les cyanures s'obtiennent par double décomposition entre le chlorure et un cyanure métallique. Ils se dédoublent également par l'eau en hydracide et oxacide hydraté.

**Acides anhydres.**

Les anhydrides des acides monobasiques organiques ont été découverts en 1853 par Ch. Gerhardt<sup>1</sup>. Ils résultent, d'une manière générale de l'action d'un chlorure d'acide sur un sel, réaction indiquée plus haut. Dans la préparation en un seul temps d'un acide anhydre, par des mélanges d'oxychlorure, de perchlorure ou de protochlorure de phosphore ou encore de chlorure de soufre  $Cl^2S$  avec un sel organique, on peut admettre la formation préalable d'un chlorure d'acide réagissant à l'état naissant sur un excès de sel. Avec le chlorure de soufre, il se dégage de l'acide sulfureux et il se dépose du soufre :

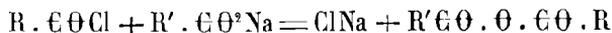


La réaction



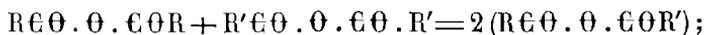
fournit un acide anhydre ordinaire.

La réaction



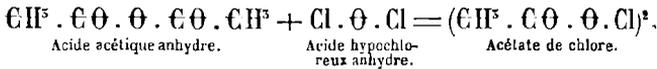
donne un acide anhydre mixte.

Ceux-ci se forment quelquefois par l'union directe de deux acides anhydres distincts :

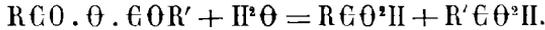


1. *Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. XXXVII, p. 311.

ainsi

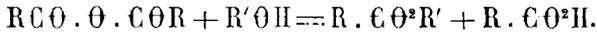


Les acides anhydres simples ou mixtes réagissent plus ou moins lentement sur l'eau et se dédoublent en deux molécules d'acides hydratés, identiques ou distincts :

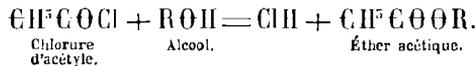


Ce phénomène est exothermique et finit le cycle au moyen duquel on peut retourner d'un chlorure d'acide à l'acide. La chaleur de décomposition d'un acide anhydre est donc égale à la chaleur de réaction du chlorure d'acide sur l'eau, moins la chaleur de réaction du chlorure d'acide sur l'acide hydraté.

Les acides anhydres agissent sur les alcools en donnant un éther et un acide hydraté :



Le phénomène est très net avec l'acide acétique anhydre et peut servir au diagnostic du nombre de fonctions alcooliques contenues dans une molécule d'alcool. Une réaction analogue a lieu avec le chlorure d'acétyle :



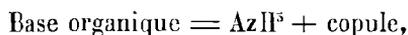
## CHAPITRE VI

### AMINES

#### Historique.

Sertuerner isola les premières bases végétales au commencement du siècle. Cette découverte fixa vivement l'attention des savants. La présence constante de l'azote dans les alcaloïdes naturels, ainsi que dans les bases pyrogénées des goudrons, conduisit de bonne heure à rapprocher ces corps de l'ammoniaque. Berzelius les considéra comme des combinaisons conjuguées de l'ammoniaque avec différents radicaux, combinaisons dans lesquelles les caractères spécifiques de l'ammoniaque n'auraient subi que de légères modifications. Liebig, au contraire, rattachait les alcalis organiques aux amides découvertes par M. Dumas. D'après Liebig, les alcalis organiques et les amides se forment par des réactions analogues ; dans l'un et l'autre cas,  $AzH^3$  perd H et se change en amidogène  $AzH^2$  sous l'influence d'oxydes organiques électronégatifs ou électropositifs.

Tandis que Berzelius écrivait



Liebig la représentait par



Cette manière de voir permit au savant allemand de prévoir la découverte de M. Wurtz :

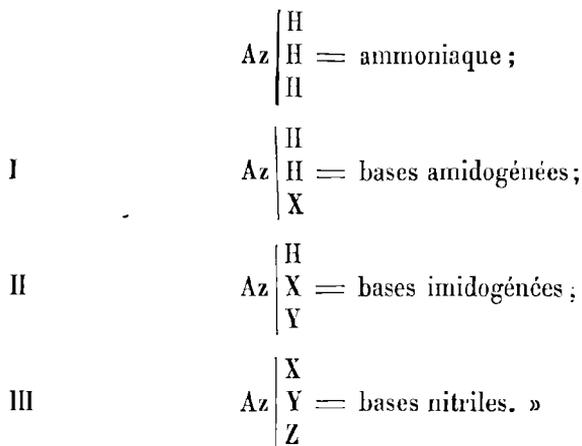
« Si, dit-il, on pouvait substituer l'amidogène ( $AzH^2$ ) à l'oxygène des oxydes de méthyle et d'éthyle, on obtiendrait à coup sûr des corps tout à fait comparables à l'ammoniaque elle-même. »

Bientôt après, M. Wurtz réalisa cette transformation ; il démontra, au commencement de l'année 1849, que les éthers méthyl, éthyl, amylocyaniques obtenus par la distillation du cyanate de potasse avec le sulfure

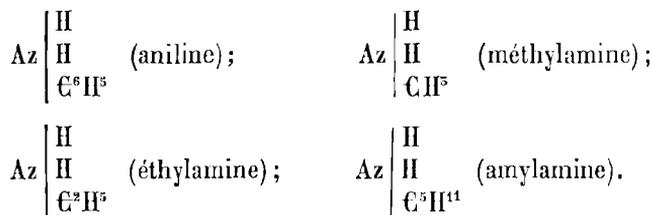
méthylate, le sulféthylate ou le sulfamylate de potasse se décomposent à la manière de l'acide cyanique, sous l'influence de la potasse caustique; il se sépare de l'acide carbonique et une ammoniaque dans laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par le radical méthyle ou par les radicaux éthyle, amyle. Les travaux de M. Wurtz mettaient bien en lumière les parfaites analogies de ces corps nouveaux avec l'ammoniaque et justifiaient les prévisions de Liebig.

Très peu de temps après, M. A. W. Hofmann, déjà connu par ses recherches sur l'aniline et sur les bases organiques, eut l'idée d'enlever à l'ammoniaque 1, 2 ou même 3 atomes d'hydrogène et de les remplacer par des atomes ou des résidus équivalents d'une autre nature; il arrivait ainsi à une vue plus générale sur la constitution des alcalis organiques.

« Si le fait était possible, dit-il, on formerait trois groupes de corps dérivés de l'ammoniaque par le remplacement de 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène. On aurait ainsi :

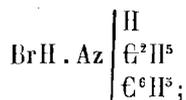


Le groupe I comptait déjà à ce moment un assez grand nombre de représentants :

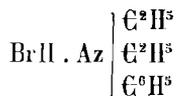


M. Hofmann chercha des méthodes propres à réaliser la synthèse d'ammoniaques composées du second et du troisième type; il y réussit aisément.

ment. En faisant réagir le bromure d'éthyle à chaud sur l'aniline, il se forme du bromhydrate d'éthylaniline :



la base isolée par la potasse étant soumise à nouveau à l'action du bromure d'éthyle fournit la diéthylaniline à l'état de bromhydrate :



Le bromure et l'iodure de méthyle mis en conflit avec l'aniline ou avec l'éthylaniline, le bromure d'amyle réagissant sur l'aniline ou sur l'amylaniline, le bromure d'éthyle réagissant sur l'amylaniline, le bromure d'amyle avec l'éthylaniline, le bromure d'éthyle avec l'ammoniaque, l'éthylamine et la diéthylamine conduisirent à des résultats analogues. Voici l'énumération des bases découvertes par Hofmann dans ses premiers travaux poursuivis dans cette direction : éthylaniline, méthylaniline; amylaniline; éthylechloraniline; éthylbromaniline; éthylnitraniline; diéthylaniline; méthyléthylaniline; diamylaniline; éthylamylaniline; diéthylechloraniline; éthylamine, diéthylamine, triéthylamine<sup>1</sup>.

Tous ces composés sont du type  $\text{AzR}^3$ ;  $\text{R} = \text{H}$  ou résidu de carbure.

Un an après, M. Hofmann étendait encore le cadre des dérivés basiques de l'ammoniaque en combinant les bromures ou les iodures alcooliques aux bases nitriles (ammoniaques trisubstituées) et en formant des composés du type  $\text{AzR}^3\text{Br}$  ou  $\text{AzR}^3\text{I}$ , corps dont l'existence ne pouvait être prévue.

Les recherches sur les amines qui succédèrent aux premiers et importants travaux de M. Wurtz et de M. Hofmann furent le développement des idées simples que nous venons de présenter.

#### Définition et classification.

En raison de la trivalence de l'azote, l'azoture d'hydrogène,  $\text{AzH}^3$ , constitue un type susceptible de se prêter à trois substitutions successives.

Sous le nom générique d'*amines*, on groupe tous les composés que l'on est en droit d'envisager comme dérivant de l'ammoniaque par sub-

1. Hofmann, *Annales de Chimie et de Physique*, (5), t. XXX, p. 87. — Wurtz, *Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. XXX, p. 443.

stitution à l'hydrogène d'un résidu de carbure, ou tout au moins ceux dans lesquels le résidu de l'ammoniaque



est en relation directe avec l'un des groupes hydrocarbonés d'une molécule organique<sup>1</sup>.

Tels sont :

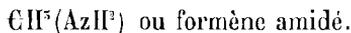
La méthylamine. . . . .	$\text{C}\text{H}^3.\text{AzH}^3$ ;
L'éthylamine . . . . .	$\text{C}^2\text{H}^5.\text{AzH}^3$ ou $\text{C}\text{H}^5.\text{C}\text{H}^2.\text{AzH}^3$ ;
L'aniline ou phénylamine. . . . .	$\text{C}^6\text{H}^5.\text{AzH}^3$ ;
La benzylamine. . . . .	$\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}\text{H}^2.\text{AzH}^3$ ;
Le glycolle . . . . .	$\text{C}\text{O}^2\text{H}.\text{C}\text{H}^2.\text{AzH}^3$ .

En général, si nous représentons par R, S, T, des résidus de carbures monovalents, par R<sub>n</sub>, S<sub>n</sub>... des résidus bivalents, par R<sub>m</sub>, S<sub>m</sub>... des résidus trivalents et ainsi de suite, toutes les amines qui renferment par molécule un seul résidu d'ammoniaque rentrent dans l'une des expressions suivantes :

$\text{AzH}^3$ . . . . .	Amine type ou ammoniaque;
$\text{AzH}^2\text{R}$ . . . . .	Amines monosubstituées;
$\text{AzHR}, \text{S}, \text{AzHR}^2; \text{AzHR}_n$ . . . . .	Amines bisubstituées;
$\text{AzR}, \text{S}, \text{T}, \text{AzR}_2\text{S}^2, \text{AzR}^3; \text{AzR}, \text{R}_n; \text{AzR}_m$ . . . . .	Amines trisubstituées.

### Amines monosubstituées.

Les amines monosubstituées contiennent le groupe résidu monovalent ( $\text{AzH}^2$ ). On peut aussi les envisager comme dérivées d'un carbure d'hydrogène dans lequel H serait remplacé par  $\text{AzH}^2$  :

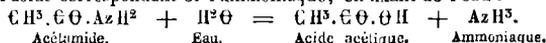


En se plaçant à ce dernier point de vue, on conçoit aussitôt la possibilité de former des amines contenant deux ou plusieurs résidus  $\text{AzH}^2$ , de même qu'il existe des alcools bi et polyatomiques renfermant deux ou plusieurs fois le groupe résidu ( $\text{OH}$ ).

Le nombre des résidus  $\text{AzH}^2$  qui entrent dans une molécule est rappelé dans le nom du corps par les préfixes mono, bi ou di, tri, etc.

1. Les amides renferment aussi un résidu d'ammoniaque,  $\text{AzH}^2$ , mais celui-ci est en relation directe avec le groupe  $\text{C}\text{O}$  des acides, comme dans l'acétamide  $\text{C}\text{H}^3\text{C}\text{O}.\text{AzH}^2$ , la succinamide  $\text{C}^2\text{H}^4 \begin{matrix} / \text{C}\text{O}.\text{AzH}^2 \\ \backslash \text{C}\text{O}.\text{AzH}^2 \end{matrix}$ .

Les amides dérivent des acides par la substitution de  $\text{AzH}^2$  à  $\text{OH}$  dans le groupe  $\text{C}\text{O}.\text{OH}$ ; ils reproduisent l'acide correspondant et l'ammoniaque, en fixant de l'eau :



On dira :

Monamine monosubstituée. . .  $AzH^2R,$

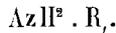
Diamine monosubstituée . . .  $\begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix} > R,,$

Triamine monosubstituée . . .  $\begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix} > R,,,$

et en général polyamine monosubstituée  $(AzH^2)^x . R_x.$

#### Monamines monosubstituées.

Envisageons d'abord le cas le plus simple, celui des monamines monosubstituées



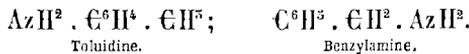
Elles se distinguent par la nature du résidu R :

1° Celui-ci peut être un résidu de carbure forménique  $C^nH^{2n+1}$ ; dans ce cas l'amine constitue une molécule complète. On aura à tenir compte des divers isomères du carbure forménique générateur et des positions occupées par le groupe  $AzH^2$ . Ces positions sont de quatre ordres :

$AzH^2$ est en relation avec un groupe $CH^3$ , cas unique méthylamine $CH^3 . AzH^2$ .	
— — —	$C^1H^2$ , monamines primaires monosubstituées, correspondant aux alcools forméniques primaires.
— — —	$C^2H$ , monamines secondaires monosubstituées, correspondant aux alcools forméniques secondaires.
— — —	$C^3$ , monamines tertiaires monosubstituées, correspondant aux alcools tertiaires.

2° Le résidu R lié à  $AzH^2$  dérive d'un carbure éthylénique ou d'un carbure acétylénique; il est de la forme  $C^nH^{2n-1}$  ou  $C^nH^{2n-3}$ . La molécule conserve le caractère incomplet, di ou tétratomique, du carbure modifié.

3° Le résidu R est benzinique,  $AzH^2$  ( $C^6H^5$ ) aniline, ou benzo-forménique. Dans ce dernier cas, le groupe  $AzH^2$  peut être en relation soit avec le groupe benzinique, soit avec le bourgeon latéral forménique :



Les caractères et les conditions de synthèse des deux isomères précédents diffèrent notablement. Le premier se rapproche de l'aniline, le second se comporte plutôt comme une amine forménique.

4° Les types précédents ne comprennent pas tous les genres de monamines monosubstituées à résidus de carbure. Sans entrer pour le mo-

ment dans plus de détails, contentons-nous de dire qu'un carbure d'un ordre quelconque peut engendrer une ou plusieurs monamines isomères.

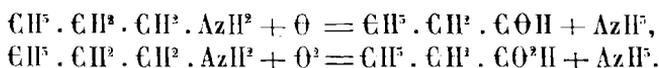
5° Enfin la substitution de  $AzH^2$  à H peut porter sur l'un des groupes hydrocarbonés d'une molécule ternaire, acide, alcool, aldéhyde, acétone. Il se forme alors des monamines à fonctions mixtes : amines acides, amines alcools, amines aldéhydes, etc.

Tous ces composés, quelle que soit la nature du résidu R, possèdent les caractères dominants et fonctionnels du type ammoniacal ; les propriétés qui dérivent de la constitution du carbure associé ne viennent qu'en seconde ligne.

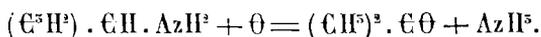
Ainsi dans les monamines forméniques la position primaire, secondaire ou tertiaire du groupe  $AzH^2$  ne change pas les aptitudes basiques, mais elle peut influencer sur le sens de certaines réactions.

Bien que la question ne soit pas très étudiée à ce point de vue, on peut prévoir que la propylamine normale ou primaire  $CH^3 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot AzH^2$  et l'isopropylamine secondaire  $(CH^3)^2 \cdot CH \cdot AzH^2$  ne se comporteront pas de même sous l'influence des agents oxydants.

La première donne de l'aldéhyde propionique ou de l'acide propionique :

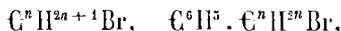


L'isopropylamine fournirait probablement de l'acétone :

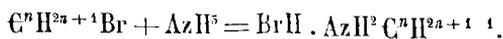


*Modes de formation.* — Les monamines monosubstituées à résidus forméniques ou benzofornéniques ( $AzH^2$  étant en relation avec le rameau forménique) se préparent par plusieurs méthodes.

1° Celle qui répond le mieux au double caractère de carbures amidés et d'ammoniacs monosubstitués consiste à faire réagir le chlorure, le bromure ou l'iode du résidu forménique ou benzofornénique,

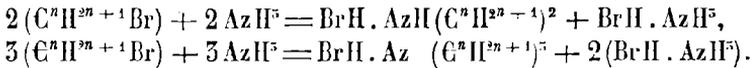


sur une solution aqueuse ou alcoolique d'ammoniac. Selon les cas, l'action est plus ou moins rapide et exige l'intervention d'une température plus ou moins élevée. Il est rare qu'elle soit nette et n'engendre qu'une monamine monosubstituée, d'après l'équation

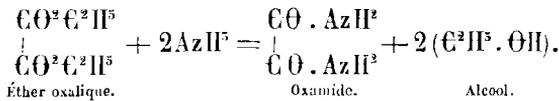


1. L'hydracide reste uni à l'amine composée et s'en sépare après addition d'une base alcaline ou alcalino-terreuse.

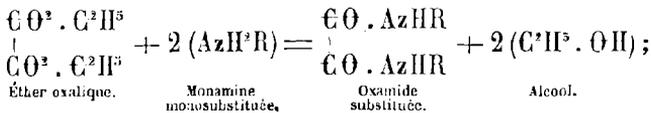
Dans la plupart des cas, il se forme en même temps des monamines bi et trisubstituées :



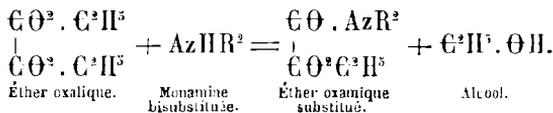
M. Hofmann, à qui nous devons la découverte de cette méthode de synthèse des ammoniaques composées, a indiqué un élégant procédé de séparation des trois genres d'amines engendrées en même temps. Il est fondé sur la différence de l'action qu'ils exercent sur l'éther oxalique. On sait que l'ammoniaque transforme instantanément l'éther oxalique en oxamide et en alcool :



Les monamines monosubstituées se comportent d'une façon analogue :



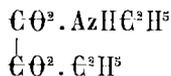
tandis que les monamines bisubstituées subissent de préférence la réaction suivante :



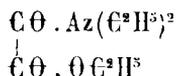
Enfin, les monamines trisubstituées, ne contenant pas l'hydrogène nécessaire à la formation de l'alcool, ne réagissent pas sur l'éther oxalique.

D'après cela, si, après avoir isolé les trois ammoniaques composées formées dans la réaction, en distillant leurs bromhydrates ou leurs iodhydrates avec de la potasse, on les met en présence de l'éther oxalique, la base trisubstituée restera intacte et pourra être volatilisée par la chaleur; le résidu fournira par cristallisation l'oxamide substituée produite aux dépens de l'amine monosubstituée, tandis que l'éther oxamique substitué dérivé de l'amine bisubstituée restera sous la forme d'un liquide huileux insoluble. Chacun de ces produits, bouilli séparément avec de la potasse caustique, peut régénérer l'amine originale. Cette méthode n'a été appliquée qu'à la séparation des amines éthylées; encore ne réussit-elle pas complètement, d'après MM. Heintz et Wallach. Une

partie de l'éthylamine  $\text{AzH}^2\text{C}^2\text{H}^5$  donne un éther oxamique substitué

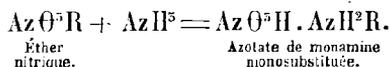


dont le point d'ébullition est très voisin de celui de l'éther oxamique substitué



dérivé de l'amine biéthylée.

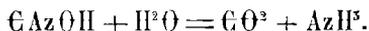
2° Certains éthers composés, les éthers nitriques entre autres, étant chauffés avec de l'ammoniaque aqueuse, transportent leur résidu alcoolique dans l'ammoniaque :



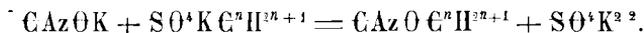
Généralement, comme dans le premier cas, on forme simultanément des amines bi et trisubstituées<sup>1</sup>.

3° La méthode très générale de synthèse découverte en 1849 par M. Wurtz offre l'avantage d'éviter la production concomitante d'amines polysubstituées.

L'acide cyanique ne peut exister libre en présence de l'eau; il se dédouble aussitôt en acide carbonique et en ammoniaque :



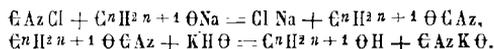
En distillant un mélange à équivalents égaux de cyanate de potasse  $\text{CAz}\Theta\text{K}$  et de sulfoforménate de potasse  $\text{S}\Theta^4\text{K}\text{C}^n\text{H}^{2n+1}$  on obtient des composés que l'on peut envisager comme de l'acide cyanique dont l'hydrogène est remplacé par le résidu forménique  $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}$  :



L'éther isocyanique  $\text{CAz}\Theta\text{C}^n\text{H}^{2n+1}$  se dédouble, sous l'influence de l'eau et de la potasse caustique, en acide carbonique et en monamine

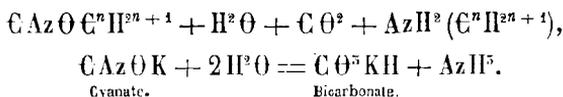
1. Juncadella, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XLVIII, p. 342. — Carey Léa, *Répertoire de Chimie pure*, 1862, p. 258.

2. Les produits de cette réaction ne sont pas les véritables éthers cyaniques. Ces derniers ont été obtenus par l'action du chlorure de cyanogène  $\text{CAzCl}$  sur les dérivés sodés des alcools  $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}\Theta\text{Na}$ ; ils se dédoublent en s'hydratant en alcool et en cyanates :

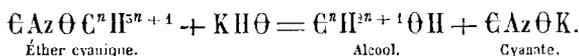


Les éthers isocyaniques de M. Wurtz sont aux véritables éthers cyaniques de M. Cloëz ce que les carbylamines de M. Gautier sont aux nitriles ou cyanures forméniques.

monosubstituée. La réaction est donc en tous points comparable à celle qui se passe entre l'eau et l'acide cyanique :



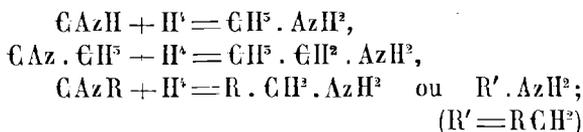
Généralement il se sépare aussi de l'ammoniaque, les isocyanates étant toujours mélangés à leurs isomères les cyanates, qui donnent :



On sépare facilement l'ammoniaque de l'amine composée en utilisant l'insolubilité de chlorhydrate d'ammoniaque dans l'alcool absolu et la solubilité du chlorhydrate d'amine composée.

4° M. Berthelot<sup>1</sup> a constaté la formation d'amines mono, bi et trisubstituées, en chauffant en vase clos, à une température d'environ 400°, un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et d'un alcool. Si l'on remplace le chlorhydrate par l'iodhydrate, la réaction s'effectue complètement à 360°. Le mécanisme en est facile à saisir. La température est nécessaire pour amener la dissociation du sel ammoniac et la formation d'un éther chlorhydrique; celui-ci agit ensuite sur l'ammoniaque, qu'il convertit en amines mono et polysubstituées. L'iodhydrate d'ammoniaque se dissociant à un degré de chaleur moindre, la réaction est plus facile. L'observation de M. Berthelot ne conduit pas à une méthode pratique de préparation des amines forméniques, à cause des conditions extrêmes de température qu'elle entraînerait; mais les principes de cette expérience ont été appliqués à la synthèse de la diméthylphénylamine (diméthylaniline)<sup>2</sup>.

5° A l'occasion de l'histoire générale des nitriles ou cyanures organiques, on a vu qu'en fixant l'hydrogène naissant, dégagé par l'action des acides chlorhydrique ou sulfurique étendus sur le zinc, ces composés se changent en amines. La réaction est comparable à celle qui transforme l'acide cyanhydrique en méthylamine :

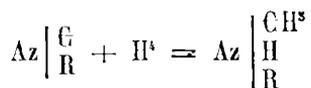


elle est d'une grande netteté et très générale.

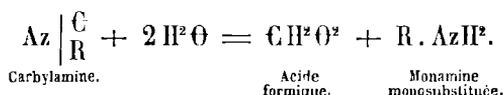
1. *Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. XXXVIII, p. 64.

2. Un mélange de chlorhydrate d'aniline et d'alcool méthylique chauffé en vase clos donne du chlorhydrate de diméthylaniline à une température abordable en pratique, vu que le sel d'aniline se dissocie à une température beaucoup moins élevée que le sel ammoniac.

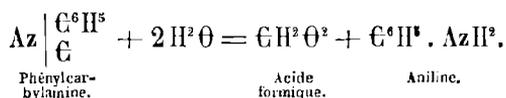
En raison de leur constitution, les carbylamines devraient engendrer par hydrogénation une amine bisubstituée, avec un résidu méthyle :



mais la rapidité avec laquelle elles se transforment en monamines monosubstituées et en acide formique, en fixant de l'eau sous l'influence des acides étendus, ne permet pas de réaliser l'hydrogénation dans les conditions ordinaires :

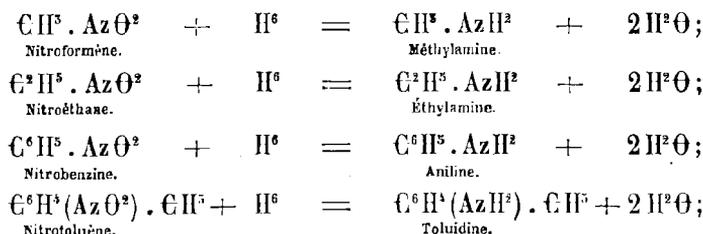


Ce dédoublement fournit un nouveau procédé de synthèse des amines monosubstituées. La réaction est très nette et les ammoniacs composés s'obtiennent immédiatement dans un grand état de pureté; elle s'applique également à la préparation des monamines monosubstituées, à résidu benzinique :



Il en est de même de la réaction suivante :

6° Les dérivés mononitrés des carbures, aussi bien ceux des carbures forméniques que ceux des carbures benziniques, sont réduits par l'hydrogène naissant et convertis en monamine monosubstituée, par transformation du groupe  $\text{AzO}^2$  en groupe  $\text{AzH}^2$ . Les dérivés nitrosés qui contiennent le groupe  $\text{AzO}$  subissent une transformation analogue :



L'hydrogène sulfuré en présence de l'ammoniaque, un mélange d'acides chlorhydrique ou acétique et de fer en limaille ou de zinc, l'étain et l'acide chlorhydrique sont les agents généralement utilisés pour opérer ces réductions.

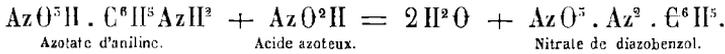
7° L'action de l'ammoniaque sur les aldéhydes et les acétones donne



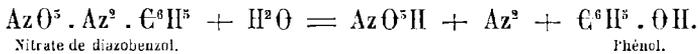


Cependant cette équation n'exprime que le résultat ultime de l'action de l'acide azoteux sur une base aromatique. Avant l'apparition du phénol, on obtient un composé intermédiaire instable.

Soit, par exemple, le nitrate d'aniline; traitons-le à froid et en solution aqueuse par de l'acide azoteux, nous aurons

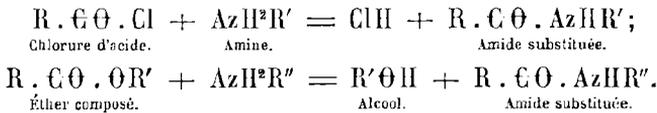


Le composé  $\text{AzO}^5 \cdot \text{Az}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^5$  est très instable et se détruit en présence de l'eau et sous l'influence de la chaleur en acide azotique, azote et phénol :

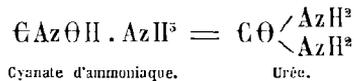


L'histoire des composés azoïques sera développée plus tard.

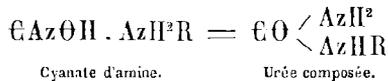
Les chlorures d'acides et les éthers composés réagissent sur les monamines monosubstituées comme sur l'ammoniaque, avec formation d'amides substituées :



Le cyanate d'ammoniaque se transforme spontanément en urée ou carbamide :

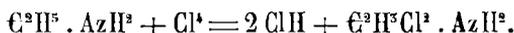


Les cyanates d'amines monosubstituées donnent des urées composées ou carbamides substituées :



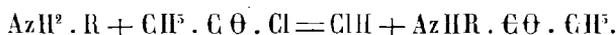
Les monamines monosubstituées précipitent les solutions métalliques comme le fait l'ammoniaque. Leurs chlorures s'unissent directement au bichlorure de platine pour former des chloroplatinates  $\text{PtCl}_4 \cdot 2(\text{ClH} \cdot \text{AzH}^2\text{R})$ . Dans l'ammoniaque on peut introduire successivement 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène. Les monamines qui sont le premier échelon de ces transformations, ne peuvent subir que deux substitutions nouvelles. En général, on le voit, tous les caractères chimiques de l'ammoniaque se retrouvent presque intégralement dans ces corps. Il convient d'y joindre les propriétés résultant de la nature du résidu substitué, résidu sur lequel on peut opérer des transformations

de l'ordre de celles que nous avons rencontrées dans l'étude des carbures. C'est ainsi que le chlore convertit l'éthylamine en éthylamine bichlorée :

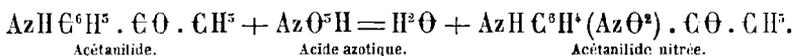


Ici se place une observation importante en pratique.

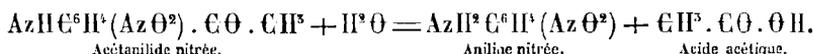
Supposons qu'il s'agisse de convertir une monamine monosubstituée, à résidu benzinique, en monamine nitrée. L'acide azotique fumant mis en contact avec le carbure benzinique donnerait facilement le carbure nitré; mais la présence du groupe  $\text{AzH}^2$  provoque la formation d'un nitrate. Pour tourner cette difficulté, il est nécessaire de faire disparaître momentanément les caractères basiques de l'amine. On y arrive en la changeant en amide par l'action du chlorure d'acétyle ou de l'acide acétique anhydre :



Avec ce nouveau composé qui ne s'unit plus aux acides, il est possible d'entamer directement le résidu R et de le changer en dérivé nitré :



L'amide nitrée, bouillie avec un alcali caustique, fixe de l'eau et se dédouble en aniline nitrée et en acide acétique :



*Propriétés physiques.* — Les monamines forméniques monosubstituées sont tantôt gazeuses à la température ordinaire, tantôt liquides ou solides, plus ou moins volatiles, suivant la nature du radical substitué. Pour beaucoup d'entre elles, l'odeur rappelle d'une manière frappante celle de l'ammoniaque, dont elles se rapprochent aussi souvent par leur solubilité.

On trouvera dans le tableau ci-joint les propriétés physiques des bases les plus importantes :

*Méthylamine*,  $\text{C}^1\text{H}^3 \cdot \text{AzH}^2$ .

Gaz liquéfiable au-dessous de  $0^\circ$ , très soluble dans l'eau, qui en absorbe près de 1000 fois son volume.

*Éthylamine*,  $\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{AzH}^2$ .

Liquide bouillant à  $18^\circ$ . Densité = 0,695; miscible à l'eau.

*Propylamine*,  $\text{C}^3\text{H}^7 \cdot \text{AzH}^2$ .

Liquide bouillant à  $49^\circ$ . Densité = 0,718 à  $20^\circ$ ; miscible à l'eau.

*Isopropylamine, monamine secondaire monosubstituée*,  $\left. \begin{array}{l} \text{C}^3\text{H}^7 \\ \text{C}^3\text{H}^7 \end{array} \right\} \text{C}^1\text{H} \cdot \text{AzH}^2$ .

Liquide bouillant à  $32^\circ$ ; densité = 0,69.

*Butylamine préparée par la méthode de M. Wurtz aux dépens de l'alcool butylique de fermentation*,  $C^4H^9$ .  $AzH^2$ .

Liquide bouillant de 69-70°, soluble dans l'eau en toutes proportions.

*Amylamine dérivée de l'alcool amylique de fermentation*,  $C^5H^{11}$ .  $AzH^2$ .

Liquide bouillant de 94-95°, soluble dans l'eau en toutes proportions; densité 0,7505 à 18°.

*Hexylamine dérivée de l'hexane du pétrole*,  $C^6H^{13}$ .  $AzH^2$ .

Liquide bouillant de 125-128°. Densité à 17° = 0,768; soluble dans l'eau.

*Heptylamine*,  $C^7H^{15}$ .  $AzH^2$ .

Liquide huileux, léger, bouillant de 145-147°. Assez soluble dans l'eau.

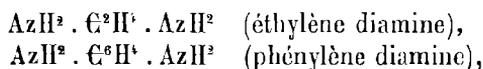
*Octylamine dérivée de l'alcool caprylique de l'huile de ricin*,  $C^8H^{17}$ .  $AzH^2$ .

Liquide bouillant à 175°. Densité = 0,786; insoluble ou très peu soluble dans l'eau.

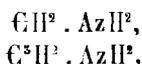
On est loin d'avoir préparé et étudié les divers isomères correspondant aux amines précédentes; aussi est-il impossible de tirer quelques conclusions intéressantes de la comparaison des propriétés chimiques, comme nous l'avons fait pour les carbures et les alcools.

#### Polyamines monosubstituées.

Les diamines et les polyamines monosubstituées dérivent des carbures forméniques, éthyléniques, benzoforméniques, benziniques, par la substitution deux ou plusieurs fois répétée du groupe  $AzH^2$  à H. Elles sont aux monamines ce que les polyalcools (glycols, glycérols, etc.) sont aux monalcools. Les caractères fonctionnels dérivant du groupe  $AzH^2$  ou du type ammoniacal y sont reproduits deux ou plusieurs fois pour 1 molécule. Des composés tels que

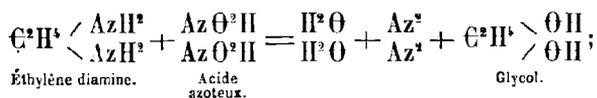


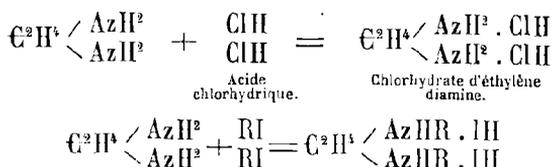
fonctionnent comme le feraient 2 molécules d'une amine telle que



avec cette différence que les 2 molécules sont soudées l'une à l'autre d'une manière invariable par leurs résidus respectifs  $C^2H^5$  et  $C^3H^7$ .

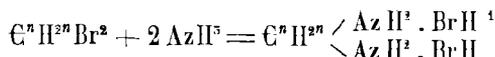
Toutes les transformations signalées plus haut et dépendant du type ammoniacal se retrouvent à la seconde puissance dans les diamines. Ainsi :



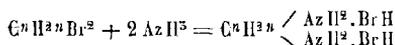


et ainsi de suite.

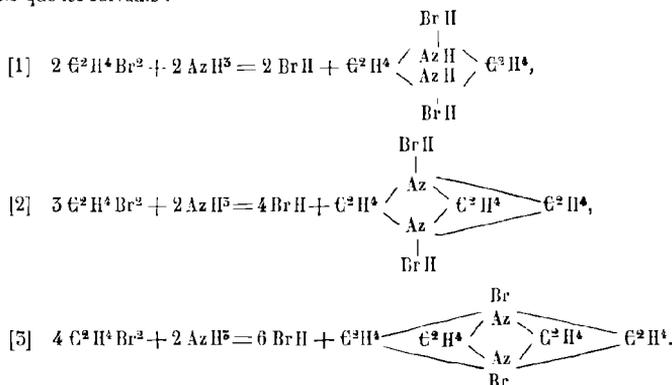
Les diamines forméniques ont été préparées par l'action des bromures éthyléniques  $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{Br}^2$  sur l'ammoniaque :



#### 1. La réaction

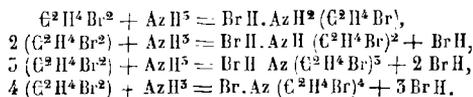


n'est pas la seule qui se laisse prévoir. On peut s'attendre à des phénomènes plus compliqués, tels que les suivants :

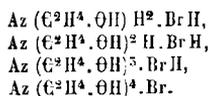


Le corps engendré d'après l'équation [1] serait un dibromhydrate de diamine bisubstituée ; celui de l'équation [2] serait un dibromhydrate de dianine trisubstituée ; enfin, le composé de l'équation [3] serait un bromure de diammonium tétrasubstitué.  $\text{C}^2\text{H}^4$ , résidu diaionique, remplace chaque fois 2 atomes d'hydrogène dans deux groupes  $\text{AzH}^2$ .

Par l'action de 1 molécule d'ammoniaque sur 1, 2, 3 et 4 molécules de libromure d'éthylène on peut aussi avoir :

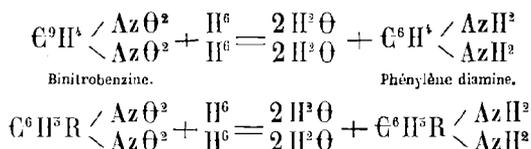


De plus, si la réaction a lieu en présence de l'eau, il peut se faire que Br du groupe  $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}$  soit remplacé par  $\Theta\text{H}$ , d'où résultent les composés :

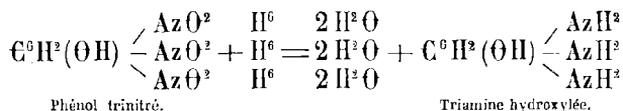


Enfin si l'on admet le départ, possible et facile dans certains cas, de  $\text{BrH}$ , on aurait les

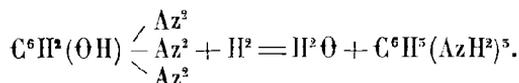
Les diamines à résidus benziniques ou benzoforméniques s'obtiennent par la réduction des dérivés binitrés des carbures correspondants :



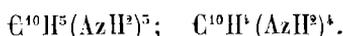
On obtient également par cette voie des triamines, des tétramines, etc. Ainsi le phénol trinitré (acide pierique) donne une triamine :



Cette triamine hydroxylée peut encore perdre son atome d'oxygène sous l'influence des réducteurs. On a



La trinitronaphtaline et la tétranitronaphtaline sont converties par réduction en naphtalines tri et tétramidées :

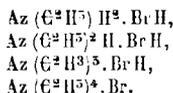


Les polyamines de la série forménique ou arborescente ont leurs divers groupes  $\text{AzH}^2$  en relation avec des groupes carbone distincts. Dans la série benzinique il en est de même et chaque résidu amidogène est lié à un atome spécial de carbone ; dans la benzine il y a 6 positions d'attaches pour 6 groupes  $\text{AzH}^2$ .

#### Amines bisubstituées.

Les amines ou ammoniacales bisubstituées ou amines secondaires de M. Hofmann renferment le groupe  $(\text{AzH})_2$  ou  $\text{AzH}^2 - \text{H}^2$ . Deux cas sont

amines vinyliques :



En associant ces cas simples à ceux plus complexes dans lesquels les H du type primordial  $\text{AzH}^2$  sont remplacés en tout ou en partie par des résidus forméniques divers, on peut se faire une idée du nombre considérable de composés qui peuvent se former par l'action d'un bromure bivalent sur l'ammoniaque ou sur une amine bi ou trisubstituée.

Ces divers cas n'ont pas pu être démêlés avec certitude dans la série de l'ammoniaque ; nous verrons qu'avec les phosphines les résultats sont plus nets.

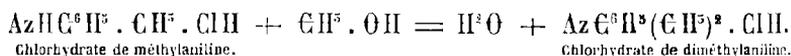
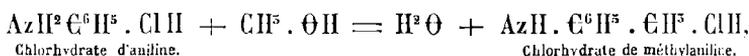
possibles : 1°  $H^2$  est remplacé par un seul résidu bivalent et l'on a  $AzH = R''$  ; l'existence de composés de cet ordre n'est pas encore établie avec certitude ; 2°  $H^2$  est remplacé par deux résidus monovalents



On a vu que ces corps se forment en même temps que les amines monosubstituées par l'action de l'ammoniaque sur les chlorures, bromures, iodures, nitrates, etc., des résidus alcooliques, ou par l'action du chlorhydrate ou de l'iodhydrate d'ammoniaque sur les alcools. On fait réagir avec plus d'avantage un bromure forménique ou autre  $R.Br$  sur une amine monosubstituée  $AzH^2R'$  :

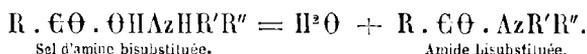


ou le chlorhydrate d'une monamine monosubstituée sur un alcool :

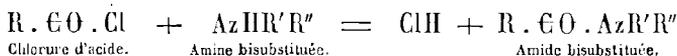


Le mécanisme de cette réaction, utilisée industriellement, a déjà été exposé plus haut.

Le caractère basique ou fonctionnel de l'amine monosubstituée est sensiblement affaibli par l'introduction d'un nouveau résidu. Aux sels des amines bisubstituées correspondent des amides bisubstitués :



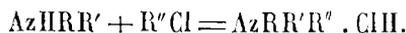
Ces mêmes amides prennent naissance par l'action des chlorures d'acides ou des acides anhydres sur les amines bisubstituées :



Les cyanates des amines bisubstituées se changent en urées composées, par transposition moléculaire :

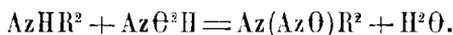


Les amines bisubstituées ont conservé la faculté de céder un atome d'hydrogène du groupe fonctionnel, qui peut être remplacé par un résidu monovalent :



Parmi les substitutions de cet ordre, une des plus importantes et des

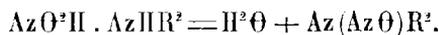
plus caractéristiques pour cette classe de composés est celle du groupe  $AzO$  ou nitrosyle. En traitant le chlorhydrate d'une monamine bisubstituée par une solution concentrée et légèrement acidulée d'azotite de potasse, on a la réaction suivante :



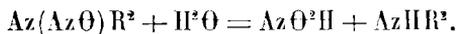
Ainsi, du chlorhydrate de diméthylamine, chauffé à  $60^\circ$  environ avec une solution aqueuse très concentrée d'azotite de potasse, légèrement acidulée, fournit un composé d'une teinte jaune dont la composition est représentée par la formule  $Az(AzO)(C^6H^5)^2$ . La diéthylamine donne dans les mêmes conditions de la diéthylnitrosamine  $Az(AzO)(C^2H^5)^2$ . La diphenylamine mise en contact avec le nitrite d'éthyle ou d'amyle, ou le chlorhydrate de diphenylamine en présence des nitrites métalliques, fournissent la diphenylnitrosamine :



Ces bases nitrosées se forment encore par déshydratation des azotites de monamines bisubstituées :



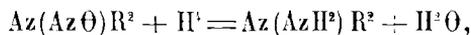
Réciproquement l'action de l'acide chlorhydrique concentré provoque l'hydratation des bases nitrosées et la mise en liberté d'acide nitreux, avec retour à l'amine bisubstituée :



Ces deux réactions permettent d'envisager les bases nitrosées comme étant des amides bisubstituées de l'acide nitreux. Sous l'influence d'agents réducteurs puissants, elles se scindent en ammoniaque et amines bisubstituées :



Avec les agents réducteurs faibles, on obtient des composés particuliers, de la forme  $AzH^3 . AzR^3$  ou  $Az(AzH^2)R^2$  :



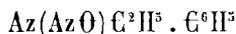
composés découverts par Em. Fischer et appelés *hydrazines*.

Ils peuvent être considérés comme des monamines monosubstituées, dans lesquelles  $AzR^2$  remplace  $H$ , du type ammoniaque; ou encore comme des amines trisubstituées dont les trois résidus seraient  $R$ ,  $R$ ,  $AzH^2$ . Ils jouent le rôle de bases puissantes, formant des combinaisons stables avec une molécule d'acide chlorhydrique.

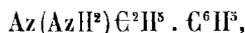
L'amidodiméthylamine,  $Az(C^6H^5)^2AzH^2$ , s'obtient en chauffant une

solution de diméthylnitrosamine avec du zinc en poudre et de l'acide acétique.

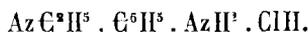
La même réaction s'applique à l'obtention d'amines amidées aromatiques. L'éthylphénylnitrosamine<sup>1</sup>, chauffée doucement en solution alcoolique avec un excès de poudre de zinc et de l'acide acétique, se réduit. La liqueur, filtrée lorsqu'elle ne trouble plus par l'eau, est distillée; la partie aqueuse qui reste est traitée par la potasse, qui sépare une huile. Celle-ci, dissoute dans l'éther, est saturée par l'acide chlorhydrique; la liqueur évaporée laisse des cristaux de chlorhydrate que l'on purifie par solution dans la benzine.



donne



dont le chlorhydrate est

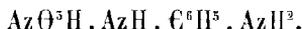


Pour substituer  $\text{AzH}^2$  à  $\text{H}$  dans le type ammoniacque, il n'est réellement pas indispensable de s'adresser à des amines bisubstituées; le point de départ peut être une amine monosubstituée; seulement, comme ces derniers corps ne fournissent pas de dérivés nitrosés, il est nécessaire de tourner la difficulté. On y réussit avec les amines benziniques en passant par le dérivé diazoïque.

Le nitrate d'aniline, par exemple, et l'acide azoteux donnent le nitrate de diazobenzol :

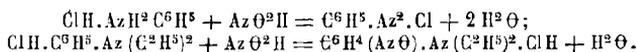


L'azotate de diazobenzol ne diffère de l'amidophénylamine que par  $\text{H}^3$  en moins, qu'une réduction convenablement dirigée introduit dans la molécule, en donnant

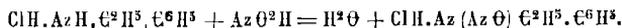


1. On prépare l'éthylphénylnitrosamine en traitant à froid par l'azotite de potasse un mélange de chlorhydrate d'aniline, d'éthylaniline et de diéthylaniline, tel qu'on l'obtient par l'action de l'iode d'éthyle sur l'aniline et par la transformation ultérieure des iodhydrates en chlorhydrates.

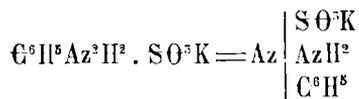
Le chlorhydrate d'aniline et celui de diéthylaniline sont convertis en chlorure de diazobenzol et en chlorhydrate de nitrosodiéthylaniline qui restent dissous :



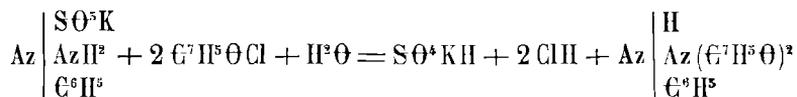
Le chlorhydrate d'éthylphénylamine fournit directement la base nitrosée, qui se sépare sous la forme d'une huile :



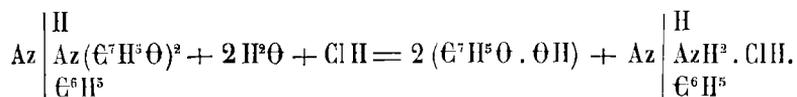
Si l'on fait réagir à chaud un excès de bisulfite de potasse en solution aqueuse sur le nitrate de diazobenzol, il se sépare des cristaux peu colorés, de formule



Sous l'influence du chlorure de benzoïle, puis de l'eau, ce corps se change en dérivé benzoïque :

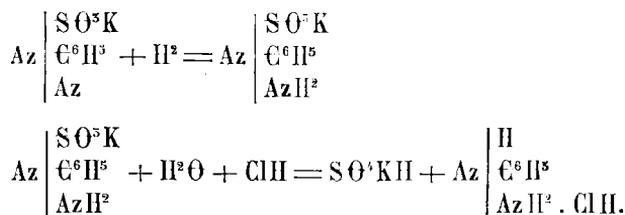


Enfin le dérivé benzoïque chauffé à 100° avec de l'acide chlorhydrique se dédouble en acide benzoïque et en chlorhydrate d'amidophénylamine :

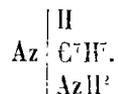


La même base s'obtient plus simplement de la manière suivante :

On ajoute peu à peu 25 grammes d'azotite de potasse à un mélange refroidi à 0° de 20 grammes d'aniline, 80 grammes d'eau et 50 grammes d'acide chlorhydrique. Après cette addition qui fournit du chlorhydrate de diazobenzol, on verse le tout lentement dans une solution froide de sulfite de soude, qui sépare des flocons jaunes cristallins d'un composé  $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{S O}^3\text{K}$ . On acidule à l'acide acétique, on chauffe au bain-marie pour dissoudre, puis on ajoute de la poudre de zinc jusqu'à décoloration. On filtre, on évapore en ajoutant de l'acide chlorhydrique ; le chlorhydrate d'amidophénylamine se sépare en cristaux. On a, en effet,



Le diazotoluène se comporte comme le diazobenzol et fournit dans les mêmes conditions de l'amidotoluylamine :



Les monamines forméniques amidées se préparent de la façon suivante :

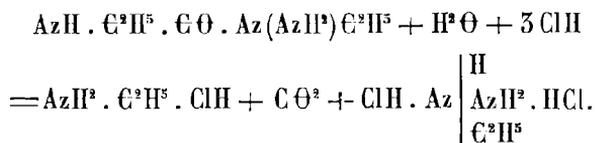
La diéthylurée  $\text{AzH}(\text{C}^2\text{H}^5) \cdot \text{C} \Theta \cdot \text{AzH}(\text{C}^2\text{H}^5)$  peut être envisagée comme une double amine bisubstituée ; à ce titre elle se prête à la formation de dérivés nitrosés. En effet, si l'on dirige un excès d'acide azoteux dans une solution étherée de diéthylurée, il se forme une huile jaune susceptible de cristalliser à basse température : c'est la nitrosodiéthylurée,



La solution alcoolique froide de ce dernier corps, additionnée d'acide acétique, puis de poudre de zinc en excès, jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique ne trouble plus une goutte de la liqueur, fournit le chlorhydrate d'amidodiéthylurée :

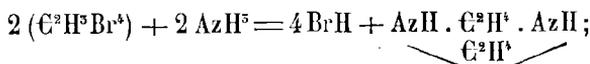


L'acide chlorhydrique et les alcalis dédoublent l'amidodiéthylurée en éthylamine et en amidoéthylamine :

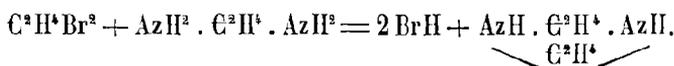


L'amidoéthylamine fonctionne comme amine monosubstituée contenant le groupe  $\text{AzH}^2$  et comme amine bisubstituée contenant le groupe  $\text{AzH}$  ; elle peut donc s'unir à 2 molécules d'acide chlorhydrique : il est vrai que l'une d'elles est retenue très faiblement, ce qui s'accorde avec les prévisions théoriques. En résumé, Fischer a obtenu des composés du type  $\text{AzHR}(\text{AzH}^2)$  et d'autres du type  $\text{AzR}^2(\text{AzH}^2)$ , R étant un résidu forménique ou un résidu benzinique. Les deux principales conditions de formation sont : 1° réduction des dérivés nitrosés des amines bisubstituées ; 2° hydrogénation des dérivés diazoïques des amines.

On obtient des diamines bisubstituées, contenant deux résidus  $\text{AzH}$ , en même temps que les diamines bisubstituées, par l'action des bromures éthyléniques sur l'ammoniaque :



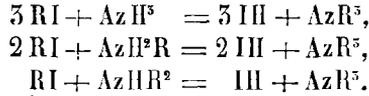
ou bien encore par l'action d'un bromure éthylénique sur une diamine monosubstituée :



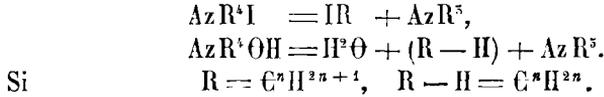
Ce mode de synthèse ne laisse aucun doute sur la constitution du produit.

**Amines trisubstituées, amines tertiaires de Hofmann, nitriles.**

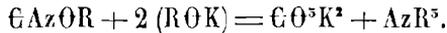
Les amines trisubstituées prennent naissance, en même temps que les bases mono et bisubstituées, dans l'action d'un bromure ou d'un iodure alcoolique, RBr ou RI, sur l'ammoniaque. On les obtient encore dans l'action des mêmes agents sur les amines mono et bisubstituées. En effet,



Les iodures des ammoniums tétrasubstitués et les hydrates d'oxydes de ces ammoniums se dédoublent par la chaleur en amines trisubstituées :



Les alcoolates de potassium réagissent sur les éthers isocyaniques de M. Wurtz avec formation de carbonate de potasse et d'amines trisubstituées :



Les amines trisubstituées ont des propriétés basiques moins prononcées que celles des deux premiers groupes. Elles s'unissent directement aux iodures à résidus forméniques et donnent des composés du type ammonium :



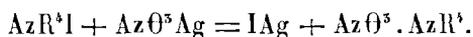
L'union s'effectue avec dégagement de chaleur. Avec les bromures forméniques, au contraire, l'action est très lente et incomplète.

Prenons comme type les dérivés éthylés ; ce que nous en dirons s'appliquera, à quelques modifications de détail près, aux autres amines trisubstituées. En ajoutant de l'iodure d'éthyle parfaitement sec à de la triéthylamine desséchée sur de l'hydrate de potasse, le mélange se trouble légèrement ; il y a en même temps dégagement de chaleur. A la température ordinaire, l'action s'effectue graduellement et après plusieurs jours le tout est converti en une masse solide. Si, au contraire, on chauffe à 400°, une réaction très énergique se développe ; le liquide reste quelque temps en ébullition, puis se solidifie en refroidissant. Le composé cristallin Az (C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>)<sup>3</sup>I ainsi obtenu est soluble dans l'eau et cristallise par évaporation. Il se distingue des iodhydrates d'ammoniaque, d'éthylamine, de diéthylamine et de triéthylamine par la résistance

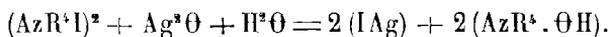
qu'il oppose à l'action de la potasse caustique même bouillante. Il ne se sépare dans ces conditions aucune base volatile. Tandis qu'on a



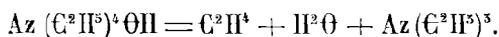
$\text{AzR}^4\text{I}$  ou  $\text{AzR}^5$ . IR reste intact. On peut néanmoins séparer l'iode avec la plus grande facilité au moyen de composés argentiques. Le nitrate, le sulfate, l'oxyde d'argent se comportent avec le composé  $\text{AzR}^4\text{I}$  exactement comme avec l'iodure de potassium. On a



La dissolution de l'iodure  $\text{AzR}^4$  mise en digestion avec de l'oxyde d'argent fraîchement précipité acquiert de suite une réaction alcaline très énergique, en même temps qu'il se sépare de l'iodure d'argent. On a

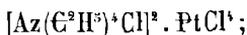


La base  $\text{AzR}^4 \cdot \text{OH}$ , ou hydrate de tétréthylammonium, est remarquable par sa grande solubilité dans l'eau et par ses analogies frappantes avec l'hydrate de potasse  $\text{KHO}$ . Comme lui, elle précipite les sels métalliques : sels barytiques, strontianiques, calciques, magnésiques, zinciques, ferreux, ferriques, etc. ; elle saponifie les graisses neutres ; sa saveur et son toucher sont caustiques. Une solution alcaline d'iodure de potassium donne avec une solution concentrée d'hydrate d'oxyde de tétréthylammonium un dépôt cristallisé d'iodure de tétréthylammonium, tandis qu'il se forme de la potasse caustique. L'hydrate d'oxyde d'ammonium composé attire l'acide carbonique. L'électrolyse et l'amalgame de potassium sont sans action. La chaleur le dédouble en éthylène, eau et triéthylamine :

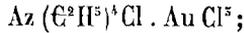


Comme il est facile d'obtenir l'hydrate d'oxyde d'ammonium tétréthylé à l'état de pureté, en prenant comme points de départ des mélanges de bases éthylées de divers ordres, cette réaction fournit un excellent moyen de préparation pour la triéthylamine pure.

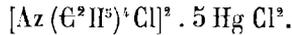
Les sels d'oxyde de tétréthylammonium, nitrate, phosphate, sulfate, carbonate, chlorhydrate, bromhydrate, iodhydrate, cristallisent ; mais ils sont très solubles et même déliquescents, à l'exception du carbonate. L'iodhydrate ou iodure de tétréthylammonium se scinde par la distillation en ses constituants, iodure d'éthyle et triéthylamine ; le chlorure forme des composés doubles : avec le perchlorure de platine,



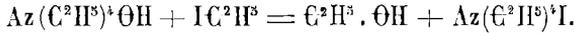
avec le chlorure d'or



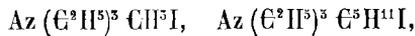
avec le bichlorure de mercure



L'oxyde hydraté de tétréthylammonium réagit sur l'iodure d'éthyle en donnant



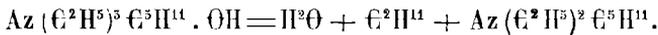
Ce que nous venons de dire de l'iodure d'éthyle s'applique aux iodures de méthyle et d'amyle, qui s'unissent comme lui à la triéthylamine, en donnant des iodures d'ammoniums tétrasubstitués mixtes,



en général

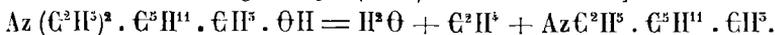
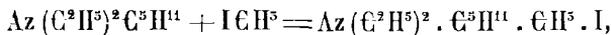


Il est à remarquer que l'oxyde hydraté de triéthylammonium préparé avec l'iodure d'amyle et la triéthylamine se décompose par la chaleur en eau, éthylène et diéthylamine :

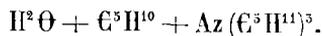


C'est donc l'un des groupes  $\text{C}^2\text{H}^5$  qui sort et non le groupe  $\text{C}^5\text{H}^1$ ; de là un moyen de préparer des amines trisubstituées mixtes. La base mixte  $\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{C}^5\text{H}^1$ , traitée à son tour par l'iodure d'amyle, donne  $\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)^3(\text{C}^5\text{H}^1)^2\text{I}$  quel oxyde d'argent change en  $\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)^2(\text{C}^5\text{H}^1)^2 \cdot \text{OH}$ ; enfin, cet hydrate d'oxyde d'ammonium chauffé à son tour se résout en eau, éthylène et éthylidiamine  $\text{AzC}^2\text{H}^5(\text{C}^5\text{H}^1)^2$ .

De même on aura :



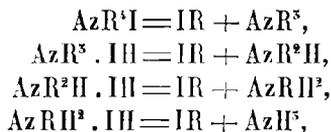
Dans toutes ces décompositions, c'est le groupe  $\text{C}^2\text{H}^5$  qui s'élimine de préférence. Si l'ammonium n'en contient pas, on voit apparaître d'autres carbures éthyléniques; ainsi  $\text{Az}(\text{C}^5\text{H}^1)^4$  donne



Le mode de décomposition des iodures d'ammonium tétrasubstitués sous l'influence de la chaleur est analogue, du reste, à celui des chlor-

hydrates ou des iodhydrates des amines trisubstituées, bisubstituées ou monosubstituées.

En posant  $R = C^2H^5$ , on a les quatre réactions :



grâce auxquelles on peut parcourir en sens inverse la route suivie pour transformer l'ammoniaque en iodure d'ammonium tétrasubstitué. Cependant les décompositions ne sont pas aussi nettes que l'indiquent les équations précédentes, une portion de  $IC^2H^5$  ou de  $ClC^2H^5$  pouvant se scinder en hydracide et en éthylène.

L'action des bromures ou des chlorures de résidus diatomiques sur les amines trisubstituées est également intéressante.

Prenons comme exemple le bromure d'éthylène  $C^2H^4Br^2$  et mettons-le en présence de la triméthylamine. A  $50^\circ$  environ et en solution alcoolique, les deux corps s'unissent ; le terme principal de la réaction est un composé de *une* molécule d'amine trisubstituée et de *une* molécule de bibromure :



Les réactions suivantes fixent la constitution du nouveau corps :

1° Sous l'influence du nitrate d'argent on ne précipite à l'état de bromure d'argent que la moitié du brome, dont l'autre fraction reste associée à la molécule de nitrate formé.

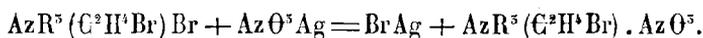
2° La solution de ce nitrate, additionnée d'acide chlorhydrique et filtrée pour éliminer le chlorure d'argent provenant de l'excès de sel d'argent employé, donne avec le bichlorure de platine,  $PtCl^4$ , un sel double, de formule



Ainsi, le bibromure d'éthylène fonctionne vis-à-vis de la triméthylamine comme monobromure du résidu monovalent  $C^2H^4Br$  ; le sel obtenu est un bromure d'ammonium tétrasubstitué

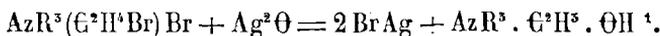


donnant avec le nitrate d'argent

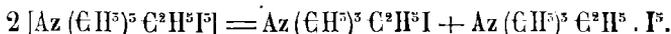


L'oxyde d'argent humide enlève la totalité du brome, le groupe  $C^2H^4Br$  perdant  $BrH$ . L'hydrate d'oxyde d'ammonium substitué contient alors, outre les trois groupes  $R$ , un groupe vinyle  $C^2H^5$ , qui, bien que

trivalent, fonctionne ici comme résidu monovalent :



Par l'action de l'iode en solution alcoolique chaude sur les iodures des ammoniums tétrasubstitués on forme des periodures qui cristallisent. Ces corps ont une couleur bleu violacé plus ou moins rapprochée de celle de l'iode : avec l'iode de triméthyléthylammonium on forme ainsi un triiodure, que l'eau décompose en monoiodure et en pentaiodure :

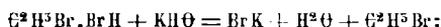


L'iodeure de triméthylamylammonium donne dans les mêmes conditions des cristaux dichroïques de triiodure. On connaît également le triiodure de triéthylméthylammonium <sup>2</sup>.

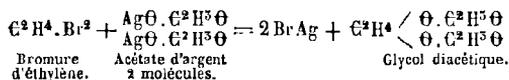
*Propriétés physiques des principales amines trisubstituées.* — Par leurs caractères physiques les amines trisubstituées se rapprochent des amines bi et monosubstituées. Généralement leurs points d'ébullition sont plus élevés et leur solubilité dans l'eau est moins grande. Elles ont également une odeur rappelant l'ammoniaque. Les données que l'on possède jusqu'à présent ne sont pas encore assez nombreuses pour qu'il soit utile d'en dresser un tableau comparé. Nous nous contenterons d'un exemple donnant la marche de la volatilité pour les trois éthylamines

1. A l'occasion de ces réactions intéressantes, M. Hofmann remarque avec raison, comme nous l'avons déjà dit ailleurs, que nos formules rationnelles ne sont après tout que l'expression de réactions spéciales. Le bromure d'éthylène se comporte :

1° Comme un bromhydrate de  $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}$ , vis-à-vis des hydrates alcalins

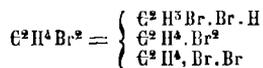


2° Comme bibromure d'éthylène  $\text{C}^2\text{H}^4 \cdot \text{Br}^2$ , vis-à-vis de l'acétate d'argent



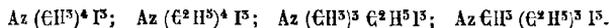
3° Enfin avec les amines trisubstituées,  $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$  se comporte comme le monobromure de  $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}$ .

On peut donc à volonté écrire :



En d'autres termes, ces formules n'indiquent la constitution que par rapport à certaines conditions spéciales.

2. Mueller, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVIII, p. 1. Lorsqu'on fait réagir le mercure métallique sur le triiodure de tétréthylammonium ou de tétraméthylammonium, on obtient des composés de la forme  $\text{AzR}^4\text{I} \cdot \text{HgI}^2$ . — M. Wetzling a obtenu les triiodures suivants :



Ces corps sont comparables à  $\text{KI}^3$ .

et les trois méthylamines :

	Monosubstituée.	Bisubstituée.	Trisubstituée.
Méthylamines. . .	Gaz liquéfiable au-dessous de zéro.	+ 8°	+ 9°
Éthylamine. . .	+ 18°	+ 57°	+ 89°

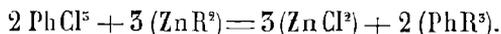
### Phosphines.

L'hydrogène phosphoré  $\text{PH}^3$  se rapproche de l'ammoniaque par ses caractères chimiques; il s'unit comme elle aux hydracides; ces combinaisons sont, il est vrai, moins stables et quelques-unes n'existent que sous l'influence de fortes pressions: tel est le chlorhydrate  $\text{PH}^3 \cdot \text{ClH}$ , qui cristallise dans le tube Cailletet, comme l'a montré M. Ogier. L'analogie se poursuit encore dans les dérivés par substitution. On est maître de remplacer dans le type  $\text{PH}^3$ , comme dans le type  $\text{AzH}^3$ , 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène par des résidus monovalents de carbures; les composés résultant de ces modifications portent le nom de *Phosphines*.

La classification des phosphines est parallèle à celle des amines. Jusqu'à présent on ne connaît que les dérivés qui correspondent aux monamines forméniques mono, bi ou trisubstituées et aux ammoniums tétrasubstitués. Quelques phosphines furent obtenues par M. P. Thénard dès 1846; mais leur véritable constitution ne pouvait être établie à une époque où les découvertes de M. Wurtz et de M. A. W. Hofmann n'avaient pas encore ouvert les esprits sur l'existence des ammoniaques composées. L'étude des phosphines fut reprise plus tard par MM. Cahours et Hofmann.

Contrairement à ce qui arrive avec l'ammoniaque, les caractères basiques, la tendance de combinaison avec les acides, vont en s'accroissant à mesure que la substitution est plus avancée.

La synthèse des phosphines s'effectue par la même méthode que celle des amines. Les expériences de M. P. Thénard, qui fit réagir les éthers chlorhydriques sur l'hydrogène phosphoré, en sont la preuve; mais on n'arrive pas à des résultats très nets par cette voie. Il est préférable de suivre le procédé de MM. Cahours et Hofmann, fondé sur l'action qu'exerce le trichlorure de phosphore sur les composés zinciforméniques. On a

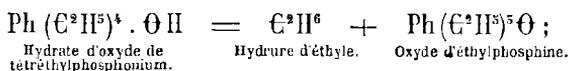


La réaction est violente et ne réussit que si l'on observe certaines précautions. On opère dans une atmosphère d'acide carbonique; le zinc-méthyle  $\text{Zn}(\text{CH}^3)^2$  ou le zinc-éthyle  $\text{Zn}(\text{C}^2\text{H}^3)^2$  sont étendus d'éther anhydre. On ajoute petit à petit le trichlorure de phosphore à cette so-

lution, en ayant soin de bien refroidir par des affusions d'eau froide et par de la glace. A la fin de l'expérience, il reste deux couches : l'une, légère, est un mélange d'éther et de trichlorure de phosphore ; l'autre, pesante, qui se solidifie par refroidissement, est une combinaison de phosphines triméthylée ou triéthylée avec le chlorure de zinc. La couche légère est décantée ; puis on ajoute de l'eau au sel double et on décompose la liqueur dans une cornue remplie d'hydrogène, en y faisant couler lentement une lessive concentrée de potasse caustique et en distillant au bain de sable, pendant que l'on fait passer dans l'appareil un courant lent et continu d'hydrogène. La phosphine passe, entraînée par la vapeur d'eau, et surnage l'eau condensée sous la forme d'une couche huileuse, si l'on a préparé l'éthylphosphine ; la triméthylphosphine se réunit, au contraire, au fond et constitue un liquide mobile plus dense que l'eau. Les corps ainsi obtenus sont volatils, avec une odeur forte et pénétrante ; leur réaction n'est pas alcaline ; néanmoins ils s'unissent aux acides avec dégagement de chaleur et formation de sels cristallisés : acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, sulfurique, azotique. Les chlorhydrates forment des sels doubles avec le perchlorure de platine.

Les phosphines s'unissent aux iodures alcooliques en donnant des cristaux du type  $\text{PhR}^5\text{I}$ , que l'oxyde d'argent transforme en hydrates d'oxydes du type  $\text{PhR}^5(\text{OH})$ . Ces derniers corps sont extrêmement avides d'eau et s'unissent directement à l'acide carbonique ; sous l'influence de la chaleur ils se décomposent autrement que les hydrates d'oxydes d'ammoniums tétrasubstitués. Ainsi, si l'on chauffe une solution d'hydrate de phosphonium tétrasubstitué, il arrive un point de concentration où il se dégage avec effervescence un carbure saturé non absorbable par le brome :

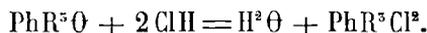
L'hydrate de tétréthylphosphonium donne de l'hydrure d'éthyle :



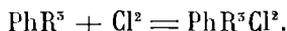
de même,



L'oxyde de phosphine  $\text{PhR}^5\text{O}$  ainsi obtenu est transformé immédiatement à froid par les hydracides en composés du type  $\text{PhR}^5\text{Cl}^2$ ,  $\text{PhR}^5\text{Br}^2$ ,  $\text{PhR}^5\text{I}^2$ , d'après l'équation



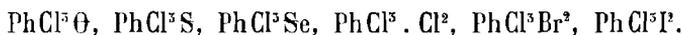
Ces derniers composés se produisent aussi directement :



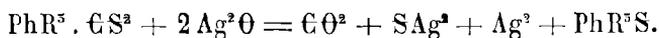
Les phosphines s'unissent également à l'oxygène et aux éléments congénères, soufre, sélénium, pour donner :



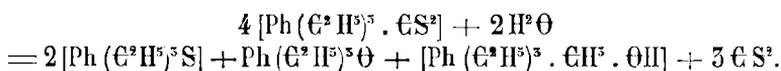
De tout cela il résulte que la phosphine  $\text{PhR}^3$  conserve et possède les aptitudes chimiques du produit initial ou générateur  $\text{PhCl}^3$ , avec lequel on forme directement :



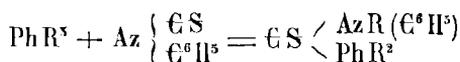
En mettant les phosphines en contact avec le sulfure de carbone, on voit se produire aussitôt des composés cristallisés, rouges, représentés par la formule  $\text{PhR}^3 \cdot \text{CS}^2$ , que l'oxyde d'argent convertit en sulfure de phosphine avec dégagement d'acide carbonique :



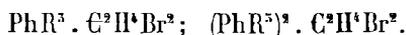
L'eau décompose le sulfocarbonate d'éthylphosphine d'une façon assez compliquée :



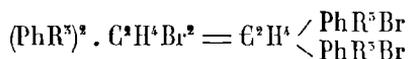
Les sulfocyanates de phényle et d'allyle,  $\text{CAzS} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$ ,  $\text{CAzS} \cdot \text{C}^3\text{H}^5$ , réagissent énergiquement sur les phosphines en donnant des composés que l'on peut envisager comme de l'urée ou carbamide  $\text{C}\Theta(\text{AzH}^2)^2$ , dans laquelle  $\Theta$  serait remplacé par S, l'hydrogène par les résidus forméniques, benziniques et allyliques des substances réagissantes et la moitié de l'azote par du phosphore :



La triéthylphosphine s'unit en deux proportions au bromure d'éthylène :

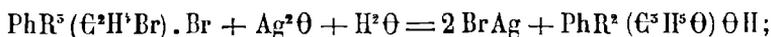


Le premier composé, que l'on obtient avec un excès de bromure d'éthylène, peut être envisagé comme un bromure du type  $\text{PhR}^3\text{Br}$ ,  $\text{PhR}^3(\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}) \cdot \text{Br}$ ; le second correspond aux diammoniums

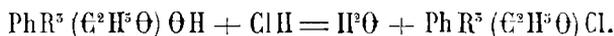


De chacun de ces deux genres de composés dérivent de nombreux produits se groupant en deux séries :

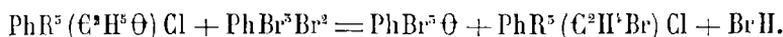
$\text{PhR}^3(\text{C}^2\text{H}^4\text{Br})\text{Br}$  traité par l'oxyde d'argent humide fournit la réaction



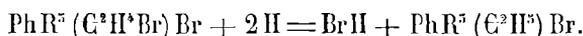
l'hydrate d'oxyde ainsi formé est converti en iodure par l'acide iodhydrique, en chlorure par l'acide chlorhydrique :



Le perbromure de phosphore mis en présence du chlorure  $\text{PhR}^5 (\text{C}^2\text{H}^5\text{O}) \text{Cl}$  provoque la substitution de  $\text{Br}^2$  à  $\text{O}$  ; on a



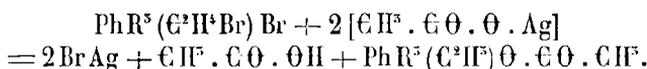
L'hydrogène naissant en solution acide convertit le composé  $\text{PhR}^5 (\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}) \text{Br}$  en acide bromhydrique et bromure de phosphonium tétrasubstitué :



La chaleur décompose  $\text{PhR}^5 (\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}) \text{Br}$  avec dégagement d'acide bromhydrique :



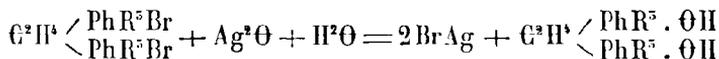
La formation d'une phosphine à carbone incomplet (vinyle) par départ pur et simple d'acide bromhydrique enlevé au groupe  $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$  s'observe aussi lorsque l'on traite le bromure par l'acétate d'argent :



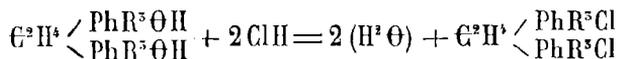
Acétate de phosphine.

Il est à remarquer que les caractères du bromure  $\text{PhR}^5 (\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}) \text{Br}$ , obtenu avec le bromure d'éthylène,  $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br} \cdot \text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$ , sont ceux que l'on aurait pu attendre d'un composé résultant de l'union de  $\text{PhR}^5$  avec le bromure d'éthyle bromé  $\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$  ; l'action de ce dernier corps sur la phosphine est plus lente, mais le résultat final est le même.

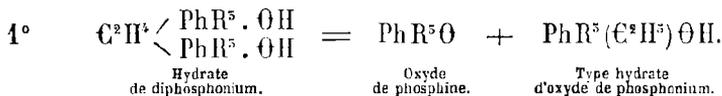
Le composé diatomique  $2 (\text{PhR}^5) \cdot \text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2 = \text{C}^2\text{H}^4 \left\langle \begin{array}{l} \text{PhR}^5\text{Br} \\ \text{PhR}^5\text{Br} \end{array} \right\rangle$ , ou dibromure d'éthylène phosphonium triéthylé, se forme par combinaison directe en mélangeant les deux corps dans des proportions convenables, ou encore par l'action de la phosphine sur le premier bromure  $\text{PhR}^5 \cdot \text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$ . Avec l'oxyde d'argent humide et le dibromure d'éthylène phosphonium triéthylé, on a



La base résultante ou hydrate de diphosphonium offre, à peu d'exceptions près, les réactions d'une solution de potasse caustique ; elle forme directement des sels en s'unissant aux hydracides et aux oxacides :



L'hydrate de diphosphonium commence à se décomposer à 160°; si l'on élève graduellement la température à 250°, la masse distille sous la forme de produits liquides et gazeux; une partie subit les transformations suivantes :



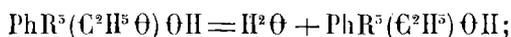
2° L'hydrate d'oxyde de phosphonium se décompose à son tour en hydrure d'éthyle et en oxyde de phosphine :



3° Une autre portion de l'hydrate de diphosphonium se scinde d'après l'équation



4°  $\text{PhR}^5(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})\text{OH}$  se dédouble à haute température :

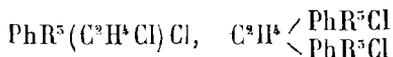


5° Enfin, on a

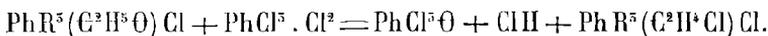
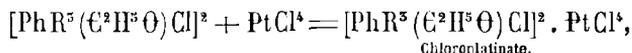
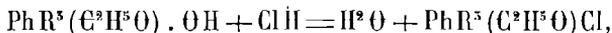
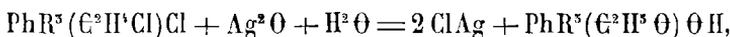


Ces équations rendent compte du mode assez complexe de décomposition de l'hydrate de diphosphonium.

Le bichlorure d'éthylène se comporte avec les phosphines comme le bibromure et donne



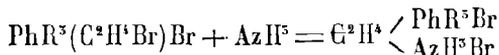
corps avec lesquels on peut réaliser les actions formulées par les équations suivantes, qui sont parallèles aux précédentes :



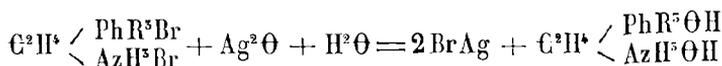
L'ammoniaque s'unit au composé



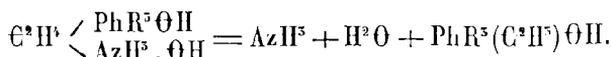
on a



Le bromure précédent est converti en hydrate d'oxyde par l'oxyde d'argent humide :

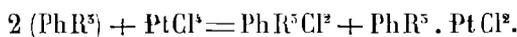


L'hydrate d'oxyde précédent se décompose par la chaleur d'après l'équation

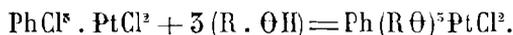


La méthylamine, l'éthylamine, la diéthylamine et la triméthylamine se comportent comme l'ammoniaque. Le triéthylamine et le bromure de brométhylphosphonium fournissent des résultats analogues.

MM. Cahours et Gal ont obtenu des combinaisons spéciales de phosphines avec le sous-chlorure de platine, par l'action du perchlorure sur ces bases :

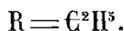
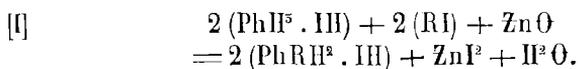


En combinant le trichlorure de phosphore au sous-chlorure de platine on forme un composé  $\text{PhCl}^5 \cdot \text{PtCl}^2$ , qui se décompose au contact de l'alcool absolu en un corps correspondant à  $\text{PhR}^5 \cdot \text{PtCl}^2$  :

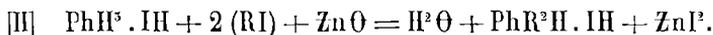


Les phosphines dont il a été question jusqu'à présent dérivent de  $\text{PhH}^5$  par substitution de trois résidus de carbures aux trois atomes d'hydrogène. Les méthodes suivantes conduisent à la synthèse de dérivés mono et bisubstitués<sup>1</sup>.

Un mélange de 1 partie d'oxyde de zinc, de 4 parties d'iodhydrate d'hydrogène phosphoré et de 4 parties d'iodure d'éthyle est chauffé en vase clos, à une température qui ne dépasse pas 150°. La réaction principale est représentée par l'équation



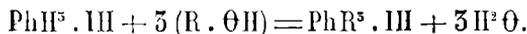
Une réaction secondaire moins importante donne



Il est remarquable que dans ces conditions il ne se forme pas de phosphine trisubstituée, tandis qu'avec l'iodhydrate d'hydrogène phos-

1. Hofmann, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IV, p. 430, 605.

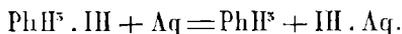
phoré et l'alcool on n'obtient que ce dernier et ses dérivés .



La séparation des deux bases  $\text{PhRH}^2$  et  $\text{PhR}^2\text{H}$  est très facile; elle est fondée sur ce fait que les sels des phosphines monosubstituées se dédoublent complètement par l'eau en acide et en phosphine



de même que l'on a



Les sels des phosphines bisubstituées résistent au contraire à l'action d'un excès d'eau, même bouillante, mais se décomposent par les alcalis,

Le produit des réactions [I] et [II] est traité par l'eau bouillie et froide, dans une atmosphère d'hydrogène, tant qu'il se sépare de la monoéthylphosphine; on remplace ensuite l'eau par de la soude caustique.

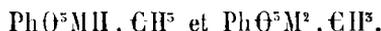
La phosphine monoéthylée constitue un liquide incolore, réfringent, insoluble dans l'eau et moins dense que l'eau; elle bout vers  $25^\circ$ ; elle est neutre, s'unit aux hydracides concentrés. Le chlorhydrate s'unit au bichlorure de platine et fournit un chloroplatinate bien cristallisé.

La diéthylphosphine offre les mêmes caractères; elle bout à  $85^\circ$ ; son odeur est forte et pénétrante, mais distincte de celle du dérivé monoéthylé et rappelle plutôt celle de la triéthylphosphine; elle absorbe l'oxygène avec énergie et élévation de température, s'unit directement au soufre et au sulfure de carbone pour former des composés liquides; elle se combine facilement à tous les acides et donne des sels peu aisément cristallisables. Ces sels résistent à l'action de l'eau. On voit ainsi que le pouvoir basique des phosphines croît avec le degré de substitution.

Par des méthodes tout à fait analogues, M. Hofmann a préparé les phosphines monométhylée et diméthylée. On a en vain cherché à produire une aniline phosphorée (phénylphosphine,  $\text{PhH}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^5$ ), tandis que la synthèse de la monobenzylphosphine et de la dibenzylphosphine est facile à réaliser, par l'action du chlorure de benzyle sur l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, en présence de l'oxyde de zinc.

Sous l'influence des oxydants, acide nitrique fumant, la monométhylphosphine fixe 3 atomes d'oxygène et se change en un acide cristallisable très stable,  $\text{PhO}^3\text{H}^2 \cdot \text{CH}^3$ , acide méthylphosphinique.

Cet acide est bibasique et forme deux classes de sels :



L'acide monométhylphosphinique a la même composition que l'acide phosphoreux méthylé ( $\text{Ph}(\Theta\text{H})^2(\text{O} \cdot \text{CH}^3)$ ); mais, tandis que ce dernier

est incristallisable et se décompose facilement sous l'influence de la chaleur en acide phosphoreux et en alcool méthylique, le premier cristallise et peut être distillé.

Le chlorhydrate de diméthylphosphine oxydé par l'acide nitrique fumant donne un acide de formule  $\text{Ph}\Theta^2\text{H}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ , acide diméthylphosphinique; cet acide est monobasique, ses sels sont  $\text{Ph}\Theta^2\text{M}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ .

Les mêmes phénomènes se produisent dans la série éthylique, dans laquelle on connaît les acides :

Éthylphosphonique, bibasique  $\text{Ph}\Theta^2\text{H}^2(\text{C}^2\text{H}^5)$ , donnant les sels  $\text{Ph}\Theta^2\text{MH}(\text{C}^2\text{H}^5)$  et  $\text{Ph}\Theta^2\text{M}^2(\text{C}^2\text{H}^5)$ ;

Diéthylphosphinique, monobasique  $\text{Ph}\Theta^2\text{H}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ , dont les sels sont  $\text{Ph}\Theta^2\text{M}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ .

Ces divers acides phosphiniques sont comparables à de l'acide phosphorique dont les groupes  $\Theta\text{H}$  seraient remplacés par des résidus forméniques :

$\text{PhH}^3$	fixe $\Theta^4$	et donne	$\text{Ph}\Theta(\Theta\text{H})^3$ ,	acide phosphorique;
$\text{PhR H}^2$	» $\Theta^3$	»	$\text{Ph}\Theta(\Theta\text{H})^2\text{R}$ ,	acide monophosphinique;
$\text{PhR}^2\text{H}$	» $\Theta^2$	»	$\text{Ph}\Theta(\Theta\text{H})\text{R}^2$ ,	acide diphosphinique;
$\text{PhR}^3$	» $\Theta$	»	$\text{Ph}\Theta\text{R}^3$ ,	oxyde de phosphine neutre.

On trouvera une série analogue dans l'histoire des arsines ou dérivés de l'hydrogène arsénié.

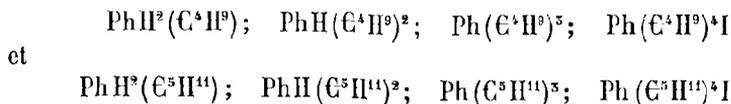
Les méthodes de M. Hofmann s'appliquent non seulement à la préparation des phosphines mono et diméthylées, mono et diéthylées, mono et dibenzylées, mais encore à celle des dérivés propyliques, butyliques, amyliques, etc. Aussi la synthèse de ces phosphines mono et bisubstituées est-elle devenue une opération aussi aisée que celle des amines.

On chauffe à  $100^\circ$ , en vase clos, un mélange de 2 molécules d'iodure alcoolique, 2 molécules d'iodhydrate d'hydrogène phosphoré et 1 molécule d'oxyde de zinc, pendant 5 à 6 heures. Avec l'iodure d'amylole il est nécessaire de chauffer vers  $150^\circ$ . Dans tous les cas l'eau provoque la décomposition des sels monosubstitués, ce qui permet la séparation facile des deux ordres de composés. Par suite de la grande oxydabilité de ces bases, il est nécessaire de distiller dans une atmosphère d'hydrogène ou d'acide carbonique.

Par l'action de l'iodure de propyle sur l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, en présence de l'oxyde de zinc, on forme la mono et la dipropylphosphine. Cette dernière, chauffée à  $120^\circ$  avec de l'iodure de propyle, fournit la tripropylphosphine, qui, mise en digestion pendant quelques heures avec de l'iodure propylique, donne l'iodure de tétrapropylphosphonium



On obtient de même



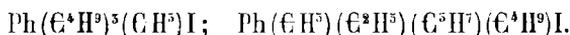
Les phosphines mixtes se préparent par l'action des iodures alcooliques sur les monophosphines. Ainsi



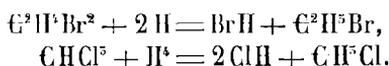
de même



Enfin avec une phosphine trisubstituée, mixte ou non, et un iodure à radical alcoolique distinct de ceux de la phosphine on forme des iodures de phosphoniums tétrasubstitués mixtes, tels que



On n'a pas réussi à obtenir par cette méthode des polyphosphines, en employant les bromures ou les chlorures polyatomiques. La raison en est que l'acide iodhydrique ramène ces bromures ou chlorures à l'état de bromures ou de chlorures forméniques, qui agissent ensuite comme tels sur l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré :



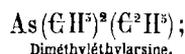
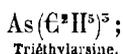
Les composés propyloxy, butyloxy, amyloxy donnent également des acides phosphiniques et des oxydes.

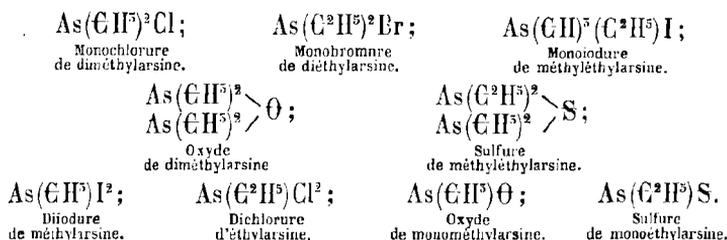
#### Arsines.

L'arsenic joue tantôt le rôle d'élément trivalent, comme dans l'acide arsénieux  $\text{As}^2\text{O}^3$ , l'hydrogène arsénié  $\text{AzH}^3$ , le chlorure, le bromure, l'iodure d'arsenic  $\text{AsCl}^3$ ,  $\text{AsBr}^3$ ,  $\text{AsI}^3$ ; tantôt au contraire il est pentavalent, comme dans l'acide arsénique.

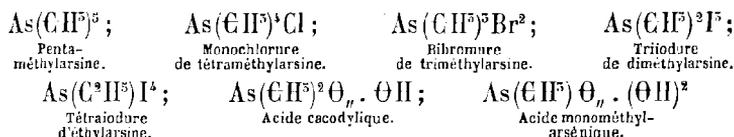
Les combinaisons de l'arsenic avec les résidus organiques rentrent dans ces deux catégories. En représentant par R une unité chimique quelconque, telle que  $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}$ , Cl, Br, I, Cy,  $\text{OH}$ , etc., nous pouvons leur donner l'une ou l'autre des deux formules  $\text{AsR}^3$ ,  $\text{AsR}^5$ .

#### Exemples du type $\text{AsR}^5$ .





*Exemples du type  $\text{AsR}^5$ .*



On passe généralement par addition directe des produits du type  $\text{AsR}^5$  à ceux du type  $\text{AsR}^3$ .

Il existe en outre des composés de la forme  $\text{AsR}^2$  se comportant comme des corps incomplets et susceptibles de fixer du chlore ou du brome pour donner des termes  $\text{AsR}^5$  ou  $\text{AsR}^3$ .

Un certain nombre de dérivés arséno-organiques se préparent en prenant le cacodyle comme point de départ. — D'autres se forment par l'action des iodures forméniques  $\text{IC}^n\text{H}^{2n-1}$  sur l'arsenic ou sur les arséniures de potassium, de sodium, de zinc ou de cadmium.

Nous résumons dans ce qui suit les principales conditions de formation et les réactions les plus importantes des arsines.

En 1760, Cadet distillant un mélange d'acétate de potasse et d'acide arsénieux obtint un liquide huileux, fumant au contact de l'air et spontanément inflammable, doué d'une odeur d'ail repoussante. Sans pouvoir, à cette époque, en déterminer la véritable nature, les chimistes lui donnèrent le nom de liqueur fumante arsénicale de Cadet. En 1804, Thénard fit quelques expériences sur ce produit, sans en démêler la composition; il l'envisagea comme composé d'huile, d'acide acétique et d'arsenic dans un état voisin de l'état métallique. Berzelius pensait que ce corps représente une combinaison d'acide arsénieux et d'acide acétique anhydre, ou d'acétone, d'acide acétique et d'hydrogène arséniqué. Le sujet fut abandonné jusqu'en 1837, époque à laquelle Bunsen en reprit l'étude. L'habile savant sut préparer avec la liqueur de Cadet une série de corps caractérisés par la présence du groupe  $\text{AsC}^2\text{H}^6$ , qu'il envisagea comme un radical particulier, en lui donnant le nom de *cacodyle*, pour rappeler son odeur repoussante.

En s'oxydant lentement au contact de l'air humide, le cacodyle fournit un oxyde  $[\text{AsC}^2\text{H}^6]^2\text{O}$  et un acide, l'acide cacodylique  $\text{AsC}^2\text{H}^6 \cdot \text{O}^2\text{H}$ .

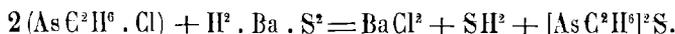
L'oxyde de cacodyle se change en chlorure sous l'influence de l'acide chlorhydrique gazeux :



Le chlorure mis en contact avec le zinc est ramené à l'état de cacodyle libre :



Ce même chlorure, distillé avec une solution de sulfhydrate de sulfure de baryum, se change en sulfure de cacodyle :



Avec l'acide iodhydrique et l'oxyde de cacodyle, on forme l'iodure  $\text{AsC}^2\text{H}^6 \cdot \text{I}$ ; l'acide cyanhydrique convertit l'oxyde en cyanure :



L'oxyde de cacodyle s'unit aux acides et à certains sels, tels que le bichlorure de mercure.

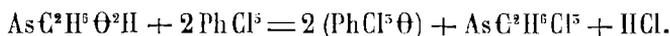
En résumé, si nous représentons le groupe  $\text{AsC}^2\text{H}^6$  par Kd, les principaux termes obtenus par M. Bunsen, termes qui répondent bien à l'idée d'un radical composé, susceptible de fonctionner à la manière d'un métal, sont :

Cacodyle libre . . . . .	Kd <sup>2</sup>
Oxyde de cacodyle . . . . .	Kd <sup>2</sup> Θ
Bioxyde » . . . . .	Kd <sup>2</sup> Θ <sup>2</sup>
Sulfure » . . . . .	Kd <sup>2</sup> S
Bisulfure » . . . . .	Kd <sup>2</sup> S <sup>2</sup>
Chlorure » . . . . .	KdCl
Bromure » . . . . .	KdBr
Iodure » . . . . .	KdI
Cyanure » . . . . .	KdCy
Acide cacodylique . . . . .	KdΘ <sup>2</sup> H
Cacodylates . . . . .	KdΘ <sup>2</sup> M
Chlorhydrate d'acide cacodylique . . . . .	KdΘ <sup>2</sup> H.ClH
Acide sulfocacodylique . . . . .	KdS <sup>2</sup> H
Chloromercurate . . . . .	Kd <sup>2</sup> Θ.2 (HgCl <sup>2</sup> )

A la suite des découvertes de MM. Wurtz et Hofmann sur les bases ammoniacales, l'analogie déjà reconnue entre l'arsenic et l'azote conduisit à faire envisager sous un autre point de vue les produits de la liqueur de Cadet ou alcarsine.

M. Bayer<sup>1</sup> montre :

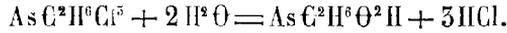
1° Que l'acide cacodylique traité par le perchlore de phosphore réagit d'après l'équation



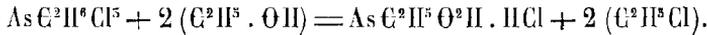
1. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVII, p. 265.

2° Que le chlorure de cacodyle  $\text{AsC}^2\text{H}^6\text{Cl}$  peut fixer  $\text{Cl}^2$ , en donnant directement le trichlorure  $\text{AsC}^2\text{H}^6\text{Cl}^3$ .

3° Que le trichlorure de cacodyle mis en présence de l'eau reproduit l'acide cacodylique :

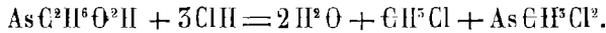


4° Avec l'alcool absolu on obtient le chlorhydrate d'acide cacodylique :



5° Sous l'influence de la chaleur le trichlorure se décompose en chlorure de méthyle et en un composé nouveau  $\text{AsC}^1\text{H}^5\text{Cl}^2$ .

6° La même combinaison s'obtient lorsqu'on traite l'acide cacodylique par un excès de gaz chlorhydrique et que l'on distille ensuite :



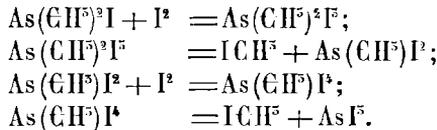
7° Le bichlorure d'arsenmonométhyle,  $\text{AsC}^1\text{H}^5\text{Cl}^2$ , fixe encore directement 2 atomes de chlore et se change en tétrachlorure,  $\text{AsC}^1\text{H}^5 \cdot \text{Cl}^4$ , corps très instable et qui se scinde en chlorure d'arsenic et en chlorure de méthyle dès que la température s'élève un peu :



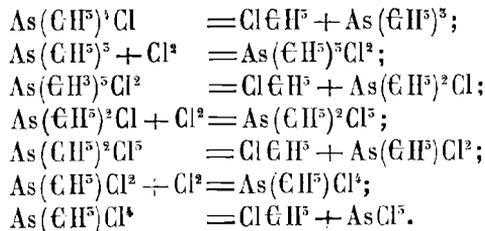
8° Le chlorure de cacodyle s'unit au brome en formant le chlorodibromure,  $\text{AsC}^2\text{H}^6\text{ClBr}^2$ , que la chaleur dédouble en bromure de méthyle et en chlorobromure d'arsenmonométhyle :



On a de même :



En partant des termes les plus méthylés, tels que  $\text{As}(\text{C}^1\text{H}^5)^4\text{Cl}$ , on peut descendre l'échelle de substitution par des additions successives de chlore et des soustractions de chlorure de méthyle :



Les iodures  $\text{As}(\text{C}\text{H}^5)^2\text{I}$  et  $\text{As}(\text{C}\text{H}^5)\text{I}^2$  perdent leur iode en présence de l'oxyde d'argent humide et donnent les acides cacodylique et arsenmonométhylrique :



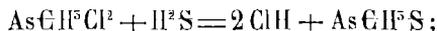
Toutes ces réactions jetèrent un nouveau jour sur la nature du cacodyle et de ses dérivés. Il devint évident qu'il contient deux groupes de méthyle  $\text{C}\text{H}^5$ , que l'on peut éliminer successivement sous forme de chlorure et de bromure de méthyle; nous devons donc donner au cacodyle la formule  $\text{As}(\text{C}\text{H}^5)^2$ . L'existence d'un trichlorure fixe sa capacité de saturation; il est trivalent et correspond à l'arsenic quintivalent. En perdant  $\text{C}\text{H}^5\text{Cl}$ ,  $\text{As}(\text{C}\text{H}^5)^2\text{Cl}^3$  devient  $\text{As}(\text{C}\text{H}^5)\text{Cl}^2$  bivalent; et lorsqu'on ajoute de nouveau  $\text{Cl}^3$  pour former  $\text{As}(\text{C}\text{H}^5)\text{Cl}^4$ , on a finalement remplacé  $\text{C}\text{H}^5$  par  $\text{Cl}$  dans le trichlorure de cacodyle.

On arrive ainsi, par des éliminations répétées de  $\text{C}\text{H}^5$  et par des additions de  $\text{Cl}$ , au trichlorure  $\text{AsCl}^3$ , qui semble avoir perdu la faculté de fixer  $\text{Cl}^3$  que possèdent les termes méthylés intermédiaires.

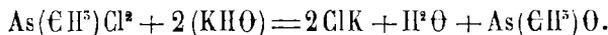
Le chlorure de cacodyle, l'oxyde de cacodyle et la plupart des termes étudiés par Bunsen répondent au type  $\text{AsR}^5$  de l'acide arsénieux et du chlorure d'arsenic; leur existence à l'état isolé s'explique par la tendance que possède l'arsenic à fonctionner tantôt comme élément trivalent et tantôt comme élément quintivalent.

Le dichlorure d'arsenmonométhyle  $\text{As}(\text{C}\text{H}^5)\text{Cl}^2$  appartient aussi au type  $\text{AsR}^5$ ; il est divalent. On en dérive :

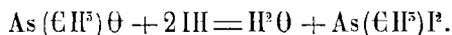
1° Par l'hydrogène sulfuré, le sulfure  $\text{As}(\text{C}\text{H}^5)\text{S}$  :



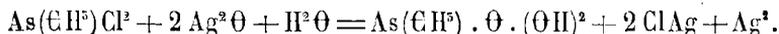
2° Avec la potasse hydratée on a



3° L'oxyde  $\text{As}(\text{C}\text{H}^5)\text{O}$  réagit sur l'acide iodhydrique, en donnant l'iodure :



4° L'oxyde d'argent humide convertit le dichlorure en un acide bibasique monométhylé correspondant à l'acide cacodylique et appartenant comme lui au type  $\text{AsR}^5$  1 :



M. Landolt 2 a obtenu des combinaisons éthylées de l'arsenic par

1. En effet,  $\text{As}(\text{C}\text{H}^5)\text{O}^5\text{H}^2$  peut s'écrire  $\text{As}_v(\text{C}\text{H}^5)_2\text{O}_v \cdot (\text{O}\text{H})^2$ ;

De même que  $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^6)\text{O}^2\text{H}$  »  $\text{As}_v(\text{C}\text{H}^5)^2\text{O}_v(\text{O}\text{H})$ .

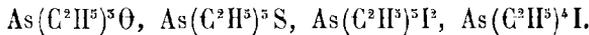
2. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXIX, p. 301.

l'action de l'iodure d'éthyle sur l'arséniure de sodium préparé en combinant directement parties égales des deux métaux.

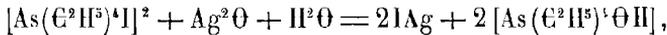
L'arséniure alcalin broyé est mélangé à du sable siliceux, puis additionné d'iodure d'éthyle. Après réaction, on distille dans une atmosphère d'hydrogène; on peut aussi extraire les produits formés par de l'éther anhydre. On obtient ainsi un mélange d'iodure d'éthyle non attaqué, d'arsentriéthyle et d'arsendiéthyle,  $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$  et  $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ , que l'on sépare par distillation fractionnée. Le composé triéthylique est plus volatil que l'autre.

L'arsendiéthyle ou cacodyle éthylique offre les mêmes caractères que le cacodyle méthylique.

L'arsentriéthyle  $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$  s'unit directement à l'oxygène, au soufre, à l'iodure d'éthyle, en donnant :



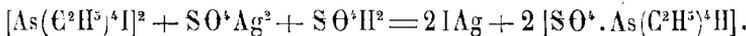
Le dernier composé ou iodure de tétréthylarsonium se change au contact de l'oxyde d'argent humide en une base très alcaline et déliquescence,



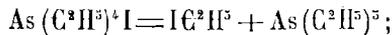
que l'acide chlorhydrique convertit en chlorure,



Avec le sulfate d'argent et l'acide sulfurique, l'iodure de tétréthylarsonium se change en sulfate :

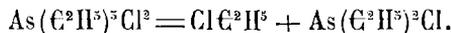


Sous l'influence de la chaleur,  $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{I}$  se scinde en iodure d'éthyle et en arsentriéthyle :

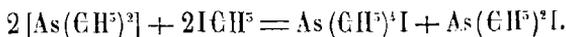


les deux produits se recombinent par le refroidissement.

Il est probable que l'on obtiendrait le chlorure  $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{Cl}^2$  par l'action du chlore en présence du sulfure de carbone sur l'arsentriéthyle et qu'il se scinderait par la chaleur en chlorure d'éthyle et en chlorure d'arsendiéthyle :



D'après MM. Cahours et Riche, l'iodure de méthyle mis en contact avec un arséniure alcalin fournit du cacodyle  $\text{As}(\text{CH}^3)^2$ , de l'arsentriéthyle  $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$  et l'iodure d'arsentétraméthylum  $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{I}$  produit par l'union de  $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$  avec  $\text{CH}^3\text{I}$  ou par l'action de l'iodure de méthyle sur le cacodyle :



On obtient donc simultanément les composés correspondants aux types



le dernier est le plus abondant.

En chauffant à 175° l'arsenic en poudre avec deux fois son poids d'iodure de méthyle, on obtient un sel double  $\text{AsI}^5 \cdot \text{As}(\text{CH}^3)^4\text{I}$ ; une lessive chaude de potasse le dédouble en  $\text{AsI}^5$  et en  $\text{As}(\text{CH}^3)^4\text{I}$ ; l'iodure de tétraméthylarsonium distillé sur des fragments de potasse fournit de l'arsentriméthyle. Avec l'arseniure de zinc et l'iodure de méthyle on obtient des cristaux,  $\text{ZnI}^2 \cdot 2[\text{As}(\text{CH}^3)^4\text{I}]$ , que la potasse dédouble en iodure de potassium, zincate de potasse et iodure de tétraméthylarsonium; avec l'arseniure de cadmium on obtient  $\text{CdI}^2 \cdot 2[\text{As}(\text{CH}^3)^4\text{I}]$ .

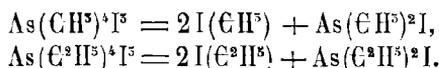
L'iodure d'éthyle provoque des réactions analogues.

L'iodure propylique chauffé à 175° avec l'arsenic fournit le composé  $\text{AsI}^5 \cdot \text{As}(\text{C}^3\text{H}^7)^4\text{I}$ , que la potasse dédouble en triiodure d'arsenic  $\text{AsI}^5$  et en iodure de tétrapropylarsonium  $\text{As}(\text{C}^3\text{H}^7)^4\text{I}$ ; en distillant le sel double avec de la potasse, on obtient  $\text{As}(\text{C}^3\text{H}^7)^5$ , susceptible de s'unir aux iodures alcooliques<sup>1</sup>.

M. Cahours<sup>2</sup> a préparé les periodures des arsenammoniums substitués, en cristaux bruns à reflets métalliques :

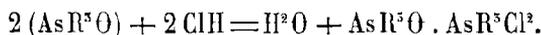


Ces corps se décomposent par la chaleur en iodures alcooliques et en iodures cacodyliques :



Les résultats sont donc les mêmes qu'avec un arseniure alcalin; seulement, dans ce dernier cas les iodures d'arsenméthylum ou d'arsenéthylum restent libres, tandis qu'en employant l'arsenic ou les arseniures de zinc ou de cadmium, l'iodure d'arsenméthylum est combiné aux iodures d'arsenic, de zinc ou de cadmium formés en même temps; on n'obtient pas non plus les termes incomplets  $\text{AsR}^2$ ,  $\text{AsR}^5$ .

Les arsentriméthylrique et triéthylrique s'unissent directement à 1 atome d'oxygène; l'oxyde résultant,  $\text{AsR}^3\text{O}$ , traité par une quantité limitée d'acide chlorhydrique, fournit des oxychlorures :



Avec le cacodyle  $\text{As}(\text{CH}^3)^2$  ou  $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$  et le chlorure, le bromure ou

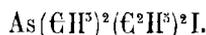
1. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXVI, p. 748.

2. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. L, p. 4022.

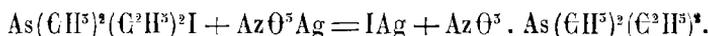
l'iodure de méthyle ou d'éthyle on a une réaction de la forme



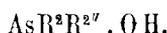
ce qui permet d'obtenir des arsoniums mixtes, tels que



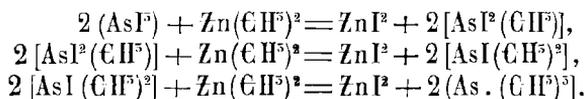
Le composé  $\text{As}(\text{CH}^3)^2(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{I}$  donne avec l'azotate d'argent la réaction



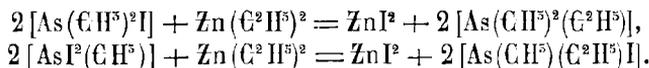
Avec l'oxyde d'argent on obtient des bases oxyhydratées mixtes



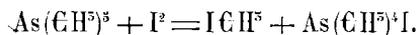
Le zinc-méthyle  $\text{Zn}(\text{CH}^3)^2$  réagit sur les composés  $\text{AsI}^3$ ,  $\text{AsI}^2(\text{CH}^3)$ ,  $\text{AsI}(\text{CH}^3)^2$  et les transforme en dérivés de plus en plus méthylés :



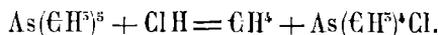
Le zinc-éthyle réagit de même sur l'iodure de cacodyle  $\text{AsI}(\text{CH}^3)^2$  et  $\text{AsI}^2(\text{CH}^3)$ , ce qui conduit à des composés mixtes éthylés et méthylés :



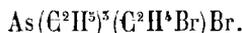
L'iodure d'arsentétraméthyle traité par le zinc-méthyle a fourni de l'iodure de zinc, de l'arsentriméthyle, un gaz et un liquide offrant la composition  $\text{As}(\text{CH}^3)^5$ , liquide que l'iode transforme en iodure de méthyle et en iodure de tétraméthylarsonium :



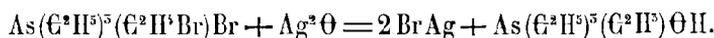
Avec l'acide chlorhydrique on a



Par l'action du bromure d'éthylène sur le triéthylarsonium, M. Hofmann <sup>1</sup> a obtenu le bromure de brométhylarsonium :

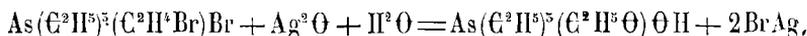


Celui-ci perd son brome sous l'influence de l'oxyde d'argent, en donnant le plus souvent le composé vinylique, la formation du composé oxéthyl-lique étant l'exception. Avec le bromure de brométhylphosphonium c'est l'inverse qui a lieu. On a principalement

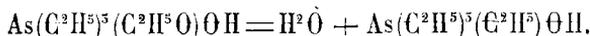


1. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LII, p. 501.

Sur une plus faible échelle on a



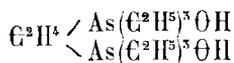
Il est probable que le composé oxéthylrique se dédouble facilement en eau et en composé vinylique :



La triéthylarsine agit lentement à 100° sur le bromure de brométhyl-triarsonium; les deux corps s'unissent et donnent

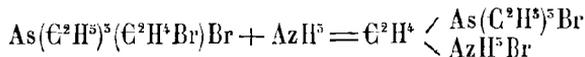


Le produit de cette réaction est converti par l'oxyde d'argent en une base oxyhydratée :

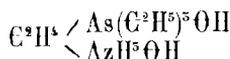


qui fournit une série de très beaux sels.

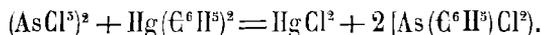
Le bromure de brométhyltriarsonium  $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^5)^5(\text{C}^2\text{H}^4\text{Br})\text{Br}$  agit sur l'ammoniaque et les amines en donnant des dérivés aussi nombreux que ceux de la série du phosphore :



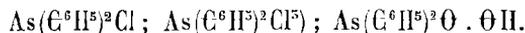
Le composé du second membre donne avec l'oxyde d'argent une base



Le chlorure d'arsenic réagit sur le mercure diphenylé d'après l'équation



Au chlorure d'arsenmonophényle ainsi obtenu correspond un oxyde  $\text{As}(\text{C}^6\text{H}^5)\text{O}$ , un perchlorure  $\text{As}(\text{C}^6\text{H}^5)\text{Cl}^4$ , un oxychlorure  $\text{As}(\text{C}^6\text{H}^5)\text{OCl}^3$ , un acide  $\text{As}(\text{C}^6\text{H}^5)\text{O}(\text{OH})^2$ . En même temps que le chlorure d'arsenmonophényle, on obtient le cacodyle phénylique  $\text{As}(\text{C}^6\text{H}^5)^2$ , auquel correspondent les composés suivants :



#### Sibines.

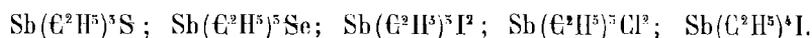
En s'inspirant des recherches de M. Bunsen sur le cacodyle, Löwig et Schweizer ont cherché à obtenir des combinaisons antimoniées à radicaux organiques<sup>1</sup>.

1. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXV, p. 315.

Ils ont fait réagir l'iodure d'éthyle sur l'antimoniure de potassium. On mélange celui-ci à du sable quartzeux, et on agit sur de petites quantités de matière à la fois. Il se forme du stibéthyle,  $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$ , liquide incolore, volatil, mobile, réfringent, inflammable à l'air, bouillant à  $150^\circ, 5$ .

La triéthylstibine s'unit à l'oxygène, et si l'on évite l'inflammation, on obtient deux produits : la composition de l'un est représentée par la formule  $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{O}$ , l'autre serait  $\text{Sb}^2(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}^3$  (?).

On obtient également des combinaisons avec le soufre, le sélénium, l'iode, le chlore, l'iodure d'éthyle :



L'oxyde de triéthylstibine s'unit aux acides; l'iodure de stibéthylum  $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{I}$  donne avec l'oxyde d'argent humide une base de formule  $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{O} \cdot \text{H}$ .

Par l'action du zinc-éthyle sur l'iodure de stibéthyle,  $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{I}^2$ , on obtient un mélange de stibéthyle et du composé pentéthylé  $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^5$ .

#### Composés organo-métalliques.

Les arsines et les stibines correspondent, comme les amines et les phosphines, à des hydrures réels de l'élément combiné aux résidus de carbures. Elles s'éloignent des amines et des phosphines par l'absence du caractère basique, c'est-à-dire de l'aptitude à s'unir directement aux acides. A ce dernier point de vue, elles se rattachent plutôt aux composés organo-métalliques, résultant de l'union, avec les résidus de carbures, des métaux proprement dits, pour lesquels les hydrures correspondants n'existent pas.

La valence ou puissance de combinaison d'un métal par rapport aux résidus de carbures est généralement égale à celle observée par rapport au chlore et aux autres éléments halogènes. L'étain, dont le chlorure saturé est  $\text{SnCl}^4$ , fournit des dérivés organo-métalliques de la forme  $\text{SnR}^4$  ( $\text{R}$  = résidu de carbure); le mercure donne des dérivés de la forme  $\text{HgR}^2$ , rappelant le bichlorure  $\text{HgCl}^2$ .

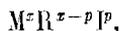
Quelquefois cependant la valence vis-à-vis des résidus de carbures est supérieure à celle vis-à-vis du chlore. Le chlorure de plomb le plus riche en chlore est  $\text{PbCl}^4$ , tandis qu'on a pu préparer des composés organo-plombiques de la forme  $\text{PbR}^4$ .

Dans un composé organo-métallique complet, de la forme générale



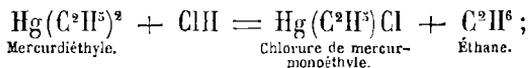
$\text{M}$  = métal,     $\text{R}$  = résidu monovalent de carbure,  
 $x$  = valence du métal  $\text{M}$ ,

on est maître de remplacer un ou plusieurs R par des quantités équivalentes de chlore, de brome, d'iode; il en résulte des dérivés compris dans l'expression

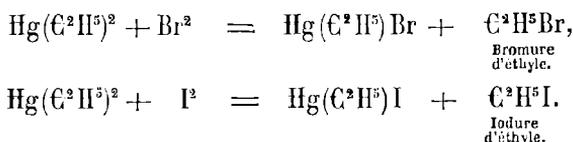


dans laquelle  $p$  peut avoir des valeurs variant de 1 à  $x$ .

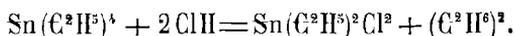
Ainsi le mercurdiéthyle  $Hg(C^2H^5)^2$  chauffé avec de l'acide chlorhydrique se change en chlorure de mercurmonoéthyle :



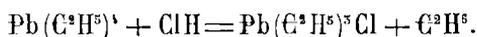
avec le brome ou l'iode on a une réaction analogue :



Le stannotétréthyle est converti par l'acide chlorhydrique en chlorure de stannodiéthyle :



Le plombéthyle se comporte d'une façon analogue :



On forme en général les composés organo-métalliques :

1° Par l'action du métal allié ou non à du potassium ou à du sodium sur les iodures à radicaux alcooliques;

2° En prenant comme point de départ un composé organo-métallique, tel que le zinc-méthyle ou le zinc-éthyle, et en y déplaçant le zinc par un autre métal.

Ces deux principales conditions de synthèse seront développées dans les pages suivantes, où l'on trouvera également des exemples servant à donner une idée des caractères les plus saillants de cette classe de corps.

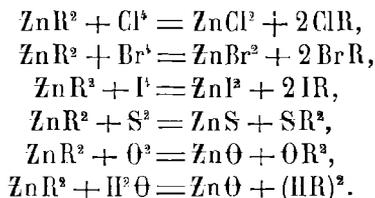
#### Composés organo-zinciques.

C'est en 1849 que M. Frankland découvrit les premiers composés organo-métalliques, ceux que forme le zinc<sup>1</sup> avec le méthyle ou l'éthyle.

1. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 213. Il constatait, en effet, à la suite de ses recherches sur les radicaux alcooliques libres, que la masse cristalline obtenue pendant l'action des iodures alcooliques sur le zinc laisse distiller des liquides très inflammables lorsqu'on la chauffe dans une atmosphère d'hydrogène. Ces liquides prennent feu spontanément au contact de l'air, brûlent avec une flamme livide, en développant des fumées blanches

Les composés de Frankland, que nous représenterons d'une manière générale par la formule  $ZnR^2$  et sur la préparation détaillée desquels nous reviendrons à l'occasion des dérivés éthyliques et méthyliques, etc., sont liquides, neutres, volatils, très inflammables; ils se comportent comme des corps complets qu'on ne modifie pas par addition, mais seulement par substitution ou dédoublement.

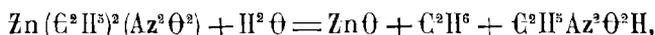
Le chlore, le brome, l'iode, le soufre, l'oxygène agissent énergiquement sur eux d'après les équations :



Ces caractères conduisent à la bivalence du zinc



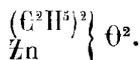
Le bioxyde d'azote est lentement absorbé par une solution éthérée de zinc-éthyle; il se forme des cristaux ayant pour formule  $Zn(C^2H^5)^2(AzO)^2$ ; l'eau les décompose en oxyde de zinc, hydrure d'éthyle et acide dinitro-éthylique  $C^2H^5(Az^2O^2)H$ ,



dont les sels sont représentés par  $C^2H^5Az^2O^2M$ .

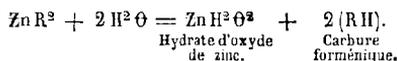
Le zinc-méthyle fournit un composé analogue.

Suivant Frankland, le zinc-éthyle en s'oxydant lentement à l'air fournirait de l'éthylate de zinc



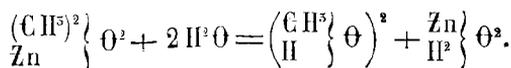
Cependant Boutlerow ayant observé que le corps résultant de l'oxydation lente du zinc-méthyle dégage beaucoup de formène au contact de l'eau, la constitution de ce produit ne saurait être représentée par la

d'oxyde de zinc; l'eau les décompose en hydrate d'oxyde de zinc et en carbures forméniques, en donnant pour 1 molécule d'oxyde de zinc 2 molécules de carbure, ce qui fixe leur composition. On a, en effet,



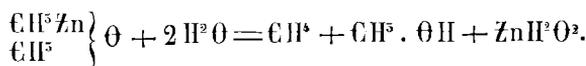
Dès ce moment, le savant anglais prévient que par l'action des iodures alcooliques sur l'arsenic et sur l'étain on arriverait à former des combinaisons organo-métalliques analogues au cacodyle.

formule  $\left\{ \begin{matrix} \text{C}^{\text{H}^5} \\ \text{Zn} \end{matrix} \right\} \Theta^2$ , car on aurait plutôt, dans ce cas,

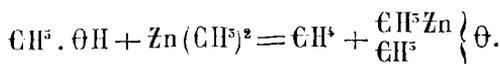


Lorsqu'il y a dégagement d'un gaz forménique par l'eau, c'est le résidu forménique directement uni au métal qui se sépare. D'après cela, le zinc-méthyle oxydé pourrait être  $\left\{ \begin{matrix} \text{C}^{\text{H}^5} \text{Zn} \\ \text{C}^{\text{H}^5} \text{Zn} \end{matrix} \right\} \Theta$ . Mais il devrait alors se séparer en même temps de l'oxyde de méthyle, ce qui n'a pas lieu. Il ne reste donc plus que la formule  $\left\{ \begin{matrix} \text{C}^{\text{H}^5} \text{Zn} \\ \text{C}^{\text{H}^5} \end{matrix} \right\} \Theta$ , qui est confirmée par l'analyse.

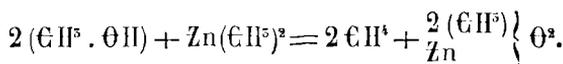
La décomposition par l'eau du produit oxydé a lieu d'après l'équation



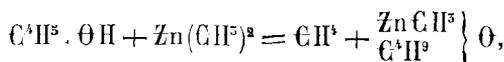
Le même corps se forme aussi par l'action de l'alcool méthylique sur un excès de zinc-méthyle :



Si le zinc-méthyle n'est pas employé en proportions suffisantes, on a



Par l'action d'un excès de zinc-méthyle sur l'alcool butylique tertiaire, Boutlerow a obtenu un composé mixte formé d'après l'équation



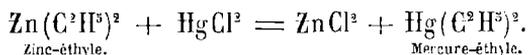
qui avec l'eau régénère l'alcool butylique tertiaire initial.

#### Composés organo-plombiques et organo-mercuriques.

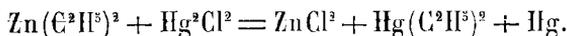
M. Buckton<sup>1</sup> a tiré parti des affinités si remarquables des composés zinc-métalliques pour préparer d'autres produits analogues, par voie de double décomposition. Le chlorure de plomb sec réagit sur le zinc-éthyle; on élimine par distillation la majeure partie de l'excès de ce dernier, puis on traite par l'eau et par l'acide chlorhydrique étendu. Il reste une huile lourde, insoluble, bouillant vers 200°, dont la composition répond à la formule  $\text{Pb} (\text{C}^2 \text{H}^5)^4$ .

1. *Bulletin de la Société chimique de Paris Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 135.

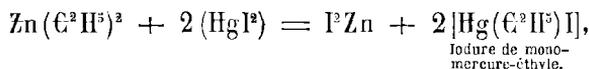
Avec le bichlorure de mercure on obtient, dans les mêmes conditions, un liquide huileux, incolore, dense, bouillant de 158 à 160°, formé d'après l'équation



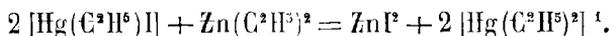
Le calomel donne lieu à une réaction analogue, accompagnée de dépôt de mercure :



On arrive à de meilleurs résultats en préparant d'abord l'iodure de monomercure-éthyle par l'action d'un excès d'iodure mercurique sur le zinc-éthyle :

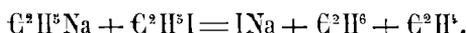


et en soumettant celui-ci à une nouvelle action du zinc-éthyle. On a



#### Composés organo-potassiques et organo-sodiques.

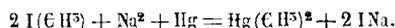
Les métaux alcalins, le sodium par exemple, soumis à l'action de l'iodure d'éthyle, ne donnent pas de combinaison organo-métallique, parce qu'à la température où le métal attaque l'iodure alcoolique le sodium-éthyle réagit sur l'iodure d'éthyle, d'après l'équation



On réussit mieux en mettant le sodium en contact avec un excès de zinc-éthyle, à froid et en présence d'une atmosphère privée d'oxygène. Le métal alcalin disparaît et se trouve remplacé par du zinc précipité; le liquide qui recouvre le zinc est une dissolution d'un composé de zinc-éthyle et de sodium-éthyle dans un excès de zinc-éthyle. Refroidi à zéro, ce liquide dépose des cristaux; chauffé dans un courant d'hydrogène,

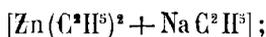
1. MM. Frankland et von Duppa préparent les composés organo-mercuriques par l'action d'un iodure alcoolique sur l'amalgame de sodium, en présence d'une petite quantité d'éther acétique. Celui-ci n'intervient pas dans la réaction et ne semble jouer qu'un rôle de présence.

Ainsi l'iodure de méthyle et l'amalgame de sodium n'agissent pas l'un sur l'autre à la température ordinaire; mais si l'on ajoute quelques gouttes d'éther acétique, l'attaque est immédiate; on a

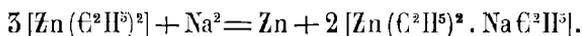


Les auteurs ont préparé ainsi le mercure-méthyle, le mercure-éthyle, le mercure-amyle. On emploie de préférence un amalgame formé de 500 parties de mercure pour 1 partie de sodium.

jusqu'à expulsion du zinc-éthyle, il laisse une masse cristalline, fusible à 27° et renfermant



on a



Les essais tentés pour isoler le sodium-éthyle sont restés infructueux. Le potassium, le lithium, le calcium fournissent des résultats analogues.

#### Composés organo-magnésiques.

D'après Hallwachs et Schafarick<sup>1</sup> le magnésium en poudre réagit assez rapidement à 150-180° sur l'iodure d'éthyle sec. A l'ouverture des tubes, il se dégage beaucoup de gaz; la masse blanche qui reste fournit, sous l'influence de la chaleur, un liquide qui répand des fumées blanches à l'air, mais qui ne s'enflamme pas spontanément.

Suivant M. Cahours<sup>2</sup>, le magnésium agit sur l'iodure d'éthyle à la manière du zinc. La réaction est énergique et doit être modérée par refroidissement; elle donne le composé  $\text{Mg}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ , liquide inflammable à l'air. Avec l'iodure de méthyle on obtient  $\text{Mg}(\text{C}\text{H}^3)^2$ . Le magnésium-éthyle et le magnésium-méthyle décomposent l'eau.

#### Composés organo-aluminiques.

L'iodure d'éthyle chauffé pendant vingt-quatre heures à 130° avec de l'aluminium fournit un liquide fumant à l'air, bouillant entre 340 et 350°, décomposable par l'eau en alumine, acide iodhydrique et hydrure d'éthyle et dont la composition est représentée par la formule  $\text{Al}^2(\text{C}^2\text{H}^5)^5\text{I}^5$ ; le zinc-éthyle l'attaque en donnant probablement le composé  $\text{Al}^2(\text{C}^2\text{H}^5)^6$ . Avec l'iodure de méthyle on a des phénomènes analogues.

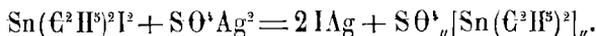
#### Composés organo-stanniques.

L'étain en feuilles est rapidement attaqué par l'iodure d'éthyle vers 150°. Après vingt-quatre heures, on obtient des cristaux d'iodure de stannéthyle  $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{I}^2$  et un liquide que la distillation fractionnée scinde en iodure d'éthyle et en iodure de stannéthyle.

1. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIX, p. 206.

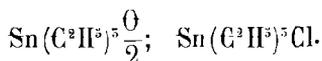
2. *Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. LVIII, p. 5.

L'iodure de stannéthyle fait double décomposition avec les sels d'argent en solutions alcooliques, et donne les sels correspondants de stannéthyle :

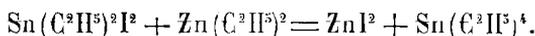


En remplaçant l'étain par des alliages d'étain et de sodium contenant de 5 à 12 pour 100 de sodium, il se forme, outre l'iodure de stannéthyle, une huile volatile à odeur de moutarde, bouillant vers 35°, dont la composition répond à la formule  $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{I}$ .

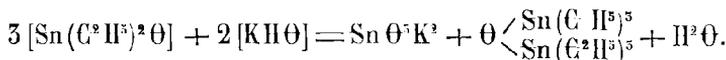
Enfin, avec des alliages à 20 pour 100 de sodium, on voit apparaître le composé  $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^4$ , corps complet, et le composé  $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^5$ , corps incomplet, susceptible de s'unir directement à  $\frac{1}{2} \text{O}$ , à Cl, Br, I, pour donner



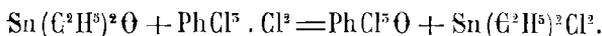
Le stannotétréthyle s'obtient encore par l'action de l'iodure de stannodiéthyle sur le zinc-éthyle :



L'iodure de stannéthyle  $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{I}^2$ , en solution alcoolique, précipite par l'ammoniaque de l'oxyde de stannéthyle  $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}$  qui, distillé avec un excès de potasse, se dédouble en stannate de potasse et en oxyde de triéthylstannum :



Avec le perchlorure de phosphore on a



Le chlorure de stannéthyle, ainsi que le bromure, le fluorure et en général les sels stannodiéthyliques, se préparent par l'action des acides correspondants sur l'oxyde.

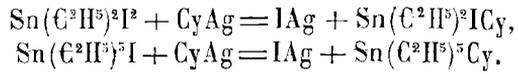
L'iodure de stantriéthyle  $\text{Sn}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{I}$  est converti à chaud par l'iode en iodure d'éthyle et en iodure de stanndiéthyle :



un solution aqueuse de potasse le change en oxyde  $\text{O} \left\langle \frac{\text{SnR}^5}{\text{SnR}^5} \right\rangle$ , qu'on sépare par distillation de l'excès de potasse. L'oxyde  $(\text{SnR}^5)^2\text{O}$  traité par un acide fournit les sels correspondants.

Voici encore quelques réactions intéressantes de doubles décomposi-

tions qui sont effectuables avec les iodures stannéthyliques :



L'étain pur ou allié au sodium réagit sur l'iodure de méthyle comme sur l'iodure d'éthyle.

# LIVRE TROISIÈME

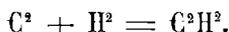
## HISTOIRE GÉNÉRALE DES COMBINAISONS A NOYAUX FERMÉS OU CYCLIQUES

### SÉRIE BENZINIQUE

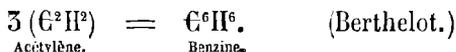
La benzine,  $C^6H^6$ , sert de souche commune à une nombreuse série de dérivés formés d'après des réactions nettes et précises, et que l'on peut ramener au carbure générateur. Ces dérivés sont donc liés à la benzine par des relations analogues à celles qui rattachent au formène  $CH^4$  les alcools, les aldéhydes, les acides et les amines forméniques.

L'ensemble des descendants plus ou moins directs de la benzine constitue ce qu'on appelle ordinairement la *série aromatique*, tandis que la *série grasse* comprend les descendants du formène.

*Constitution de la benzine  $C^6H^6$ .* — Le carbone mis en présence de l'hydrogène et porté à la température très élevée de l'arc voltaïque s'unit à ce dernier élément et engendre l'acétylène :



Le gaz acétylène maintenu quelque temps au rouge sombre se condense sous forme de triacétylène ou benzine :



Ces deux importantes réactions rattachent la benzine à l'acétylène et partant au formène ; elles permettent d'affirmer que tous les composés aromatiques engendrés aux dépens de la benzine peuvent être produits synthétiquement à partir des éléments. Cependant, vu leur caractère

pyrogéné, elles ne sont pas de nature à fournir une notion exacte et complète de la structure intime du noyau benzinique fondamental.

Observons cependant que, si l'on envisage l'acétylène comme formé par deux groupes  $\text{C}\text{H}$  conservant chacun la disponibilité de deux unités chimiques, la manière la plus simple de concevoir la soudure de trois molécules de ce carbure en une seule est représentée par la figure prismatique 14, dans laquelle chacune des arêtes verticales correspondrait à une molécule d'acétylène.

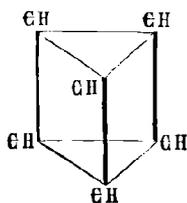


Fig. 14.

L'interprétation raisonnée des nombreux phénomènes de substitution auxquels se prête la benzine conduit à une conséquence analogue sur la constitution de son noyau.

Le schéma de la figure 14 peut être simplifié et transformé en une figure plane, hexagonale, telle que celle de la figure 15, dans laquelle

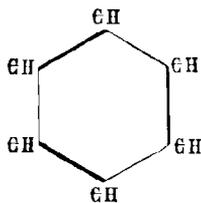


Fig. 15.

les côtés pleins correspondent aux molécules génératrices d'acétylène, les autres côtés représentant les liens qui soudent entre elles les molécules acétyléniques.

D'après des travaux récents, l'hexagone proposé par M. Kekulé ne suffit pas pour rendre compte de tous les cas d'isomérisie observés ; mais il permet d'en interpréter le plus grand nombre et nous l'adopterons en raison de sa simplicité toutes les fois qu'il ne sera pas indispensable de faire autrement<sup>1</sup>.

Le prisme de la figure 14 donne à la benzine la constitution d'un

1. Dans notre pensée, ces figures ne représentent pas l'état réel de la molécule benzinique, mais elles offrent un moyen commode de grouper et de généraliser les faits.

composé complet, les quatre affinités disponibles de chaque groupe acétylénique se saturant, en effet, réciproquement, comme l'indiquent les arêtes des bases. Jusqu'à un certain point, la benzine se comporte comme carbure saturé et, dans des conditions déterminées, les éléments halogènes agissent sur elle par voie de substitution, en formant des dérivés du type initial  $C^6R^6$ .

Cependant cette saturation n'est pas absolue : sous l'influence des rayons solaires, le chlore et le brome peuvent se souder directement au carbure et former des dérivés d'addition, tels que  $C^6H^5Cl^1$ ,  $C^6H^5Br^5$ ; de même, l'hydrogène naissant fourni par l'acide iodhydrique employé en solution concentrée, à  $200^\circ$ , s'unit à  $C^6H^5$ , d'où naît l'hexahydrure  $C^6H^{12}$ , du type paraffénique.

Pour interpréter ces faits dans l'hypothèse du prisme, il est nécessaire de supposer des ruptures de liens réciproques précédant ou accompagnant les additions. Supposons, par exemple, que les deux groupes  $CH$  de la figure 14 reliés par l'arête verticale antérieure deviennent indépendants l'un de l'autre, la constitution du nouveau produit se repré-

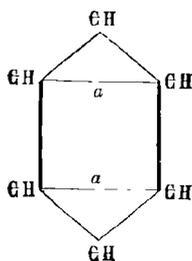


Fig. 16.

sentera par la figure 16, en rabattant dans le plan du tableau les deux bases du prisme.

Dans cette figure il y a deux unités chimiques disponibles; l'addi-

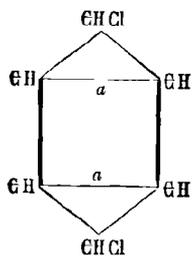


Fig. 17.

tion du chlore donnera le composé  $C^6H^5Cl^1$  représenté par la figure 17.

En supprimant en outre les liens réciproques figurés par les deux lignes horizontales  $\alpha$ , on obtient l'hexagone de la figure 18, qui repré-

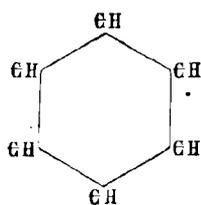


Fig. 18.

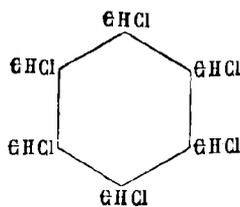


Fig. 19.

sente un composé hexavalent, pouvant fournir par addition  $\text{C}^6\text{H}^6\text{Cl}^6$ ,  $\text{C}^6\text{H}^6\text{Br}^6$  (fig. 19).

L'hexagone de Kekulé, tel qu'il est représenté figure 15, se prête donc très naturellement à l'interprétation des phénomènes d'addition et n'exige pas l'hypothèse d'une rupture préalable de liens. Comme nous n'attachons qu'une importance relative à ces représentations graphiques, nous n'entrerons pas dans de plus longs développements sur l'opportunité d'adopter l'une ou l'autre et nous laisserons la parole aux faits.

La benzine se prête facilement à des substitutions successives d'éléments ou de groupes d'éléments à l'hydrogène. L'expérience apprend que l'on peut y remplacer 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 atomes d'hydrogène par un nombre égal d'unités chimiques représentées par du chlore, du brome, de l'iode, ou par des résidus monovalents, tels que  $\text{AzO}^2$ ,  $\text{AzH}^2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CAz}$ ,  $\text{CH}^2$ ,  $\text{C}^2\text{H}^2 \dots \text{C}^n\text{H}^{2n+1}$ ,  $\text{C}\text{O}^2\text{H}$ , etc. Quelles que soient la nature et l'espèce de l'unité chimique ainsi introduite dans la molécule benzinique, la substitution au premier degré, représentée par la formule générale  $\text{C}^6\text{H}^5\text{R}$  ( $\text{R} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{AzO}^2, \text{AzH}^2$ ), n'engendre jamais plus d'un composé.

En d'autres termes, aucun fait connu jusqu'à présent et bien établi ne prouve l'existence de deux ou de plusieurs dérivés *monosubstitués*. Les cas d'isomérie qui avaient été signalés à diverses reprises dans cet ordre de produits ont, au contraire, été reconnus illusoire par un examen plus attentif. Ce résultat d'une expérience multiple et prolongée est très important au point de vue de la constitution de la benzine; il établit nettement l'identité absolue des 6 atomes d'hydrogène et leur rôle équivalent dans la molécule. Les figures 14 et 15 tiennent compte de cette condition.

Si des dérivés monosubstitués qui n'ont qu'un représentant, nous passons aux dérivés du second degré ou bisubstitués de la forme  $\text{C}^6\text{H}^4\text{R}^2$  ou  $\text{C}^6\text{H}^3\text{RR}'$ , nous trouvons qu'à chacun d'eux correspondent le plus souvent trois termes isomères, mais jamais plus de trois. On connaît

trois dibromobenzines  $C^6H^2Br^2$ , trois dinitrobenzines  $C^6H^3(AzO^2)^2$ , trois bromonitrobenzines  $C^6H^3(AzO^2)Br$ , trois acides phtaliques  $C^6H^4(CO^2H)^2$ , etc.

La forme hexagonale donnée au noyau benzinique permet de prévoir la possibilité d'existence de trois et seulement de trois isomères bisubstitués, en tenant compte des positions relatives occupées par les deux unités mises à la place de l'hydrogène. On comprend, en effet, s'il s'agit de la benzine bichlorée, que trois corps (1, 2, 3), représentés par la figure 20, peuvent avoir des propriétés distinctes.

Toute autre disposition donnée aux 2 atomes de chlore répètera

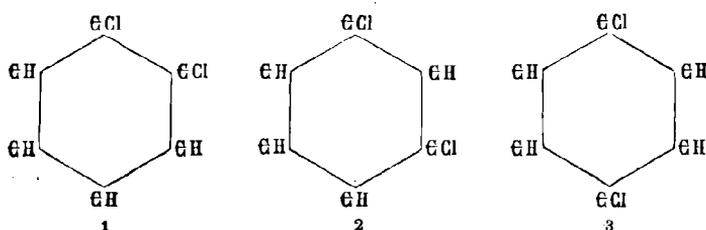


Fig. 20.

l'un des trois corps 1, 2, 3 de la figure 20; ils se distinguent par le nombre de groupes  $C^6H$  qui séparent les deux groupes  $C^6Cl$ ; dans 1 il est nul, dans 2 il est égal à 1 et dans 3 il est égal à 2.

Dans l'hypothèse prismatique, les trois isomères bisubstitués sont symbolisés par les corps 1, 2, 3 de la figure 21 :

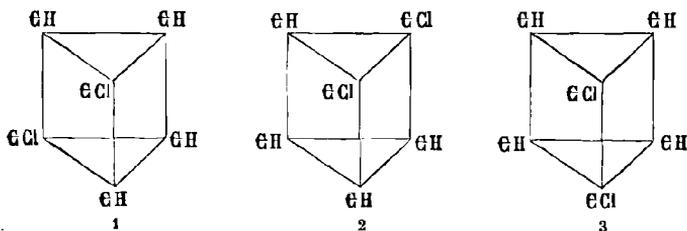
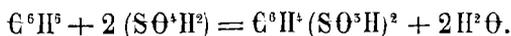


Fig. 21.

Si la triple isomérisie des produits bisubstitués est réellement due à la position relative des deux éléments ou résidus substitués à l'hydrogène, l'ensemble de tous ces composés doit pouvoir se partager en trois séries distinctes et relativement indépendantes, les termes d'une même série étant susceptibles de se déduire les uns des autres par des réactions régulières. Nous prenons un exemple, afin de fixer les idées.

Soient les trois acides isomères disulfoconjugués de la benzine; ils

renferment chacun deux groupes  $\text{SO}^3\text{H}$  tenant la place de 2 atomes d'hydrogène, et prennent naissance d'après l'équation



Représentons-les par les trois corps 1, 2, 3 de la figure 22 :

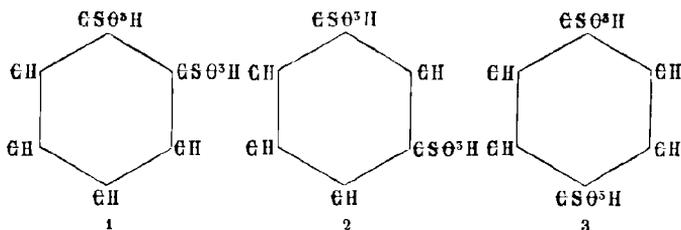


Fig. 22.

Ces acides fondus avec de l'hydrate de potasse perdent les groupes résidus  $\text{SO}^3\text{H}$ , qui se trouvent remplacés par des groupes résidus  $\text{OH}$ , d'après l'équation



On forme ainsi des diphénoles qui doivent être distincts et se représenter par les trois corps 1, 2, 3 de la figure 23 :

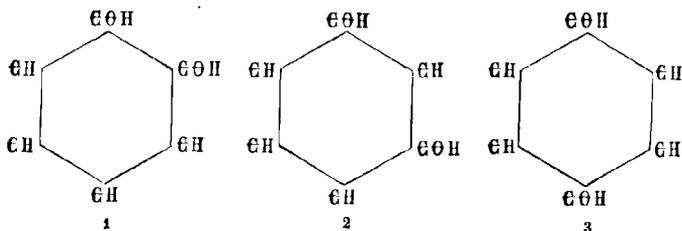
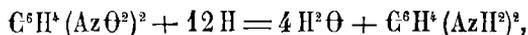


Fig. 25.

De même les trois dinitrobenzines  $\text{C}^6\text{H}^4 (\text{AzO}^2)^2$  ramenées par réduction à l'état de composés diamidés  $\text{C}^6\text{H}^4 (\text{AzH}^2)^2$ , d'après l'équation



engendreront trois bases distinctes et isomères.

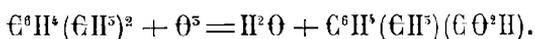
La justification de ce point de vue a donné lieu, en Allemagne surtout, à un développement de travaux vraiment surprenant et d'une étendue prodigieuse. L'ensemble considérable des faits acquis dans cette direction conduit à en établir la parfaite exactitude. Dans le langage, on distingue les trois séries isomères et parallèles de dérivés bisubstitués

par les préfixes *ortho*, *méta* et *para*. Avec le schéma hexagonal on est convenu d'appeler orthobisubstitués les corps représentés par les n<sup>os</sup> 1 des figures 20 et 21; métabisubstitués ceux représentés par les n<sup>os</sup> 2; parabisubstitués ceux représentés par les n<sup>os</sup> 3.

Dans le schéma prismatique (fig. 21), le corps 1 correspond aux dérivés orthobisubstitués; le corps 2 correspond aux dérivés métabisubstitués; le corps 3 correspond aux dérivés parabisubstitués.

Un composé de la forme C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>RR' ou C<sup>6</sup>H<sup>3</sup>R<sup>2</sup> étant donné, il s'agit de déterminer à quelle série il se rattache. Tel est, par exemple, le cas des trois xylènes ou diméthylbenzines, C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, isomères, contenus dans le xylène brut extrait du goudron de houille. La solution de cette question n'est pas toujours aisée; elle exige une discussion très sévère et approfondie des conditions de formation et des transformations régulières que l'on peut faire subir au corps. Il faut pouvoir ramener le dérivé bisubstitué, soumis à l'examen, à un autre dérivé bisubstitué dont on connaît la série, et cela par des réactions régulières et qui ne soient pas trop destructives, afin d'éviter l'arrière-pensée d'une transposition possible des groupes dans la molécule.

Oxydons par l'acide azotique étendu chacun des trois xylènes distincts, nous obtiendrons trois acides toluïques C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>(CO<sup>2</sup>H)(CO<sup>2</sup>H) distincts, par la transformation de l'un des groupes CH<sub>3</sub> en groupe CO<sup>2</sup>H:



Si les trois acides toluïques isomères ont été préalablement classés d'après d'autres observations, l'examen des propriétés physiques des acides dérivés des xylènes permettra de dire que tel xylène correspond à l'aide orthotoluïque et constitue par conséquent l'orthoxylène, que tel autre fournit l'acide paratoluïque et se range par ce fait dans la para-série.

Nous n'entrerons pas pour le moment dans de plus amples développements sur ce point très délicat de l'histoire des composés aromatiques; ils trouveront mieux leur place à l'occasion de l'étude particulière des familles et des espèces.

En partant d'un dérivé bisubstitué C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>RR', on peut par des réactions nettes remplacer R ou R' par H et revenir à un dérivé monosubstitué C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>R ou C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>R'. L'expérience a montré que, quel que soit l'isomère soumis à la transformation, on n'obtient jamais qu'un seul produit monosubstitué C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>R ou C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>R'; ce résultat conduit forcément à faire admettre l'identité absolue des 6 atomes d'hydrogène dans la molécule. Si nous étendons la théorie de l'isomérisie, fondée sur les positions relatives des unités substituées dans l'hexagone benzine, à des dérivés tri ou polysubstitués, il est facile de déterminer le nombre des cas possibles

et de comparer les résultats obtenus à ceux de l'expérience. Quelques exemples suffiront pour faire comprendre la marche à suivre. Donnons des numéros d'ordre aux six sommets de l'hexagone.

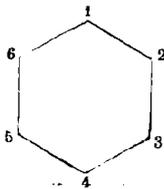


Fig. 21.

Un dérivé trisubstitué de la forme  $C^6H^3R^3$  peut être envisagé comme monosubstitué du terme  $C^6H^3R^2$ . Or celui-ci offre trois isomères, R et R occupant les positions 1 et 2 (*ortho*), 1 et 3 (*mé*ta), 1 et 4 (*para*).

Dans le premier cas, restent disponibles les positions 3, 4, 5, 6, ce qui conduit aux combinaisons : a) 1, 2, 3; b) 1, 2, 4; c) 1, 2, 5; d, 1, 2, 6; c se confond évidemment avec b et d avec a.

Dans le second cas, nous avons disponibles les positions 2, 4, 5, 6, ce qui conduit aux combinaisons a') 1, 3, 2; b') 1, 3, 4; c') 1, 3, 5; d' 1, 3, 6; a' se confond avec a; b' et d' se confondent avec b.

Dans le troisième cas, restent disponibles les positions 2, 3, 5, 6, d'où naissent les combinaisons : a'') 1, 4, 2; b'') 1, 4, 3; c'') 1, 4, 5; d'') 1, 4, 6, qui toutes se confondent avec les précédentes.

On n'arrive ainsi qu'à trois isomères distincts pour la formule  $C^6H^3R^3$ , les unités R substituées occupant les positions 1, 2, 3; 1, 2, 4; 1, 3, 5.

Pour un produit de formule  $C^6H^3R^3R'$ , il est facile de voir que les combinaisons a, b, a', b', c', a'', sont irréductibles, ce qui donne 6 isomères.

Lorsque les trois unités substituées sont de nature différente et le composé de la forme  $C^6H^3R^3R'R''$ , les combinaisons a, b, c, d, a', b', c', d', a'', b'', restent indépendantes, ce qui fournit 10 cas d'isomérisie.

Le tableau suivant, emprunté à l'excellent article de M. Henninger sur la série aromatique<sup>1</sup>, donne le nombre des isomères des benzines hexasubstituées.

Formules.	Nombre théorique des modifications.
$C^6 R^6$ . . . . .	1
$C^6 R^5 S$ . . . . .	1
$C^6 R^4 S^2$ . . . . .	3
$C^6 R^4 S T$ . . . . .	5
$C^6 R^3 S^3$ . . . . .	3

1. Supplément au *Dictionnaire de Chimie* de M. Wurtz, p. 214.

$C^6 R^5 S^2 T$ . . . . .	6
$C^6 R^5 S T U$ . . . . .	10
$C^6 R^2 S^2 T^2$ . . . . .	11
$C^6 R^2 S^2 T U$ . . . . .	16
$C^6 R^2 S T U V$ . . . . .	30
$C^6 R S T U V X$ . . . . .	60

Nous n'anticiperons pas sur les faits particuliers, pour opposer l'expérience à la théorie ; contentons-nous de dire que jusqu'à présent aucun résultat positif n'est venu infirmer les déductions de celle-ci et que si le nombre des isomères connus n'atteint pas dans tous les cas celui qui est fourni par le calcul, surtout lorsque celui-ci est très grand, il ne lui est jamais supérieur.

Il est donc permis de dire que le prisme triangulaire ou l'hexagone répondent d'une façon remarquable aux exigences de l'expérience et permettent de grouper et de coordonner, d'une manière aussi satisfaisante qu'on peut le désirer, les très nombreux composés connus jusqu'à présent et que l'on est en droit d'envisager comme des dérivés par substitution de la benzène.

## CHAPITRE PREMIER

### CARBURES BENZINIQUES

Les carbures benziniques renferment une ou plusieurs fois le noyau benzinique  $C^6H^6$ . On les divise d'après le nombre de ces noyaux contenus dans leur molécule en :

- Carbures monobenziniques ou à un seul noyau benzinique,
- dibenziniques ou à deux noyaux benziniques,
- tribenziniques ou à trois noyaux benziniques.

Chacune de ces familles peut se partager à son tour en groupes dont l'énumération trouvera sa place à l'occasion de l'histoire particulière des corps.

#### Carbures monobenziniques.

Ils comprennent la benzine et les carbures qui dérivent d'une molécule ou d'un noyau benzinique, dans lequel on aurait remplacé un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des résidus de carbures arborescents : forméniques ( $C^nH^{2n+1}$ ), éthyléniques ( $C^nH^{2n-1}$ ), acétyléniques ( $C^nH^{2n-5}$ ). Dans le premier cas, ils sont complets ou saturés, en tant que la benzine l'est elle-même; dans les deux autres, ils participent des caractères incomplets des carbures éthyléniques ou acétyléniques. On peut encore dériver les plus simples de ces carbures en remplaçant H par le résidu  $C^6H^5$  dans  $C^nH^{2n}$  ou dans  $C^nH^{2n-2}$ .

Carbures monobenziniques complets:  $C^nH^{2m-6}$ .

Dès que  $m$  est plus grand que 7, l'isomérisie peut dépendre de plusieurs causes, qui sont : 1° les positions relatives des groupes  $C^nH^{2n+1}$  substitués à H, si ces groupes sont au nombre de 2, 3 . . . 6; 2° la compensation résultant des valeurs diverses de  $n$  dans les résidus forméniques substitués; 3° l'isomérisie de ces résidus eux-mêmes.

L'éthylbenzine  $C^6H^5 \cdot C^2H^5$ , qui n'a qu'un représentant comme dérivé

monosubstitué de la benzine, est isomère par compensation des trois xylènes ou diméthylbenzines  $C^6H^4(CH^3)^2$  isomères par position, ortho, méta et para.

De même, les trois éthylméthylbenzines, ortho, méta, para, sont isomères par compensation des trois triméthylbenzines : 1, 2, 3 ; 1, 2, 4 ; 1, 3, 5.

Le carbure  $C^6H^5(C^3H^7)$  peut offrir deux isomères, suivant que  $C^3H^7$  représente le propyle ou l'isopropyle.

L'isomérisie par compensation n'étant qu'un résultat arithmétique, nous n'y attacherons qu'une importance secondaire et nous partagerons les carbures monobenziniques complets, d'après le degré de substitution, en carbures monosubstitués, bisubstitués, trisubstitués, etc., hexasubstitués.

En appelant R, S, T, U... un résidu forménique quelconque de la forme  $C^nH^{2n+1}$ , les types généraux de ces divers genres sont :



Dans chacune de ces formules on peut avoir  $R = S = T = U = V = X$ . Ainsi dans l'hexaméthylbenzine  $R = T = U = V = X = C^6H^5$ , ce qui donne  $C^6(C^6H^5)^6$ .

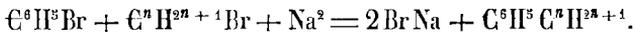
R, S, T... étant de la forme  $C^nH^{2n+1}$ , leur somme conduira toujours à une expression équivalente à  $C^qH^{2q+x}$ , dans laquelle  $q$  est égal à la somme des exposants  $n$  des divers résidus  $C^nH^{2n+1}$  substitués et  $x$  égale le nombre des résidus. Comme d'autre part le résidu benzinique correspondant est  $C^6H^6-x$ , le carbure a pour expression  $C^{q+6}H^{2q+x+6-x}$  ou  $C^{q+6}H^{2q+6}$ ; en ajoutant et en retranchant 6 à l'exposant de H, ce qui ne change pas sa valeur, on a  $C^{q+6}H^{2q+26-6}$  ou  $C^{q+6}H^{2(q+5)-6}$  et en posant  $q+6 = m$  on trouve  $C^mH^{2m-6}$  pour l'expression générale de cette classe de corps.

I. *Carbures monobenziniques monosubstitués*,  $C^6H^5.C^nH^{2n+1}$ ;  $n = 0, 1, 2... n$ . — Ils n'offrent aucune isomérisie de position; les seuls cas d'isomérisie dépendent de la structure du radical forménique. Les plus importants de ces carbures sont :

La benzine, $n = 0$ . . . . .	$C^6H^5.H$ ou $C^6H^6$ .	
Le toluène ou méthylbenzine.	$C^6H^5.CH^3$ ou $C^7H^8$	Liquide incolore, bouillant à 111°; densité à 0° = 0,880.
L'éthylbenzine isomère des xylènes ou diméthylbenzines.	$C^6H^5.(C^2H^5.C^6H^5)$ ou $C^8H^{10}$	Liquide incolore, bouillant 134°; densité à 0° = 0,866.
La propylbenzine. . . . .	$C^6H^5(C^3H^7.C^6H^5)$ ou $C^9H^{12}$	Liquide incolore, bouillant à 157°.
L'isopropylbenzine ou cumène dérivé de l'acide cuminique.	$C^6H^5(C^3H^7 < C^6H^5)$	Liquide, bouillant à 151°.
La butylbenzine normale. . .	$C^6H^5.(C^4H^9.C^6H^5.C^6H^5.C^6H^5)$	Liquide, bouillant à 180°.
L'isobutylbenzine $\alpha$ . . . . .	$C^6H^5(C^4H^9.C^6H^5 < C^6H^5)$	Liquide, bouillant à 167°,5.

L'isobutylbenzine $\beta$ . . . . .	$C^6H^5 \left( C^2H \begin{matrix} \diagup C^1H^3 \\ \diagdown C^2H^3 \end{matrix} \right)$	Liquide, bouillant à 170-172°.
L'amylobenzine, qui est évidemment un mélange de plusieurs isomères. . . . .	$C^6H^5 \cdot (C^5H^{14})$ ou $C^6H^5 \left( C^2H^2 \cdot C^2H^2 \cdot C^2H \begin{matrix} \diagup C^1H^3 \\ \diagdown C^2H^3 \end{matrix} \right)$	Liquide, bouillant à 193°.
L'amylobenzine obtenue par l'action du dichlorure de benzyle $C^6H^5CH_2Cl^2$ sur le zincétyle. . . . .	$C^6H^5 \cdot C^2H \begin{matrix} \diagup C^2H^3 \\ \diagdown C^2H^3 \end{matrix}$	Liquide, bouillant de 175-180°.

*Modes de formation.* — M. Fittig a obtenu ces carbures par une méthode générale, qui consiste à traiter par le sodium en excès un mélange étendu d'éther, de benzine monobromée et de l'iodure ou du bromure du résidu forménique. On a



La réaction est énergique et doit être modérée en ne mettant à la fois en présence que de petites quantités de matière, 50 à 40 grammes de benzine bromée.

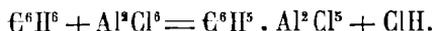
Ce procédé est l'analogie de celui qui a servi à M. Wurtz pour obtenir les radicaux alcooliques mixtes.

On doit à MM. Friedel et Crafts l'étude et la découverte d'une réaction très curieuse et très inattendue, permettant d'effectuer avec la plus grande facilité la synthèse d'un nombre considérable de termes de la série aromatique, parmi lesquels se placent les carbures monobenzéniques monosubstitués.

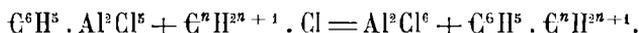
La benzine et en général les carbures aromatiques deviennent très facilement attaquables par une foule de réactifs, lorsqu'on opère en présence du chlorure anhydre d'aluminium. C'est ainsi que le chlorure de méthyle mis au contact d'un mélange de benzine et de chlorure d'aluminium, à une douce température, dégage de l'acide chlorhydrique, en donnant du toluène ou méthylbenzine.

Les chlorures d'éthyle, de propyle, d'isopropyle, etc., se comportent de même. Il suffit d'une petite quantité de chlorure d'aluminium pour provoquer la transformation d'une forte proportion de benzine. Les dérivés monosubstitués ne sont pas les seuls termes de la réaction: celle-ci va plus loin et engendre des produits bi, tri, hexasubstitués, si elle est prolongée pendant un temps suffisant.

MM. Friedel et Crafts admettent la formation préalable d'un composé organo-métallique, d'après l'équation



Avec le dérivé organo-métallique et le chlorure forménique, on aurait



Le chlorure d'aluminium se trouverait ainsi sans cesse régénéré et susceptible de porter son action sur de nouvelles portions de produit. Le chlorure de zinc, les chlorures de fer, de magnésium, de cobalt, les chlorures cuivreux, mercurieux se comportent comme le chlorure d'aluminium, mais bien moins énergiquement.

*Propriétés chimiques.* — Le chlore et le brome mis en conflit avec les carbures monobenziniques donnent des produits de substitution. Avec la benzine le remplacement de l'hydrogène par l'élément halogène ne peut se faire que dans le noyau benzinique; on obtient ainsi des dérivés monochlorés ou monobromés de la benzine, ou des dérivés bi ou polysubstitués. Généralement, dans ces derniers cas, les divers isomères de position, ortho, méta, para, prennent simultanément naissance, en proportions variables, suivant les conditions.

TABLEAU RÉSUMANT LES PRINCIPALES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES DÉRIVÉS CHLORÉS, BROMÉS ET IODÉS DE LA BENZINE.

*Dérivés monosubstitués.*

Monochlorobenzine $C^6H^5Cl$ . . . . .	Liquide, bouillant à 132°; densité = 1,128 à 0°; se solidifie au-dessous de - 40°; s'obtient par l'action du chlore, à froid, sur la benzine, en présence d'un peu d'iode.
Monobromobenzine $C^6H^5Br$ . . . . .	Liquide, bouillant de 154 à 155°; densité = 1,519 à 0°; s'obtient par l'action du brome sur la benzine en présence d'un peu d'iode.
Moniodobenzine $C^6H^5I$ . . . . .	Liquide incolore, bouillant à 185°; densité = 1,69; s'obtient par l'action d'un mélange d'iode et d'acide iodique sur la benzine, à 200-240°.

*Dérivés bisubstitués.*

Dichlorobenzines $C^6H^4Cl^2$ . . . . .	} Ortho.    Liquide incolore, bouillant à 179°; densité = 1,3278 à 0°; ne se solidifie pas à - 19°; s'obtient par l'action du chlore sur la benzine.	
		Méta.    Liquide, bouillant à 172°; se solidifie à - 18°; densité = 1,307 à 0°; s'obtient par voie indirecte.
		Para.    Cristaux fusibles à 56°,4, bouillant à 173°. Produit principal de l'action du chlore sur la benzine en présence de l'iode.
Dibromobenzines $C^6H^4Br^2$ . . . . .	} Ortho.    Liquide, solidifiable au-dessous de 0°, fond à 1°, bout à 235°,8; densité à 0° = 2,003; se forme en petites quantités par l'action du brome sur la benzine; se prépare par voie indirecte.	
		Méta.    Liquide, bouillant à 219°; ne se solidifie pas à - 20°; densité à 18°,6 = 1,955.
		Para.    Cristaux monocliniques; fusible à 89°, distillable à 218°,6. Produit principal de l'action du brome sur la benzine.

Biodobenzines $C^6H^4I^2$ . . .	{	Ortho.	Solide, bout au-dessus de 285°.
		Méta.	Feuillets brillants, fusibles à 40°, distillant à 284°,7
		Para.	Feuillets fusibles à 127°,4; distillable à 283°.
Chlorobromobenzines $C^6H^4ClBr$ .	{	Ortho.	Solide, fond à 67°,4; bout à 196°,3.
		Para.	
Chloriodobenzines $C^6H^4ClI$ .	{	Ortho.	Liquide, bout à 229°,5.
		Para.	Solide, fond à 57°; bout à 225°,5.
Bromiodobenzines $C^6H^4BrI$ .	{	Ortho.	Liquide, bout à 257°,4.
		Méta.	Liquide, bout à 252°.
		Para.	Solide, fond à 91°,9; bout à 251°,5.

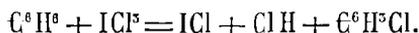
*Dérivés trisubstitués.*

Trichlorobenzines $C^6H^3Cl^3$ . . .	{	1.2.4	Cristaux incolores, fusibles à 17°; distillant à 213°; se forme par l'action du chlore sur la benzine ou par celle de la potasse alcoolique sur l'hexachlorure de benzine.
		1.3.5	Aiguilles fusibles à 63°,4; distillable à 208°; se produit par voie indirecte.
		1.3.4	Aiguilles soyeuses, fusibles à 44°; bout à 275-276°; se forme par l'action du brome sur la méta ou la paradibromobenzine.
Tribromobenzines $C^6H^3Br^3$ . . .	{	1.3.5	Prismes fusibles à 119°,6; bout à 278°; se prépare par voie indirecte.
		1.2.3	Tables rhombiques, fusibles à 87°,4; se prépare indirectement.
		Triiodobenzine $C^6H^3I^3$ . . . . .	Aiguilles fusibles à 76°.

*Dérivés tétra, penta et hexasubstitués.*

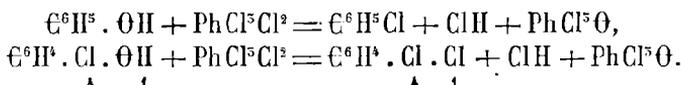
Tétrachlorobenzines $C^6H^2Cl^4$ .	{	1.2.3.5	Aiguilles fusibles à 50-51°; bout à 246°.
		1.2.4.5	Aiguilles fusibles de 137 à 138°; bout entre 245 et 246°; se forme par l'action du chlore sur la benzine.
Tétabromobenzines $C^6H^2Br^4$ .	{	1.2.3.5	Cristaux fusibles de 97 à 99°.
		1.2.4.5	Aiguilles fusibles de 137 à 140°; se forme directement par l'action du brome sur la benzine.
Pentachlorobenzine $C^6HCl^5$ . . . . .			Solide, fond à 85°; bout à 270°.
Pentabromobenzine $C^6HBr^5$ . . . . .			Aiguilles fusibles au-dessus de 240°; sublimes.
Hexachlorobenzine $C^6Cl^6$ . . . . .			Prismes fusibles à 222-226°; bout à 332°; se forme par l'action du chlorure d'iode ou du perchlore d'antimoine sur la benzine.
Hexabromobenzine $C^6Br^6$ . . . . .			Prismes fusibles au-dessus de 500°; se forme par l'action du brome sur la benzine entre 300 et 400°, en présence de l'iode.

Comme on peut le voir par ce tableau, un certain nombre de dérivés chlorés ou bromés de la benzine s'obtiennent par l'action plus ou moins énergique du chlore ou du brome sur la benzine, action que l'on favorise par l'intervention de corps tels que l'iode, les chlorures d'antimoine ou de molybdène, corps susceptibles de fixer momentanément le chlore ou le brome pour le céder ensuite à la réaction de substitution :



Dans quelques cas, surtout lorsqu'il s'agit de réaliser la synthèse

d'isomères, on peut recourir à l'action du perchlorure de phosphore sur le phénol ou sur les phénols chlorés :



Une autre méthode indirecte consiste à transformer l'aniline ou les anilines chlorées, en y remplaçant le groupe AzH<sup>2</sup> par H ou par Cl, Br, I<sup>1</sup>.

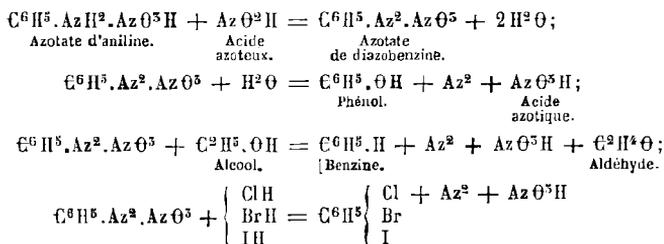
Dans les carbures monobenziniques monosubstitués C<sup>6</sup>H<sup>5</sup> · C<sup>2</sup>H<sup>2n+1</sup> le remplacement de l'hydrogène par le chlore ou par le brome s'effectue tantôt dans le noyau benzinique C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>, tantôt dans le résidu forménique. Le toluène ou méthylbenzine C<sup>6</sup>H<sup>5</sup> · CH<sup>3</sup> offre un exemple très frappant de ces deux ordres de réactions :

À froid ou en présence de l'iode, le chlore et le brome remplacent l'hydrogène du noyau benzinique, en fournissant les isomères de position spécifiés plus haut. Sous l'influence de la chaleur ou de la lumière, la substitution porte presque exclusivement sur le résidu méthyle, qui peut être converti finalement en CCl<sup>3</sup> restant uni à C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>.

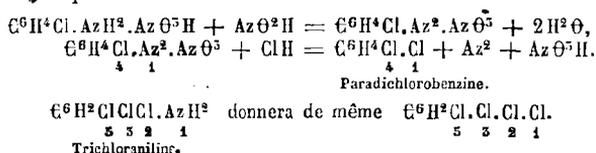
Il est très intéressant de comparer les dérivés renfermant le chlore ou le brome fixés dans le noyau benzinique à leurs isomères contenant l'élément halogène dans le résidu forménique.

Dans le premier cas, on constate une grande stabilité. L'élément halo-

1. On y arrive au moyen des composés diazobenziniques, tels que le sulfate ou le nitrate : bouillis avec de l'alcool absolu, ils fournissent de la benzine ou des benzines substituées; bouillis avec de l'eau, ils donnent des phénols; en présence des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, ils donnent des dérivés chlorés, bromés ou iodés de la benzine :



Si, au lieu de partir de l'aniline, on opère les réactions précédentes sur une aniline chlorée telle que C<sup>6</sup>H<sup>4</sup> · Cl · AzH<sup>2</sup>, on a :



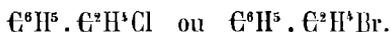
gène ne se prête pas à des phénomènes de double décomposition aisés à réaliser; dans le second, au contraire, rien n'est plus facile que de remplacer Cl ou Br par des éléments ou par des résidus équivalents, par voie de double échange. En réalité  $C^6H^5 \cdot CH^2Cl$  se comporte comme du chlorure de méthyle phényle, et la présence du groupe  $C^6H^5$  semble encore activer les réactions auxquelles se prête généralement le chlorure de méthyle. C'est ainsi que par l'action de  $C^6H^5 \cdot CH^2Cl$  sur l'ammoniaque on forme très aisément les composés  $C^6H^5CH^2 \cdot AzH^2$ ;  $(C^6H^5 \cdot CH^2)^2 \cdot AzH$ ;  $(C^6H^5 \cdot CH^2)^3 \cdot Az$ .

Les dérivés de substitution halogène susceptibles de se former dans ces diverses conditions sont donc :

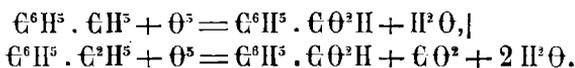
1° $C^6H^4(Cl \text{ ou } Br \text{ ou } I) \cdot CH^3$ . Toluènes monochlorés, ou monobromés, ou monoiodés. . . . .	3 isomères dus aux positions respectives de Cl, Br ou I et de $CH^3$ .
Orthomonochlorotoluène, métamonochlorotoluène. . . . .	Liquides, bouillant de 156 à 157°.
Paramonochlorotoluène. . . . .	Bout à 160°,5 cristallise au-dessous de 0° et fond à 6°,5.
Orthomonobromotoluène. . . . .	Liquide, bouillant de 182 à 183°.
Paramonobromotoluène. . . . .	Cristaux, fusibles à 28°,5, bouillant à 185°.
Métamonobromotoluène. . . . .	Liquide, bouillant à 184°.
Orthomonoiidotoluène. . . . .	Liquide, bouillant à 204°.
Para et métamonoiidotoluène. . . . .	Cristaux fusibles à 35°, distillables à 211°.
2° $C^6H^5 \cdot CH^2Cl$ . . . . .	Chlorure de benzyle. . . . . Liquide, bouillant à 176°.
$C^6H^5 \cdot CH^2Br$ . . . . .	Bromure de benzyle. . . . . Liquide distillant de 201 à 202°.
$C^6H^5 \cdot CH^2I$ . . . . .	Iodure de benzyle. . . . . Cristaux fusibles à 24°, non distillables.
3° $C^6H^3Cl^2 \cdot CH^3$ . . . . .	Toluène bichloré. . . . .
	( 1 . 3 . 4 ) ( $CH^3 \cdot Cl \cdot Cl$ )
	Liquide, bouillant à 193°.
$C^6H^3Br^2 \cdot CH^3$ . . . . .	Toluènes dibromés. . . . . 6 modifications.
	1° ( 1 . 2 . 4 ) ( $CH^3 \cdot Br \cdot Br$ )
	Aiguilles fondant à 107-108°; distillant à 245°.
	2° ( 1 . 3 . 4 ) ( $CH^3 \cdot Br \cdot Br$ )
	Liquide, bouillant à 240°.
On connaît en outre deux modifications solides fondant à 42°,5 et à 60° et deux modifications liquides, bouillant entre 237 et 246°.	
4° $C^6H^5 \cdot CHCl^2$ . . . . .	Bichlorure de benzyle. . . . . Liquide, bouillant à 206°.
$C^6H^5 \cdot CHBr^2$ . . . . .	Bibromure de benzyle. . . . . Liquide, non distillable.
5° $C^6H^4 \cdot Cl \cdot CH^2Cl$ . . . . .	Chlorure de chlorobenzyle. . . . . Liquide, bouillant de 215 à 214°.
6° $C^6H^2 \cdot Cl^3 \cdot CH^3$ . . . . .	Cristaux, fusibles à 76°; distillant à 235°.
$C^6H^3Cl^2 \cdot CH^2Cl$ . . . . .	( 1 . 5 . 4 ) ( $CH^2Cl \cdot Cl \cdot Cl$ )
	Liquide, bouillant à 241°.
$C^6H^4Cl \cdot CHCl^2$ . . . . .	( 1 . 4 ) ( $CHCl^2 \cdot Cl$ )
	Liquide, bouillant à 254°.
$C^6H^3 \cdot CCl^3$ . . . . .	Trichlorure de benzyle. . . . . Liquide, bouillant à 213-214°.
7° $C^6HCl^4 \cdot CH^3$ . . . . .	Fond à 91-92°; bout à 271°.
$C^6H^2Cl^3 \cdot CH^2Cl$ . . . . .	Liquide, distillant à 275°.
$C^6H^3Cl^2 \cdot CHCl^2$ . . . . .	Liquide, distillant à 257°.
$C^6H^4Cl \cdot CCl^3$ . . . . .	Liquide, distillant à 245°.

8°	$C^6Cl^5.C^2H^5$ . . . . .	Fond à 218°; bout à 301°.
	$C^6HCl^4.C^2H^5Cl$ . . . . .	Liquide, bouillant à 296°.
	$C^6H^2Cl^3.C^2HCl^2$ . . . . .	Liquide, bouillant à 280-281°.
	$C^6H^3Cl^2.C^2Cl^3$ . . . . .	Liquide, bouillant à 273°.
9°	$C^6Cl^5.C^2H^2Cl$ . . . . .	Fond à 103°; bout de 325 à 327°.
	$C^6HCl^4.C^2HCl^2$ . . . . .	Liquide, bouillant à 305-306°.
	$C^6H^2Cl^3.C^2Cl^3$ . . . . .	Fond à 82°; bout à 307-308°.
10°	$C^6Cl^5.C^2HCl^2$ . . . . .	Fond à 100°; bout à 334°.
	$C^6HCl^4.C^2Cl^3$ . . . . .	Fond à 104°; bout à 361°.
11°	Le dernier atome d'hydrogène du toluène ne peut être remplacé par Cl; l'action ultime conduit à $C^6Cl^6$ .	

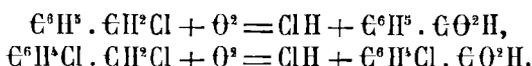
L'éthylbenzine donne lieu à des phénomènes analogues : à froid on forme les composés  $C^6H^4Br.C^2H^5$  ou  $C^6H^3Cl.C^2H^5$ , tandis que sous l'influence de la chaleur on obtient



Les carbures monobenziniques monosubstitués  $C^6H^5.C^2H^{2n+1}$  soumis à l'oxydation au moyen de l'acide azotique ou de l'acide chromique se changent en acide benzoïque; quel que soit le degré de complication du résidu forménique, celui-ci est brûlé et converti en groupe  $C^2O^2H$  qui reste uni au résidu benzinique :



Il en est de même des produits de substitution chlorés ou bromés, dans lesquels le chlore ou le brome entrent dans le groupe méthyle ou forménique. Ils donnent de l'acide benzoïque ou des acides benzoïques chlorés ou bromés :



II. *Carbures monobenziniques bisubstitués*;  $C^6H^4.C^2H^{2m+1}.C^2H^{2n+1}$ . — Que  $m$  et  $n$  soient égaux ou non, ces carbures n'offrent que trois modifications, dues aux positions relatives des deux groupes forméniques.

Les plus importants sont :

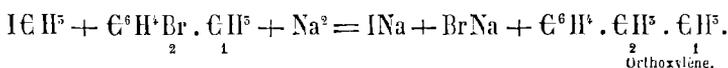
Les 3 xylènes ou diméthylbenzines	$C^6H^4.(C^2H^3)^2$	{ Ortho. Liquide, bouillant à 140-141°. Méta. Liquide, bouillant à 137°. Para. Solide, fusible à 15°; bouillant à 136-137°.
L'éthylméthylbenzine $C^6H^4(C^2H^3)(C^2H^5)$		
dont on connaît les deux modifications.		
La diéthylbenzine $C^6H^4(C^2H^5)^2$ , modification para.		Méta. Liquide, bouillant à 158-159°.
La propylméthylbenzine $C^6H^4(C^2H^3)(C^2H^7)$ ou cymol, modification para.		Para. Liquide, bouillant à 161-162°.
La propylméthylbenzine $C^6H^4(C^2H^3)(C^2H^7)$ ou cymol, modification para.		Liquide, bouillant à 178 à 179°.
La propylméthylbenzine $C^6H^4(C^2H^3)(C^2H^7)$ ou cymol, modification para.		Liquide, bouillant à 175°.
L'amylnméthylbenzine $C^6H^4(C^2H^3)(C^2H^{11})$ .		Liquide, bouillant à 213°.

Quelques-uns de ces carbures, comme les xylènes, se rencontrent dans

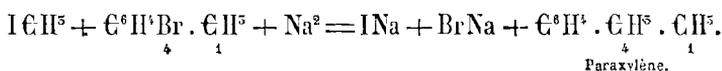
les produits liquides et volatils provenant de la distillation de la houille ou de la surchauffe des pétroles du Caucase.

Comme méthode générale de préparation, on peut employer l'action du sodium sur le mélange d'un iodure forménique avec le dérivé monobromé d'un carbure monobenzinique monosubstitué, le brome étant dans le noyau benzinique. Suivant que l'atome de brome est en position ortho, méta ou para vis-à-vis du résidu forménique, le deuxième résidu qui provient de l'iodure et qui prend la place du brome fournira un carbure monobenzinique bisubstitué ortho, méta ou para.

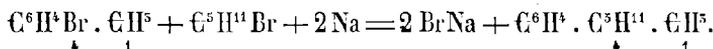
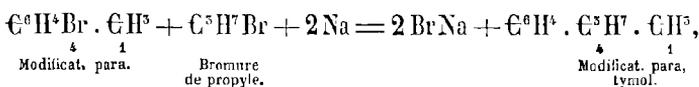
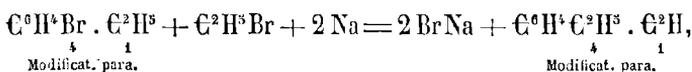
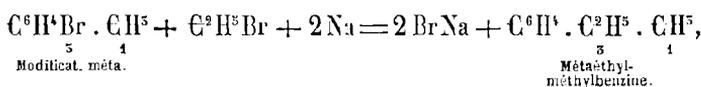
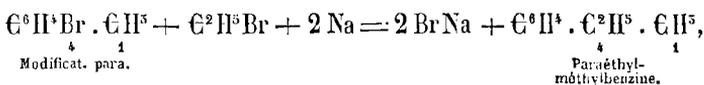
EXEMPLES : Avec le sodium, l'iodure de méthyle et l'orthobromométhylbenzine, on a



En remplaçant l'orthobromométhylbenzine par le dérivé para, on a



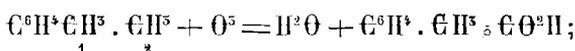
De même :



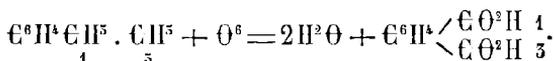
La méthode de MM. Friedel et Crafts conduit également à des carbures monobenziniques bisubstitués, mais on est moins maître d'empêcher la formation de produits secondaires et d'arrêter la réaction en temps utile. Elle consisterait ici à faire réagir un bromure ou un chlorure forméniques sur un carbure monosubstitué, le toluène par exemple.

Les agents oxydants, tels que l'acide azotique étendu ou l'acide chromique, transforment successivement un ou deux des groupes forméniques en groupes  $\overset{O}{C}H$ , qui restent unis au résidu benzinique. Le résultat obtenu varie avec la nature des résidus forméniques et avec leurs positions respectives : l'orthoxyène donne avec l'acide nitrique

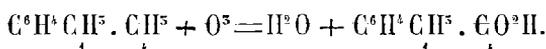
étendu de l'acide tolylique ortho :



le méta-xylène n'est pas attaqué par l'acide nitrique étendu ; avec l'acide chromique, qui brûle et détruit entièrement l'ortho-xylène, il fournit un des trois acides phtaliques

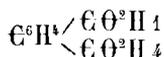


Avec le paraxylène et l'acide azotique étendu, on engendre un acide paratolylique :



La paraéthylméthylbenzine conduit au même résultat que le paraxylène ; la métaéthylméthylbenzine fournit avec l'acide chromique de l'acide isophtalique.

Le paradiéthylbenzine se transforme successivement en acide éthylbenzoïque (para)  $C^6H^4 (C^2H^5)$  .  $C^6H^4$  et en acide téréphtalique :



Avec le cymène ou paraméthylpropylbenzine, l'oxydation donne successivement de l'acide paratolylique  $C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} \underset{1}{C}H^5 \\ \underset{4}{C}O^2H \end{array} \right.$  et de l'acide téréphtalique.

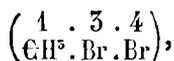
III. *Carbures monobenziniques trisubstitués*,  $C^6H^5 \cdot C^mH^{2m+1} \cdot C^pH^{2p+1}$ .

Triméthylbenzines. . . . .  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Mésitylène (1.3.5) } C^6H^5 (C^1H^3)^3. \text{ Liquide, bouillant à } 165^{\circ}. \\ \text{Pseudocumène (1.3.4). Liquide, bouillant à } 166^{\circ}. \end{array} \right.$

Éthylidiméthylbenzines. . .  $\left\{ \begin{array}{l} 1.3.5 \\ 1.3.4 \end{array} \right\}$  Liquides, bouillant à 184-185°.

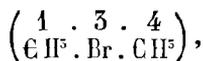
Le mésitylène et le pseudocumène se rencontrent parmi les produits du goudron passant entre 163 et 168°.

En traitant par le sodium un mélange d'iodure de méthyle et de bromoxylène (para ou méta) ou de dibromotoluène

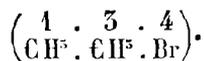


on forme le pseudocumène.

Le bromoparaxylène est donc

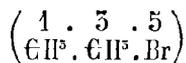


le bromométaxylène étant

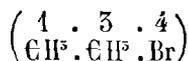


Il est aisé de voir que la substitution de  $\text{C H}^{\circ}$  à  $\text{Br}$  ou de 2 ( $\text{C H}^{\circ}$ ) à  $\text{Br}^2$  dans l'une de ces trois formules conduit forcément à la triméthylbenzine (1 . 3 . 4).

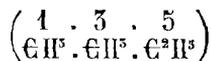
De même, par l'action des deux bromométaxylènes



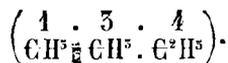
et



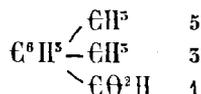
sur le zinc et le bromure d'éthyle, on réalise la synthèse des deux éthyl-diméthylbenzines



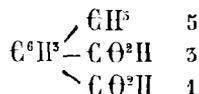
et



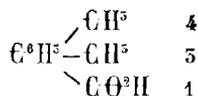
L'oxydation du mésitylène par l'acide azotique étendu conduit à l'acide mésitylénique



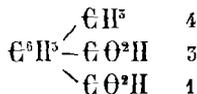
et à l'acide uvitique



Dans les mêmes conditions, la triméthylbenzine (1 . 3 . 4) ou pseudo-cumène fournit l'acide xylidique, isomère de l'acide mésitylénique



et l'acide xylidique, isomère de l'acide uvitique

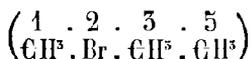


IV. *Carbures monobenziniques tétra, penta et hexasubstitués.* — On ne connaît jusqu'à présent que deux modifications de la tétraméthylbenzine  $C^6H^2(C^6H^3)^4$  :

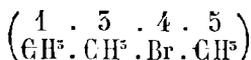
(1 . 3 . 4 . 5) modification liquide;

( ? ) modification solide ou durol, fusible à 79°-80°.

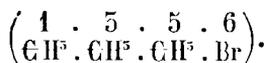
La modification liquide prend naissance par l'action du sodium sur un mélange d'iodure de méthyle et de monobromomésitylène



ou

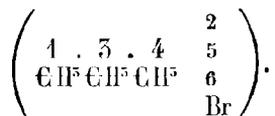


ou



Ces trois combinaisons étant équivalentes, comme il est facile de le voir, conduisent à un seul et même dérivé par la substitution de  $C^6H^3$  à Br.

Pour obtenir le durol, on met en réaction l'iodure de méthyle, le sodium et le monobromopseudocumène



La position du brome n'étant ni déterminée ni indifférente, cette transformation ne fixe pas la constitution du durol.

La réaction de MM. Friedel et Crafts conduit également à la synthèse du durol.

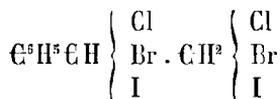
Par l'oxydation avec l'acide nitrique étendu le durol se change en acide durylique  $C^6H^2(C^6H^3)^5C^6O^2H^2$  et en acide cumidique  $C^6H^2(C^6H^3)^3.(C^6O^2H)^2$ .

Les représentants des *carbures monobenziniques penta et hexasubstitués* sont la pentaméthylbenzine  $C^6H(C^6H^3)^5$  et l'hexaméthylbenzine  $C^6(C^6H^3)^6$ , qui se forment dans la réaction de MM. Friedel et Crafts par l'action prolongée du chlorure de méthyle sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium. L'oxydation de ces carbures conduit à des acides différant du produit initial par la transformation d'un plus ou moins grand nombre de groupes  $C^6H^3$  en groupes  $C^6O^2H$ . L'oxydation ultime de l'hexaméthylbenzine donne de l'acide mellique  $C^6(C^6O^2H)^6$ .

Carbures monobenziniques incomplets.

- a) *Éthyléniques*.  $C^6H^5 \cdot CH \cdot CH^2$ . Phényléthylène ou styrol. Liquide incolore, bouillant à  $146^{\circ}$ ; densité = 0,924.  
 $C^6H^5 \cdot CH \cdot CH^2$ . Phénylpropylène. Liquide, bouillant de  $164^{\circ},5$  à  $165^{\circ},3$ ; densité = 0,924 à  $16^{\circ}$ .  
 Un second phénylpropylène  $C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot CH \cdot CH^2$ ; bout à  $155^{\circ}$ .  
 $C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH \cdot CH^2$ . Phénylbutylène. Liquide bouillant de  $176$  à  $178^{\circ}$ ; densité = 0,9015 à  $15^{\circ},5$ .  
 Un second phénylbutylène bout à  $186^{\circ}$ .

On peut les envisager comme des éthylènes substitués. C'est ainsi qu'ils se comportent en présence de tous les agents susceptibles de former des produits d'addition avec l'éthylène et ses dérivés. Le styrol s'unit directement au chlore, au brome ou à l'iode, en donnant



Le chlorure est liquide, le bromure cristallise en feuillets ou en aiguilles incolores fusibles à  $68-89^{\circ}$ .

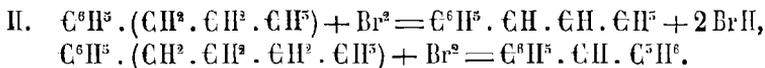
Le dibromure de phénylpropylène cristallise en aiguilles fusibles à  $66^{\circ},5$ .

Le dibromure de phénylbutylène est liquide, s'il dérive du premier isomère bouillant à  $176-178^{\circ}$ . Le dibromure formé aux dépens du deuxième isomère bouillant à  $186^{\circ}$  cristallise en aiguilles fusibles de  $70$  à  $71^{\circ}$ .

Le styrol se forme, entre autres réactions, par la décomposition de l'éthylbenzine bromée<sup>1</sup> sous l'influence de la chaleur ou de la potasse alcoolique :



En chauffant la propylbenzine ou la butylbenzine normales avec une molécule de brome à  $150-160^{\circ}$ , on obtient l'allylbenzine ou le phénylbutylène ( $186^{\circ}$ ) :



Par l'action du sodium sur un mélange de chlorure de benzyle et d'iode d'allyle, on obtient le phénylbutylène :

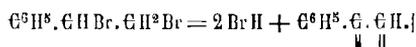


1. Br étant dans le résidu forménique.

Ces diverses méthodes reviennent à soustraire de l'hydrogène ( $H^2$ ) à des carbures monobenziniques monosubstitués complets (réactions I et II), ou à souder deux résidus incomplets  $C^6H^5$ ,  $C^nH^{2n}$  et  $C^mH^{2m-1}$ , mis en présence à l'état naissant : ce qui donne  $C^6H^5$ ,  $C^{n+m}H^{2(n+m)-1}$  (réaction III).

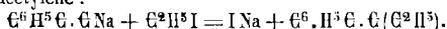
b) *Acétyléniques*. Phénylacétylène  $C^6H^5$ . C. C. H. Liquide, bouillant de 159 à 140°; se

forme par l'action de la potasse alcoolique sur le dibromure de styrol :



Phényléthylacétylène  $C^6H^5$ . C. ( $C^2H^2$ ). Liquide, bouillant de 201 à

205°; se forme par l'action de l'iodure d'éthyle sur le dérivé sodé du phénylacétylène :



Ces carbures participent des propriétés de l'acétylène, dont ils possèdent l'aptitude à souder quatre unités chimiques et à former des précipités avec les solutions ammoniacales de chlorure cuivreux ou de nitrate d'argent. Renfermant un noyau benzinique, ils se prêtent à toutes les substitutions que celui-ci est capable de subir.

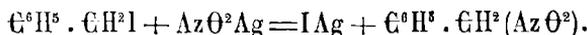
#### Dérivés nitrés des carbures monobenziniques.

La benzine et en général tous les composés contenant un ou plusieurs noyaux benziniques sont remarquables par la facilité avec laquelle ils réagissent sur l'acide azotique monohydraté en donnant des dérivés d'une substitution spéciale, dite nitreuse, à la suite de laquelle un ou plusieurs atomes d'hydrogène se trouvent remplacés dans la molécule par un nombre égal de groupes  $AzO^2$ . Le type d'une réaction de ce genre est représenté par les équations suivantes :

- [1]  $C^6H^6 + AzO^2H = H^2O + C^6H^5(AzO^2)$ .
- [2]  $C^6H^6 + mAzO^2H = mH^2O + C^6H^{6-m}(AzO^2)^m$ ;  $m =$  ou  $< 6$ .
- [3]  $C^6H^{6-n}R^n + mAzO^2H = mH^2O + C^6H^{6-(n+m)}(AzO^2)^mR^n$ ;  $m =$  ou  $< 6 - n$ .  $R =$  résidu monovalent quelconque (Cl, Br,  $C^nH^{2n+1}$ , etc.).

Ce phénomène, que l'équation [1] formule de la façon la plus simple, se produit par le seul contact des deux corps, soit à la température ordinaire, soit sous l'influence de la chaleur. Il est accompagné de dégagement de chaleur. On a vu qu'avec les carbures arborescents et leurs dérivés il est beaucoup moins facile à réaliser. On n'obtient des dérivés nitrés directs que dans des cas exceptionnels. Ceux-ci prennent naissance par la réaction d'un iodure forménique sur le nitrite d'argent. En partant d'un dérivé tel que  $C^6H^5$ .  $C_2H^2I$  (iodure de benzyle), qui se comporte comme de l'iodure de méthyle phénylé, et en le mettant en présence du

nitrite d'argent, on aura



Un semblable composé est isomère de la méthylbenzine nitrée  $\text{C}^6\text{H}^4(\text{Az}\text{O}^2) \cdot \text{C}\text{H}^3$ , au même titre que le chlorure de benzyle  $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{C}\text{H}^2\text{Cl}$  l'est du toluène monochloré  $\text{C}^6\text{H}^5\text{Cl} \cdot \text{C}\text{H}^3$ .

Nous ne nous occuperons ici que des dérivés nitrés du premier genre.

**Dérivés mononitrés des carbures monobenziniques et de leurs produits de substitution chlorés, etc.**

Nitrobenzine $\text{C}^6\text{H}^5(\text{Az}\text{O}^2)$ . . . .	Liquide jaune clair, odeur d'essence d'amandes amères ; bout à 205°, se solidifie à 3°. Densité = 1,20 à 0°.
Nitrochlorobenzines $\text{C}^6\text{H}^4(\text{Az}\text{O}^2)\text{Cl}$ .	Ortho. Aiguilles fusibles à 32°,2, bout à 243°.
	Méta. Gros cristaux rhombiques, fusibles à 44°,4, bout à 233°.
	Para. Prismes fusibles à 83°, bout à 242°.
Nitrobromobenzines $\text{C}^6\text{H}^4(\text{Az}\text{O}^2)\text{Br}$ .	Ortho. Aiguilles fusibles à 41°,5, bout à 261°.
	Méta. Prismes courts, fusibles à 56°, bout à 256°,5.
	Para. Longs prismes fusibles à 126-127°, bout à 255-256°.
Nitroiodobenzines $\text{C}^6\text{H}^4(\text{Az}\text{O}^2)\text{I}$ .	Ortho. Longues aiguilles aplaties, fond à 49°,4.
	Méta. Paillettes fusibles à 35-36°, bout à 280°.
	Para. Aiguilles fusibles à 171°,3.
Nitrocyanobenzines $\text{C}^6\text{H}^4(\text{Az}\text{O}^2)\text{Cy}$	Ortho. ?
	Méta. Aiguilles fusibles à 117-181°.
	Para. Feuilletés fusibles à 147°.
	1 . 2 . 4 Longues aiguilles fusibles à 32°,2.
Nitrodichlorobenzines $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^2(\text{Az}\text{O}^2)$ .	$\text{Az}\text{O}^2 \text{ Cl Cl}$
	1 . 2 . 5 Prismes fusibles à 55°.
	$\text{Az}\text{O}^2 \text{ Cl Cl}$
	1 . 3 . 5 Feuilletés fusibles à 65°,4.
	$\text{Az}\text{O}^2 \text{ Cl Cl}$
1 . 5 . 4 Aiguilles fusibles à 43°.	
Nitrodibromobenzines $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}^2(\text{Az}\text{O}^2)$ .	$\text{Az}\text{O}^2 \text{ Cl Cl}$
	1 . 2 . 4 Tables jaunes, fusibles à 61°,6.
	$\text{Az}\text{O}^2 \text{ Br Br}$
	1 . 2 . 5 Tables jaune-verdâtre, fusibles à 85°,4.
	1 . 3 . 5 Feuilletés minces, fusibles à 104°,5.
	1 . 3 . 4 Prismes fusibles à 58°,5.
Nitrotrichlorobenzine . . . .	1 . 2 . 6 Prismes fusibles à 82°,6.
	1 . 2 . 4 . 5 Aiguilles fusibles à 58°, bout à 273°.
	$\text{Az}\text{O}^2 \text{ Cl Cl Cl}$
	1 . 2 . 4 . 5 Aiguilles jaunes, fusibles à 93°,5.
	$\text{Az}\text{O}^2 \text{ Br}$
Nitrotribromobenzines $\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}^3(\text{Az}\text{O}^2)$ .	1 . 2 . 3 . 6 Tables rhombiques, sublimables à 187°, sans fusion préalable,
	1 . 2 . 3 . 5 Aiguilles fusibles à 119°,5.
	1 . 3 . 4 . 5 Cristaux polyédriques, fusibles à 112°.
	1 . 2 . 4 . 6 Prismes fusibles à 125°.
Nitrotétrabromobenzine $\text{C}^6\text{H}\text{Br}^4(\text{Az}\text{O}^2)$ .	. . . Paillettes fusibles à 96°.
Nitrométhylbenzines ou nitrotoluènes $\text{C}^6\text{H}^4(\text{Az}\text{O}^2) \cdot \text{C}\text{H}^3$ .	Ortho. Liquide jaune, bouillant de 222 à 223°.
	Méta. Cristaux fusibles à 16°, bout à 250-231°.
	Para. Prismes incolores, fusibles à 54°, bout à 236°.

	1 . 2 . 4	Longues aiguilles, fusibles à 45°,3, bout à 256-257°.
	$\text{C}_6\text{H}_5 \text{Az} \Theta^2 \text{Br}$	
	1 . 3 . 4	Aiguilles fines, fusibles à 34°.
Bromonitrométhylbenzines $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}(\text{Az} \Theta^2) \text{C}_6\text{H}_5$ .	$\text{C}_6\text{H}_5 \text{Az} \Theta^2 \text{Br}$	
	1 . 2 . 3	Gros cristaux rhombiques, fusibles à 55°, bout à 267°.
	$\text{C}_6\text{H}_5 \text{Az} \Theta^2 \text{Br}$	
	1 . 2 . 5	Prismes fusibles à 86°, bout à 269-270°.
	$\text{C}_6\text{H}_5 \text{Az} \Theta^2 \text{Br}$	
Nitrométaxylène. . . . .		Liquide jaune, solidifiable au-dessous de 0° en cristaux fusibles à + 2°, bout à 237-239°.
Nitroparaxylène. . . . .		Liquide jaunâtre, non solidifiable, bout à 234-237°.
Nitroéthylbenzines. . . . .	Ortho.	Liquide, bouillant de 227 à 228°.
	Para.	Liquide, bouillant de 245 à 246°.
Nitromésitylène, ou nitrotri- méthylbenzine. . . . .		Prismes incolores, fusibles à 42°, bouillant à 255°.
Nitropseudocumène. . . . .		Aiguilles fusibles à 71°, bout à 265°.
Nitrocymènes. . . . .		Liquide.
		Cristallin, fusible à 124°,5.
Nitrostyrol. . . . .		Prismes volumineux.

**Dérivés binitrés des carbures monobenziniques.**

Binitrobenzines. . . . .	Ortho.	Grandes tables monocliniques, fusibles à 118°.
	Méta.	Longs prismes rhombiques, fusibles à 89°,8.
	Para.	Prismes monocliniques, fusibles à 171-172°.
Binitrochlorobenzines. . . . .	1 . 2 . 4	Prismes fusibles à 53°,4.
	$\text{Cl Az} \Theta^2 \text{Az} \Theta^2$	
Binitrobromobenzines. . . . .	1 . 3 . 4	2 modifications dimorphes, fondant à 36°,3 et à 38°,8.
	$\text{Br Az} \Theta^2 \text{Az} \Theta^2$	
Binitroiodobenzines. . . . .	1 . 2 . 4	Gros cristaux, fusibles à 75°,3.
	$\text{I Az} \Theta^2 \text{Az} \Theta^2$	
Binitrotoluènes. . . . .	1 . 5 . 4	Prismes tabulaires jaunes, fusibles à 59°,4.
	1 . 2 . 4	Prismes tabulaires jaunes, fusibles à 88°,5.
Binitrométaxylène. . . . .	1 . 2 . 6	Tables rhombiques orangées, fusibles à 113°,5.
	1 . 2 . 4	Longues aiguilles incolores, fusibles à 70°,5.
Binitroparaxylènes. . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5 \text{Az} \Theta^2 \text{Az} \Theta^2$	
	?	Aiguilles, fusibles à 60°.
Binitromésitylène. . . . .		Cristaux en aiguilles incolores, fusibles à 95°.
Binitroparaxylènes. . . . .		Par l'action de l'acide nitrique fumant sur le paraxylène, on obtient deux isomères. L'un est en aiguilles fusibles à 123°,5, l'autre forme de gros cristaux monocliniques, fusibles à 93°.
Binitromésitylène. . . . .		Fines aiguilles incolores, fusibles à 86°.

**Dérivés trinitrés des carbures benziniques.**

Trinitrobenzine. . . . .		Paillettes blanches, fusibles à 121-122°.
Trinitrochlorobenzine. . . . .	1 . 2 . 4 . 6	Aiguilles fusibles à 83°.
	$\text{Cl Az} \Theta^2 \text{Az} \Theta^2 \text{Az} \Theta^2$	
Trinitrotoluène. . . . .		Aiguilles incolores, fusibles à 82°.
Trinitrométaxylène. . . . .		Aiguilles incolores, fusibles à 176°.
Trinitroparaxylène. . . . .		Longues aiguilles incolores, fusibles à 137°.
Trinitromésitylène. . . . .		Aiguilles, fusibles à 232°.
Trinitropseudocumène. . . . .		Prismes quadratiques incolores, fusibles à 185°.

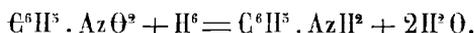
Les produits mononitrés s'obtiennent généralement très facilement par l'action directe de l'acide azotique fumant sur le carbure. Comme

le phénomène dégage beaucoup de chaleur, il convient de le modérer en n'ajoutant le carbure que peu à peu et en refroidissant. On emploie un excès d'acide azotique, afin d'absorber l'eau provenant de la nitration.

Les dérivés bi et trinitrés exigent généralement l'usage de mélanges d'acide sulfurique monohydraté ou même fumant et d'acide azotique monohydraté et le concours d'une température plus ou moins élevée; il y a avantage à former d'abord le dérivé mononitré et à soumettre celui-ci à l'influence du mélange azotosulfurique.

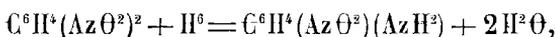
L'insolubilité ou le peu de solubilité dans l'eau de tous ces composés permet de les séparer de l'excès d'acide azotique et d'acide sulfurique et de les laver. Pour purifier les dérivés nitrés solides, on les fait cristalliser à plusieurs reprises dans des dissolvants appropriés, alcool, benzine, etc.

Soumis à l'influence des agents réducteurs, susceptibles de fournir de l'hydrogène naissant, les dérivés mononitrés sont convertis finalement en dérivés amidés par la transformation du groupe  $AzO^2$  en groupe  $AzH^2$  :

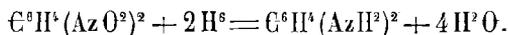


On se sert, à cet effet, d'hydrogène sulfuré en solution alcoolique et ammoniacale, de mélanges de zinc ou de fer et d'acides chlorhydrique ou acétique, ou d'étain et d'acide chlorhydrique. Dans certains cas on voit se former des termes d'une réduction moins complète, que nous décrivons plus loin sous le nom de *dérivés azoïques*.

Les dérivés binitrés peuvent éprouver dans les mêmes conditions une réduction partielle qui les transforme en composés nitramidés



ou une réduction totale conduisant à des produits diamidés

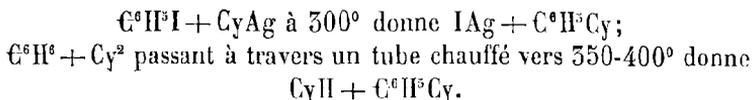


Une remarque analogue s'applique aux dérivés trinitrés.

#### Dérivés cyanés des carbures monobenziniques.

On connaît des dérivés cyanés de la benzine et de ses homologues. Ils se préparent le plus souvent par des méthodes indirectes, que nous aurons l'occasion d'étudier plus loin. La seule dont nous puissions parler ici consiste à faire réagir un dérivé iodé sur du cyanure d'argent ou le cyanogène sur le carbure lui-même, à des températures suffisamment

élevées :



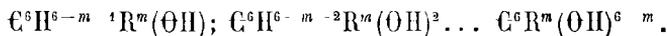
La cyanobenzine ou benzonitrile  $\text{C}^6\text{H}^5\text{Cy}$ , obtenue aussi par déshydratation de la benzamide  $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{C}\text{O} \cdot \text{AzH}^2$ , au moyen de l'acide phosphorique anhydre, est isomère de la phénylcarbylamine  $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{Az}\text{C}$  préparée par l'action du chloroforme sur l'aniline en présence de la potasse.

L'isomérisie des cyanures et des isocyanures forméniques se retrouve donc dans la série aromatique.

Cyanobenzine $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CAz}$ . . . . .	Liquide; bouillant à $191^\circ$ .
Cyanochlorobenzine. . . . .	} Ortho. Cristaux, fusibles à $42\text{-}45^\circ$ ; bout à $252^\circ$ . } Méta. Prismes, fusibles à $59^\circ$ .
Cyanobromobenzine. . . . .	
Cyanoiodobenzine. . . . .	Méta. Cristaux, fusibles à $38^\circ$ ; bouillant à $225^\circ$ .
Isocyanobenzine ou phénylcarbylamine $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{Az}\text{C}$ . . . . .	Méta. Aiguilles incolores, fusibles à $41^\circ$ .
Bicyanobenzine $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CAz})^2$ . . . . .	} Méta. Cristaux incolores, fusibles de $156$ à $160^\circ$ . } Para. Prismes incolores, fusibles à $220^\circ$ ; sublimes sans décomposition.
Cyanonitrobenzine. . . . .	
Cyanotoluène $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}_3)(\text{CAz})$ . . . . .	} Méta. Longues aiguilles, fusibles de $117$ à $118^\circ$ . } Para. Feuilletés brillants, fusibles à $147^\circ$ .
Cyanure de benzyle $\text{C}^6\text{H}^3 \cdot \text{C}\text{H}_2(\text{CAz})$ . . . . .	
	} Ortho. Liquide incolore; bout à $200^\circ$ , $206^\circ$ . } Para. Aiguilles incolores, fusibles à $25^\circ, 5$ ; bout à $218^\circ$ .
	. . . Liquide incolore; bout à $232^\circ$ .

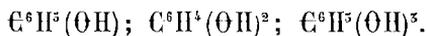
**Phénols ou dérivés hydroxylés des carbures monobenziniques.**

Dans les carbures monobenziniques, on peut remplacer théoriquement par le groupe monovalent OH (hydroxyle) autant d'atomes d'hydrogène qu'il en reste de disponibles. Un carbure de la forme  $\text{C}^6\text{H}^{6-m}\text{R}^m$  ( $m < 6$ ) serait donc apte à fournir les phénols suivants :



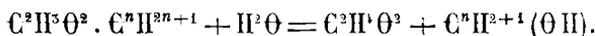
En réalité la substitution ne dépasse pas le troisième degré.

Pour la benzine, par exemple, on ne connaît que les dérivés mono, bi et trihydroxylés :



La substitution du groupe monovalent OH ne se fait pas dans les mêmes conditions qu'avec les carbures arborescents. On a vu que  $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$  peut être converti en dérivé monochloré  $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}\text{Cl}$ , susceptible de réagir facilement sur l'acétate de soude, en produisant un éther acétique  $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}^2 \cdot \text{C}^n\text{H}^{2n+1}$ , que la potasse dédouble en acide acétique et en

alcool :



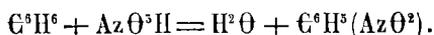
La benzine et les carbures benziniques subissent aisément la substitution chlorée :



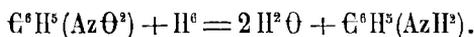
Le dérivé monochloré et en général les dérivés chlorés dans lesquels le chlore entre dans le noyau benzinique possèdent une grande stabilité et ne se prêtent nullement à des réactions de double échange de l'ordre de celles qui sont formulées plus haut.

Deux méthodes dont l'application est étendue permettent de convertir un carbure benzinique en dérivé hydroxylé :

1° Le carbure est transformé en produit nitré (mono) :



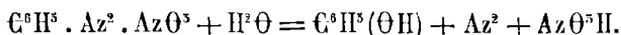
Le dérivé nitré est réduit et fournit un dérivé amidé :



Le nitrate du dérivé amidé traité par l'acide azoteux donne le nitrate d'un dérivé diazoïque :



Enfin le nitrate du dérivé diazoïque bouilli avec l'eau se change en phénol, en dégageant de l'azote :

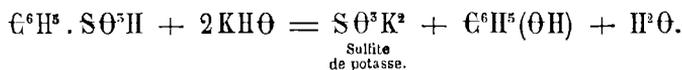


Dans la dernière réaction le groupe  $OH$  prend la place du groupe  $Az^2 \cdot AzO^5$ , qui se dédouble en azote et en acide azotique hydraté (Griess).

2° L'acide sulfurique transforme le carbure benzinique en acide sulfoconjugué :



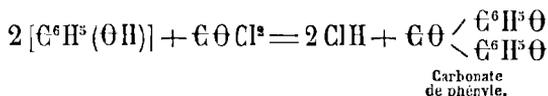
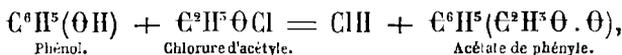
Ce dernier fondu avec la potasse échange le groupe  $SO^5H$  contre  $OH$  :



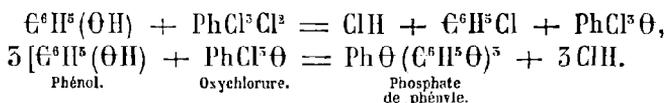
Depuis les travaux de MM. Dusart, Wurtz et Kekulé, on prépare par cette méthode un grand nombre de phénols, aussi bien les monophénols que les polyphénols.

Les propriétés chimiques des phénols ne se confondent pas avec celles des alcools. Elles révèlent néanmoins des analogies marquées. Comme

les alcools, ils sont susceptibles de donner des éthers composés. Ceux-ci se préparent généralement par l'action des chlorures d'acides ou des acides anhydres sur les phénols :



Cette dernière réaction doit se dédoubler ainsi :



Les oxacides hydratés et les hydracides ne réagissent que très difficilement ou point. Ainsi l'acide chlorhydrique ne donne pas directement du chlorure de phényle.

Les éthers composés de phénols fixent de l'eau dans certaines conditions et se scindent en acide et en phénol.

Si l'éthérification des alcools phényliques est moins aisée que celle des alcools ordinaires, les tendances acides, c'est-à-dire la faculté de faire double décomposition avec les oxydes anhydres ou hydratés est au contraire plus accentuée.

L'alcool éthylique ne produit des éthylates que sous l'influence des oxydes anhydres, tels que la chaux, la baryte, ou par l'action des métaux alcalins ; encore est-il nécessaire de chauffer à des températures plus ou moins élevées pour activer les phénomènes. Les éthylates de baryte, de chaux, de potasse, de soude une fois formés se décomposent immédiatement en présence de l'eau. En effet, la chaleur de formation des hydrates alcalins ou alcalino-terreux est notablement plus forte que celle des éthylates. Les phénols, au contraire, agissent directement, non seulement sur les oxydes anhydres, mais encore sur les hydrates d'oxydes, et les phénates ne se décomposent pas sous l'influence de l'eau, leur chaleur de formation étant supérieure à celle des hydrates. Ces différences entre les alcools proprement dits et les phénols ne sont nullement absolues et ne résident que dans la plus ou moins grande facilité à donner tel ou tel phénomène et à engendrer tel ordre de dérivés.

Parmi les alcools nous trouvons également des représentants susceptibles de décomposer les hydrates d'oxydes ; telle est la glycérine, qui,



aux deux groupes R et R' qu'il renferme, tandis qu'un oxyde mixte benzinique  $O \begin{matrix} \searrow C^6H^5 \\ \swarrow R \end{matrix}$  donnera de préférence des dérivés contenant encore les deux groupes  $C^6H^5$  et R.

## Monophénols monobenziniques.

1° Monophénol de la benzine, phénol proprement dit,  $C^6H^5 \cdot OH$ .

Gros prismes incolores, odeur spéciale, saveur brûlante, solubles dans 15 parties d'eau à la température ordinaire; fond à  $42^\circ$ ; bout à  $181^\circ,5$ . Densité = 1,065 à  $18^\circ$ .

Se trouve dans les produits goudronneux provenant de la distillation sèche de la houille, des os, du bois, de certaines résines, dans le castoréum et l'urine des herbivores.

Il s'obtient synthétiquement par l'une des deux méthodes indiquées plus haut : 1° décomposition par l'eau bouillante de l'azotate ou d'un sel quelconque de diazobenzine; 2° en fondant avec la potasse le dérivé monosulfoconjugué de la benzine.

2° Monophénol de la méthylbenzine ou du toluène, crésol,  $C^6H^4 \cdot CH^3 \cdot OH$ .

Comme dérivé bisubstitué de la benzine, ce corps doit offrir, et offre en effet, trois modifications isomériques.

1° Orthocrésol,  $C^6H^4 \cdot \underset{1}{CH^3} \cdot \underset{2}{OH}$ . Masse cristalline, incolore; fond à  $31-31^\circ,5$ ; bout de  $185$  à  $186^\circ$ . S'obtient avec le dérivé diazoïque de l'orthotoluidine; avec l'acide sulfoconjugué ortho-sulfotoluilique  $C^6H^4 \cdot CH^3 \cdot SO^3H$ .

2° Métacrésol,  $C^6H^4 \cdot \underset{1}{CH^3} \cdot \underset{3}{OH}$ . Liquide incolore, non solidifiable; bout à  $201^\circ$

3° Paracrésol,  $C^6H^4 \cdot \underset{1}{CH^3} \cdot \underset{4}{OH}$ . Prismes incolores, fond à  $36^\circ$ ; bout à  $199^\circ$ ; se prépare comme l'orthocrésol avec le dérivé diazoïque de la paratoluidine ou avec l'acide parasulfotoluilique.

L'ortho et le paracrésol se rencontrent ensemble avec le phénol ordinaire dans les goudrons de houille et de bois.

3° Monophénol de la diméthylbenzine ou du xylène, xylénol,  $C^6H^3(CH^3)_2 \cdot OH$ .

On n'en connaît que deux modifications :

1° Cristaux incolores, fusibles à  $75^\circ$ ; bout à  $216^\circ$ ; s'obtient par fusion avec la potasse des dérivés monosulfoconjugués des méta et paraxylènes du goudron de houille.

- 2° Liquide incolore, bouillant de 206°,5 à 208°,5 ; se forme surtout aux dépens du dérivé monosulfoconjugué du méta-xylène.
- 4° Monophénol de l'éthylbenzine,  $C^6H^4 . C^2H^5 . OH$ .  
La modification para constitue de gros prismes incolores, fusibles à 47-48°; bout à 211°; se sépare par fusion avec la potasse du dérivé monosulfoconjugué de l'éthylbenzine.  
Le phlorol obtenu par voie indirecte (décomposition par la chaux du phlorétate de baryte), et dont la constitution n'est pas bien connue, est très probablement un phénol de l'éthylbenzine isomère du premier ; liquide bouillant à 220°.
- 5° Monophénol du mésitylène,  $C^6H^2(C^2H^5)^3OH$ .  
Cristaux fusibles à 68-69°; bout à 220°; s'obtient par l'une ou l'autre des deux méthodes générales employées pour la synthèse des phénols.
- 6° Monophénol de la méthylpropylbenzine,  $C^9H^5 . C^3H^7 . C^3H^7 . OH$ .  
1°  $C^6H^3 . OH . C^3H^7C^3H^7$ , thymol, contenu dans les essences de thym et de *Monarda punctata*. Cristaux incolores, fusibles à 44°; bout à 250°.  
2°  $C^6H^3 . OH . C^3H^7 . C^3H^7$ , cymophénol ou carvacrol; huile incolore, épaisse, bouillant de 232 à 232°,5; ne se solidifie pas à — 25°.

## Diphénols monobenziniques.

- 1° Diphénols de la benzine,  $C^6H^4(OH)^2$ .  
Comme dérivé bisubstitué il offre trois modifications.
- 1° Orthodiphénol,  $C^6H^4(OH)_2$ ; pyrocatéchine, acide oxyphénique. Prismes rhombiques, fusibles à 104°; bout à 245°,5. Se forme en même temps que la résorcine par la fusion avec la potasse des dérivés ortho, monochlorés, monobromés ou monoiodés du phénol; elle prend encore naissance par la distillation sèche d'une foule de principes immédiats, catéchine, acide morintannique, etc.
- 2° Métadiphénol,  $C^6H^4(OH)_2$ ; résorcine; cristaux rhombiques incolores, fusibles à 110°; bout à 271°. S'obtient par fusion avec la potasse des acides bromosulfobenzolique ou disulfobenzolique, des chloro ou bromophénols, ainsi que d'un grand nombre de résines (*galbanum, asa foetida*, etc.).
- 3° Paradiphénol,  $C^6H^4(OH)_2$ ; hydroquinone; prismes incolores, fusibles à 169°; sublimables. S'obtient par la décom-

position du paraiodophénol sous l'influence de la potasse à 180°, par la distillation de l'acide quinique, par hydrogénation de la quinone. (Voir *Quinones*.)

2° Diphénols du toluène,  $C^9H^7 \cdot CH^3 \cdot (OH)^2$ .

1° Orcine; prismes monocliniques, incolores; fond à 86°; bout à 290°; se forme comme produit du dédoublement de certains acides contenus dans les lichens à orseille. Elle se prépare synthétiquement en fondant avec de la potasse le dérivé monochloré du dérivé monosulfoconjugué du toluène.

2° Isorcine; aiguilles incolores; fond à 87°; bout à 260°; s'obtient par la fusion avec la potasse du dérivé disulfoconjugué du toluène.

3° Diphénols,  $C^8H^6(OH)^2$ . Structure indéterminée :

1° Hydrophlorone; paillettes nacrées fusibles et sublimes; s'obtient par l'action de l'acide sulfureux sur la phloronc. (Voir *Quinones*.)

2° Bêtaorcine. Prismes quadratiques, sublimes; dérive du dédoublement de certains principes des lichens (acide busnique).

4° Diphénol,  $C^{10}H^{12}(OH)^2$ .

Thymohydroquinone; prismes transparents; fusibles à 139°,5; sublimes; s'obtient par l'action de l'acide sulfureux sur la thymoquinone. (Voir *Quinones*.)

#### Triphénols monobenziniques.

1° Triphénols de la benzine.

1° Pyrogallol (acide pyrogallique)  $C^6H^3 \cdot \underset{1}{OH} \cdot \underset{2}{OH} \cdot \underset{4}{OH}$ . Aiguilles ou feuillets incolores, brillants, sublimes. Se forme par la décomposition pyrogénée de l'acide gallique.

2° Phloroglucine,  $C^6H^3 \cdot (OH)^3$ ; structure indéterminée. Cristaux rhombiques contenant 2 molécules d'eau; fusible à 220°; se forme par la fusion avec la potasse d'un grand nombre de principes immédiats (quercétine, phlorétine, gomme gutte).

2° Triphénol du xylène,  $C^8H(C^6H^3)(OH)^3$ .

Gros cristaux incolores, à 1 molécule d'eau; fusible à 121-122°; s'obtient par l'action de l'acide sulfureux aqueux sur l'oxymétaxylolquinone. (Voir *Quinones*.)

#### Produits de substitution des phénols.

Les phénols se prêtent à deux ordres distincts de substitution. Dans

le premier, c'est l'hydrogène des groupes OH qui est remplacé soit par un élément, soit par un résidu complexe monovalent.

Dans le second, la substitution porte sur l'hydrogène encore disponible du noyau benzénique. Les produits dérivés se laissent envisager comme des termes polysubstitués des carbures benzéniques.

Le trinitrophénol, par exemple,  $C^6H^2(AzO^2)^3(OH)$  représente de la benzène tétrasubstituée; le phénol quintichloré  $C^6Cl^5.OH$  est une benzène hexasubstituée.

Les deux ordres de substitution sont réalisables simultanément; c'est ainsi que le picrate de potasse  $C^6H(AzO^3)^3OK$  représente du phénol potassé trinitré.

Nous ne nous occuperons ici que des dérivés du premier ordre, qui se rattachent plus directement aux phénols, réservant les autres à la suite des produits de substitution des carbures monobenzéniques. L'acide phénique  $C^6H^5OH$  pouvant être considéré comme le type le plus net et le plus parfait des phénols, envisageons, comme exemples, les produits substitués où R remplace H du groupe OH.

*Phénates.* — Le phénol se dissout aisément dans les lessives concentrées de potasse et de soude; il semble former dans ces conditions des combinaisons moléculaires de  $C^6H^5OH$  avec  $KHO$  ou  $NaHO$ , sans élimination d'eau, plutôt que des phénates  $C^6H^5.OK$  ou  $C^6H^5.ONa$ . Ces combinaisons de l'acide phénique et des alcalis sont très peu stables en présence d'un excès d'eau. Il suffit de soumettre leurs dissolutions à la distillation pour éliminer la presque totalité de l'acide.

Il en est de même pour la combinaison ammoniacale, qu'une légère élévation de température détruit complètement. Les véritables phénates  $C^6H^5.OK$  ou  $C^6H^5.OM$  se forment par l'action des métaux alcalins sur l'alcool phénolique sec; il se dégage de l'hydrogène :



et la réaction est comparable à celle du potassium ou du sodium sur les alcools.

Romel a obtenu une combinaison cristallisée de  $C^6H^5.OH$  avec  $KHO$  en ajoutant 62,6 parties de phénol à 37,4 parties de potasse fondue, ou en mélangeant des solutions alcooliques de potasse et de phénol et en évaporant.

Le phénate de baryte obtenu directement par l'union du phénol avec l'hydrate barytique et évaporation dans le vide représente également une combinaison moléculaire :



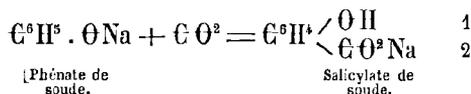
Le phénate de potasse dissous donne avec les sels métalliques des pré-

cipités du même ordre :

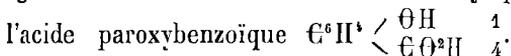


Les dérivés sodés ou potassés des monophénols absorbent l'acide carbonique à des températures convenables et fournissent des acides alcools.

Ainsi avec le phénate de soude et l'acide carbonique on obtient du salicylate de soude :

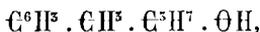


En remplaçant le sodium par le potassium, l'acide carbonique est également fixé, mais au lieu d'acide salicylique il se forme un isomère,

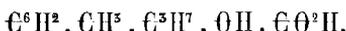


Sous l'influence de l'acide carbonique, les sels sodiques des trois modifications du crésol  $C^6H^4 \cdot CH^3 \cdot OH$  donnent trois acides distincts :  $C^6H^3 \cdot CH^3 \cdot OH$ ,  $CO_2H$  ( $\alpha$ ,  $\epsilon$ ,  $\gamma$ ).

Les dérivés sodés du thymol et du cymphénol,



sont convertis par l'acide carbonique en deux acides isomères :



La substitution d'un résidu organique monovalent R à l'hydrogène, du groupe OH, donne des termes de la forme  $C^6H^5 \cdot OMR$ .

R peut être un résidu forménique  $C^2H^{2n+1}$  ou benzinique tel que  $C^6H^5$  ou  $C^2H^{2n-7}$  ou un résidu d'acide  $R \cdot CO_2H - OH = R \cdot CO -$ .

Dans le premier cas on a des éthers du phénol envisagé comme un acide; dans le second genre d'éthers le phénol joue le rôle d'alcool vis-à-vis de l'acide dont le résidu  $RCO_2$  remplace H.

Les principaux éthers du phénol sont :

L'éther diphénylique,  $C^6H^5 \cdot O \cdot C^6H^5$ . Aiguilles incolores, fusibles à 28° et distillant à 246°; insoluble dans l'eau. Il s'obtient par l'action du phénol sur le sulfate de diazobenzine :



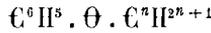
L'éther méthylphénylique,  $C^6H^5 \cdot O \cdot CH^3$ . Liquide distillant à 152°; il se forme par l'action de l'iodure de méthyle sur le phénate de potasse :



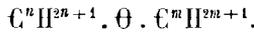
En remplaçant l'iodure de méthyle par de l'iodure d'éthyle, de l'iodure

d'amyle ou par le bromure d'éthylène, on réalise la synthèse de l'éther éthylphénylique  $C^6H^5 \cdot \theta \cdot C^2H^5$ , liquide bouillant à  $172^{\circ}$ ; de l'éther amylphénylique  $C^6H^5 \cdot \theta \cdot C^5H^{11}$ , liquide bouillant à  $225^{\circ}$ ; de l'éther éthyléno-phénylique  $\begin{matrix} C^6H^5 \cdot \theta \\ C^6H^5 \cdot \theta \end{matrix} > C^2H^3$ , cristaux fusibles à  $95^{\circ}$ .

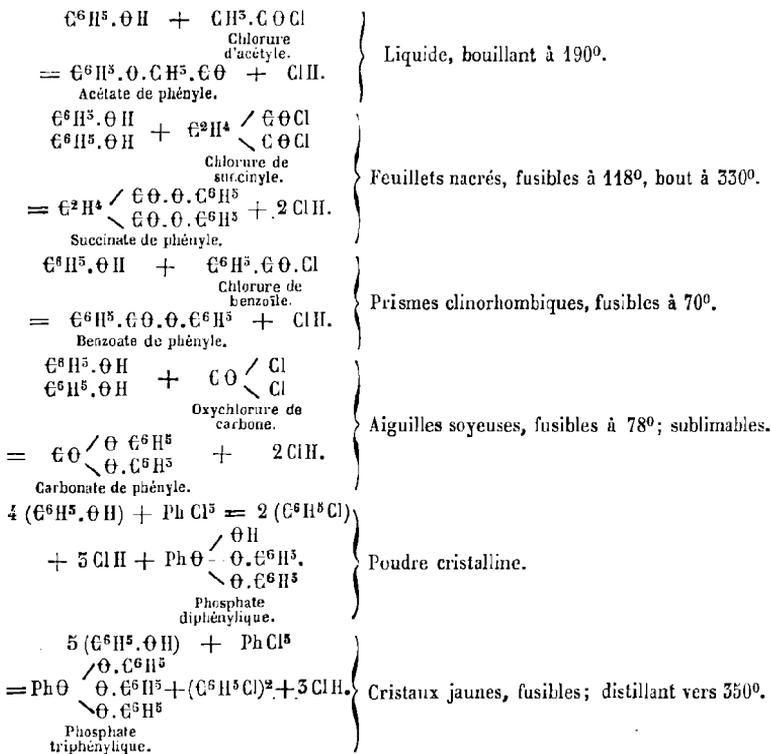
Ces sortes d'oxydes mixtes benzinofornéniques



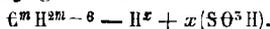
se forment donc par des méthodes simples de double décomposition analogues à celles qui servent à préparer les oxydes mixtes forméniques



Les éthers phényliques contenant un résidu d'acide associé à un résidu benzinique se préparent le mieux par l'action des chlorures d'acides sur le phénol.



#### Dérivés sulfoconjugués des carbures monobenziniques

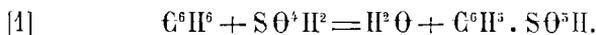


On donne le nom de dérivés sulfoconjugués ou d'acides sulfoniques

aux acides complexes qui résultent de l'action de l'acide sulfurique concentré et même fumant sur un carbure benzinique. Ils peuvent être mono, bi ou polysubstitués, suivant que l'on insiste plus ou moins sur l'action de l'acide sulfurique ou que l'on fait intervenir des acides plus ou moins riches en acide anhydre et des températures plus ou moins élevées. Les dérivés bi et polysubstitués présentent le plus souvent plusieurs modifications isomériques, conformément aux règles posées plus haut concernant les substitutions multiples dans le noyau benzinique.

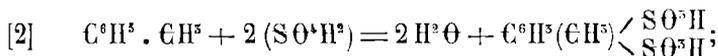
Les dérivés sulfoconjugués sont des acides énergiques, solubles dans l'eau et donnant des sels généralement solubles et cristallisables. Le degré de basicité dépend du nombre de substitutions opérées, chaque résidu  $\text{SO}^5\text{H}$  introduit apportant 1 atome d'hydrogène basique.

La réaction génératrice est représentée de la manière la plus simple par l'équation

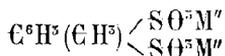


Le dérivé  $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{S}\Theta^5\text{H}$  est monobasique et donne des sels représentés par la formule  $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{S}\Theta^5\text{M}$ .

L'équation [2] formule une substitution multiple



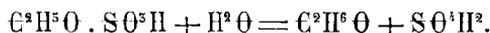
l'acide est bibasique; ses sels sont représentés par



Les précédentes réactions s'appliquent non seulement aux carbures à noyaux benziniques, mais encore à leurs dérivés substitués, tels que les phénols, les acides aromatiques et en général à la plupart des corps contenant un ou plusieurs noyaux benziniques.

Le groupe  $\text{SO}^5\text{H}$  est très fortement lié au groupe résidu benzinique dont il fait partie; il ne se prête pas aux réactions de doubles échanges si faciles à réaliser avec les éthers sulfuriques, acides ou neutres.

Dans l'acide sulfovinique  $\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \Theta \cdot \text{S}\Theta^5\text{H}$  on peut également admettre l'existence d'un résidu  $\text{SO}^5\text{H}$  lié à  $\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \Theta$ . On sait que cet acide régénère avec la plus grande facilité l'acide sulfurique et l'alcool qui ont servi à le préparer :



Il n'en est pas de même avec les acides sulfoniques; on peut les faire bouillir indéfiniment avec les lessives concentrées sans les dédoubler. Cette résistance rappelle celle des dérivés benziniques chlorés, bromés, etc.; elle est du même ordre, elle dépend des mêmes causes.



de durée, de température et de concentration de l'acide sulfurique, ainsi que les proportions relatives d'acide ayant été déterminées par expérience.

L'action étant terminée et le carbure ayant disparu, le liquide homogène est versé dans une grande quantité d'eau qui ne doit rien précipiter.

Le liquide est ensuite saturé avec de la craie, de la chaux, ou même avec du carbonate de baryte. L'excès d'acide sulfurique se précipite sous forme de sulfates de chaux ou de baryte peu ou point solubles. On filtre après neutralisation complète. Le sel sulfoconjugué reste dans la liqueur. En précipitant exactement la baryte par une dose convenable et strictement équivalente d'acide sulfurique on met l'acide en liberté. Il suffit de concentrer. On peut aussi transformer en sel de potasse ou de soude en précipitant la chaux ou la baryte par du carbonate de potasse ou par du carbonate de soude.

Le sel de plomb préparé en neutralisant le liquide acide par du carbonate de plomb, décomposé, en solution aqueuse, par l'hydrogène sulfuré, fournit l'acide très pur.

Les acides sulfoniques sont solubles dans l'eau, de saveur et de réactions acides, fixes et souvent cristallisables.

Les principaux acides sulfoconjugués dérivés des carbures monobenziniques sont :

1° L'acide benzomonosulfonique,  $C^6H^5 \cdot SO^2H$ . Il se prépare en agitant de la benzine avec de l'acide sulfurique faiblement fumant, jusqu'à dissolution, à une température peu élevée, puis en étendant d'eau. Cristaux tabulaires à quatre pans, déliquescents, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

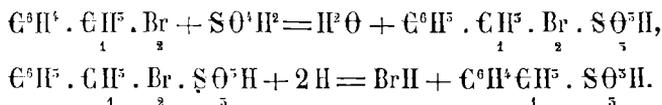
Sel de baryte  $C^6H^5 \cdot SO^2\frac{Ba}{2} + 1/2 H^2O$ ; cristaux tabulaires, nacrés, très solubles dans l'eau.

2° L'acide benzodisulfonique,  $C^6H^5 \begin{matrix} \text{S} O^2 H \\ \text{S} O^2 H \end{matrix}$ . On connaît les deux modifications para et méta qui se séparent par la cristallisation de leurs sels potassiques; le dérivé 1.3 (méta) est le plus abondant. Elles s'obtiennent en chauffant avec de l'acide sulfurique fumant l'acide monosulfonique.

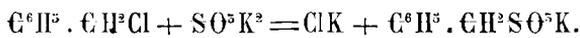
3° L'acide benzotrisulfonique,  $C^6H^5 \cdot (SO^2H)^3$ . On en connaît une modification cristallisant en longues aiguilles avec 3 molécules d'eau. Il s'obtient en chauffant en tube scellé, à 280-290°, un mélange de 10 parties de benzine, de 70 parties d'acide sulfurique fumant et de 40 parties d'acide phosphorique anhydre.

4° L'acide toluomonosulfonique,  $C^6H^4 \cdot CH^3 \cdot SO^2H$ . On en connaît

trois modifications, ortho, para et méta. Les deux premières prennent simultanément naissance lorsqu'on dissout le toluène dans l'acide sulfurique faiblement fumant. On les sépare par cristallisation de leurs sels de potasse. L'acide méta se forme indirectement en réduisant par l'amalgame de sodium les acides monosulfoconjugués des dérivés ortho-chlorés ou orthobromés du toluène :



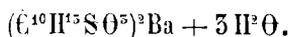
On connaît un quatrième isomère contenant le groupe  $\text{S}\text{O}^5\text{H}$  dans le méthyle et dont la structure est représentée par la formule  $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CH}^3\text{S}\text{O}^5\text{H}$ . Comme la plupart des dérivés du toluène, dans lesquels la substitution porte sur le groupe  $\text{C}\text{H}^5$ , il prend naissance par double décomposition opérée avec le concours du chlorure de benzyle  $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{C}\text{H}^2\text{Cl}$ . Celui-ci mis en présence du sulfite de potasse  $\text{S}\text{O}^5\text{K}^2$  échange  $\text{Cl}$  contre  $\text{S}\text{O}^5\text{K}$  et fournit le sulfobenzylate de potasse :



Les acides ortho et métatoluosulfoniques chauffés à  $100^\circ$  avec de l'acide fumant donnent deux modifications disulfoniques :



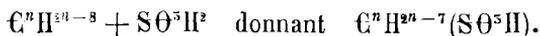
5° L'acide sulfurique concentré dissout le cymène (parapropylméthylbenzène,  $\text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{CH}^3 \cdot \text{C}^5\text{H}^7$ ) et fournit un acide monosulfonique dont le sel barytique cristallise en paillettes brillantes et renferme



Ces exemples suffisent pour donner une idée claire des circonstances les plus importantes dans lesquelles se forment les dérivés sulfoconjugués.

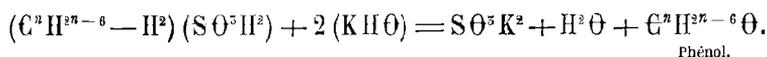
Quant à la constitution de ces corps, elle résulte nettement de leur mode de formation et du genre de décomposition qu'ils éprouvent sous l'influence de la potasse en fusion.

L'acide sulfurique mis en présence d'un carbure benzinique est réduit par l'hydrogène du carbure et perd 1 atome d'oxygène, qui se sépare à l'état d'eau; les deux résidus bivalents résultant de cette réaction  $(\text{C}^n\text{H}^{2n-6} - \text{H}^2)_n$  et  $(\text{S}\text{O}^5\text{H}^2)_n$  se soudent et forment l'acide sulfonique, que l'on peut envisager comme l'acide sulfureux monohydraté dans lequel 1 atome d'hydrogène basique est remplacé par le résidu de carbure monovalent  $(\text{C}^n\text{H}^{2n-6} - \text{H})$ :



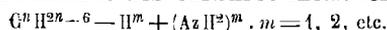
Sous l'influence de la potasse en fusion, KHO, K complète S O<sup>5</sup>H en donnant du bisulfite S O<sup>5</sup>HK qu'un excès de potasse change en sulfite neutre et H O complète le carbure C<sup>n</sup>H<sup>2n-7</sup> pour donner un phénol.

Si l'on écrit l'acide sulfoconjugué sous la forme (C<sup>n</sup>H<sup>2n-6</sup> — H<sup>2</sup>)<sub>n</sub> (S O<sup>5</sup>H<sup>2</sup>)<sub>n</sub>, l'action de la potasse se représente par



La manière ordinaire de représenter la constitution offre l'avantage de rappeler que la présence d'un groupe S O<sup>5</sup> laisse disponible pour les doubles décompositions métalliques un seul atome d'hydrogène ; comme toutes les formules dites de structure, elle rend compte du sens des réactions et représente la résultante des actions réciproques que les systèmes mis en présence exercent les uns sur les autres ; mais il ne faut pas y voir l'état vrai d'une molécule à l'état statique, c'est-à-dire soustraite à toute influence chimique extérieure.

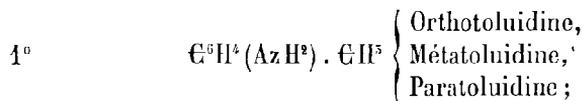
**1° Dérivés amidés des carbures monobenziniques**



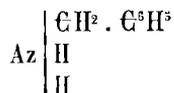
Comme dans tous les dérivés de substitution des carbures benziniques, le groupe résidu Az H<sup>2</sup> qui tient la place de 1 atome d'hydrogène peut être lié immédiatement au noyau benzinique ou se rattacher à l'une des chaînes latérales forméniques.

Les composés correspondant à ce dernier cas représentent en réalité des amines de la série grasse ou forménique, avec substitution du résidu benzinique dans le carbure forménique. Cette manière de voir est justifiée par l'ensemble des réactions et par les méthodes synthétiques.

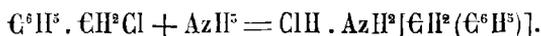
Le toluène C<sup>6</sup>H<sup>5</sup> . CH<sup>3</sup> peut donner les deux genres de produits mono-amidés suivants :



2° C<sup>6</sup>H<sup>5</sup> . CH<sup>2</sup>(AzH<sup>2</sup>) benzylamine ou méthylamine phényléc



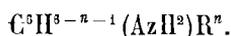
La benzylamine s'obtient facilement, comme toutes les amines forméniques, par l'action du chlorure de benzyle C<sup>6</sup>H<sup>5</sup> . CH<sup>2</sup>Cl sur l'ammoniaque :



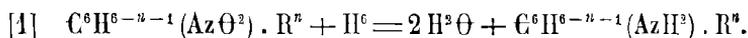
L'histoire générale des amines forméniques ayant été développée plus haut, nous ne nous occuperons ici que du premier cas, de celui où le résidu  $AzH^2$  est en relation directe avec le noyau benzénique.

Les conditions de formation des dérivés amidés de cet ordre sont distinctes de celles des précédents corps.

Envisageons d'abord les dérivés monamidés de la forme



On les obtient le plus généralement par réduction des dérivés mononitrés  $C^6H^{6-n-1}(AzO^2) \cdot R^n$  :



Elle s'effectue sous l'influence d'un grand nombre de réactifs. Zinin l'a réalisée le premier en faisant intervenir le sulfhydrate d'ammoniaque en solution alcoolique, à chaud. L'ammoniaque devient libre, le soufre de l'hydrogène sulfuré se précipite et l'hydrogène opère la réduction d'après l'équation [1]. Le dérivé nitré étant insoluble dans l'eau, il convient de le dissoudre dans l'alcool fort; on sature la liqueur avec du gaz ammoniac, puis avec de l'hydrogène sulfuré, et l'on chauffe avec précaution.

Lorsque la solution, au sein de laquelle se dépose beaucoup de soufre, a perdu toute odeur sulfhydrique et n'offre plus qu'une odeur franchement ammoniacale, on y fait passer une nouvelle dose d'hydrogène sulfuré. Ces opérations se répètent tant qu'il se sépare du soufre. Il ne reste plus à ce moment qu'à chasser l'ammoniaque et l'alcool par une distillation ménagée et à purifier la base amidée.

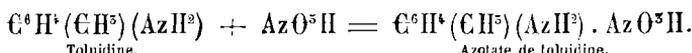
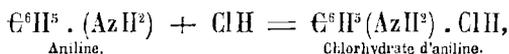
Il est préférable, dans beaucoup de cas, de réduire le dérivé nitré en liqueur acide. On y parvient très vite au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique étendu; l'action se produit en chauffant légèrement, sans que le dérivé nitré soit dissous; au besoin on sature de l'alcool avec de l'acide chlorhydrique gazeux, ou bien on fait un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique commercial. La réaction étant complète, on chasse l'alcool et on étend d'eau, puis on précipite l'étain dissous par de l'hydrogène sulfuré. Le dérivé amidé reste en solution à la faveur de l'acide chlorhydrique. On le sépare au moyen d'une base fixe, soude, potasse, chaux, baryte.

Le fer ou le zinc en présence de l'acide acétique ou de l'acide chlorhydrique; l'acide arsénieux, la glucose ou l'étain en présence de la soude; la poudre de zinc; l'hydrosulfite de soude en solution alcaline constituent des réducteurs puissants, pouvant servir à la transformation du groupe  $AzO^2$  en groupe  $AzH^2$ .

En parlant en particulier des principaux dérivés amidés de la série

aromatique, nous aurons l'occasion d'entrer dans plus de détails sur la pratique des opérations.

Les dérivés monamidés ainsi obtenus constituent des bases à la manière de l'ammoniaque, susceptibles de s'unir par addition aux hydracides et aux oxacides hydratés, sans élimination d'eau :



Leurs tendances sous ce rapport sont notablement plus faibles que celle des monamines forméniques.

La présence d'un noyau benzinique lié directement à l'azote de l'ammoniaque semble diminuer l'affinité de ce corps pour les acides.

La différence devient surtout très marquée pour les amines bi et tri-substituées. Ainsi, tandis que la triméthylamine  $\text{Az}(\text{C}^6\text{H}^5)^3$  constitue encore une ammoniaque assez fortement basique, donnant des sels relativement stables, la diméthylphénylamine  $\text{Az}(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{C}^6\text{H}^5$  est une base très faible, dont les sels se dissocient avec une grande facilité sous l'influence de l'eau ou de la chaleur. La diphenylamine  $\text{AzH}(\text{C}^6\text{H}^5)^2$  est un composé faiblement basique; ses sels sont décomposables par l'eau. La triphénylamine  $\text{Az}(\text{C}^6\text{H}^5)^3$  ne s'unit plus aux acides.

A chaque monamine monobenzinique ou à chaque carbure monobenzinique monamidé correspond une série de dérivés directs, analogues à ceux que donne l'ammoniaque ou une monamine. En représentant par B un résidu benzinique quelconque, monovalent, on a :

- Chlorhydrate  $\text{ClH} \cdot \text{AzH}^2\text{B}$  ;
- Chloroplatinate  $\text{PtCl}^4 \cdot (\text{ClH} \cdot \text{AzH}^2\text{B})^2$  ;
- Chloraurate ;
- Bromhydrate  $\text{BrH} \cdot \text{AzH}^2\text{B}$  ;
- Iodhydrate  $\text{IH} \cdot \text{AzH}^2\text{B}$  ;
- Fluorhydrate  $\text{FH} \cdot \text{AzH}^2\text{B}$  ;
- Cyanhydrate  $\text{CyH} \cdot \text{AzH}^2\text{B}$  ;
- Nitrate  $\text{AzO}^s\text{H} \cdot (\text{AzH}^2\text{B})$  ;
- Sulfate neutre  $\text{SO}^s\text{H}^2 \cdot 2(\text{AzH}^2\text{B})$  ;
- Sulfate acide  $\text{SO}^s\text{H} \cdot \text{AzH}^2\text{B}$  ;
- Oxalate neutre  $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4 \cdot 2(\text{AzH}^2\text{B})$  ;
- Oxalate acide  $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4 \cdot \text{AzH}^2\text{B} \cdot \text{H}$  ;
- Acétate  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2 \cdot \text{AzH}^2\text{B}$ .

On a vu que les sels ammoniacaux sont susceptibles de perdre autant de molécules d'eau qu'ils contiennent de fois  $\text{AzH}^2$  lié à un acide mono ou polybasique; les produits ainsi formés portent le nom d'*amides*.



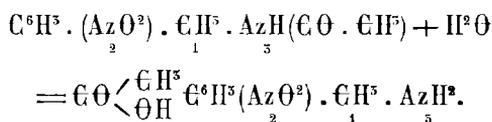


mononitrées (para et ortho). Avec un mélange d'acides sulfurique et nitrique on prépare la dinitranilide, conduisant à la dinitraniline.

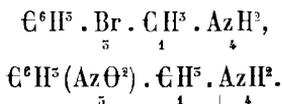
L'acétoluide (ortho) traitée par le brome donne un dérivé monobromé, que les alcalis décomposent en orthotoluidine monobromée; le même dérivé acétique est converti par l'acide nitrique en produit mononitré; celui-ci, chauffé avec de l'acide sulfurique étendu, se change en méta-nitroorthotoluidine  $\text{C}^6\text{H}^5(\text{AzO}^2) \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{AzH}^2$ .

L'acétoluide préparée avec la métatoluidine est convertie par le brome en dérivé monobromé, que la potasse dédouble en acide acétique et en orthobromométatoluidine  $\text{C}^6\text{H}^5\text{Br} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{AzH}^2$ .

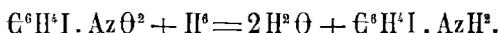
L'orthonitrométatoluidine se forme d'une façon analogue, en nitrant l'acétoluide méta et en dédoublant par la potasse :



Dans des conditions analogues on formera la metabromoparatoluidine et la métanitroparatoluidine, en prenant comme point de départ l'acétoluide préparée avec la paratoluidine :



3° Les dérivés chlorés, bromés, iodés des monamidocarbures benzéniques se préparent encore facilement en réduisant par les voies connues les dérivés chloronitrés, bromonitrés ou iodonitrés des carbures monobenziniques :



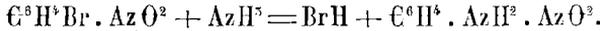
En réduisant le bromonitrotoluène  $\alpha$ . . . . .  $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{Br} \cdot \text{AzO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^5$ ,  
on obtient la parabromoorthotoluidine. . . . .  $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{Br} \cdot \text{AzH}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^5$ ;

En réduisant le bromonitrotoluène  $\beta$ . . . . .  $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{Br} \cdot \text{AzO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^5$ ,  
on obtient la metabromométatoluidine. . . . .  $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{Br} \cdot \text{AzH}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^5$ ;

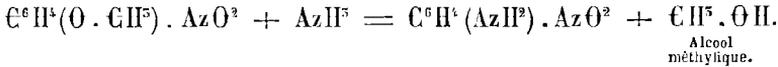
Tandis que le bromonitrotoluène  $\gamma$ . . . . .  $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{Br} \cdot \text{AzO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^5$ ,  
donne la parabromométatoluidine. . . . .  $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{Br} \cdot \text{AzH}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^5$ .

Ces mêmes dérivés chloronitrés, etc., chauffés avec une solution

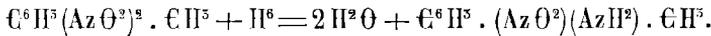
alcoolique d'ammoniaque, échantent leur élément halogène contre le résidu  $AzH^2$ , ce qui conduit à un dérivé nitré des amidocarbures benziniques :



Cette réaction est comparable à celle qu'exerce l'ammoniaque sur les éthers méthyliques ou éthyliques des phénols nitrés :



4° La réduction partielle d'un dérivé binitré d'un carbure benzinique convertit celui-ci en dérivé monamidé mononitré :



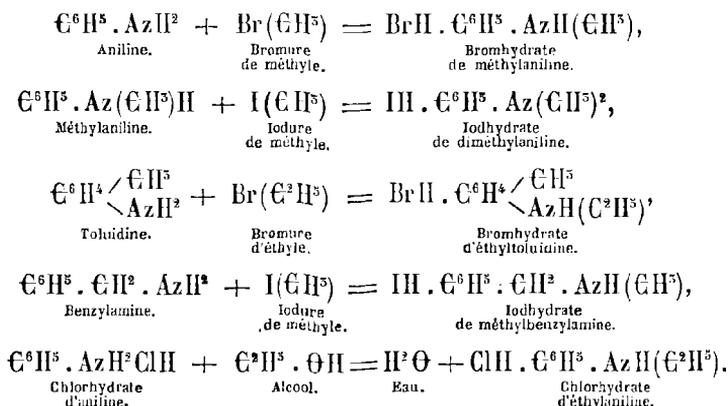
Il est à remarquer que la substitution des éléments halogènes, chlore, brome, iode, ou du groupe  $AzO^2$  à l'hydrogène du noyau benzinique qui est en relation avec le groupe  $AzH^2$ , affaiblit sensiblement les propriétés basiques du composé. Le phénomène est d'autant plus marqué que la substitution est plus fréquemment répétée. Ainsi les dérivés trisubstitués de l'aniline, anilines tribromées, n'ont plus ou presque plus la propriété de s'unir aux acides. On constate encore que la position des substitutions exerce une influence plus ou moins marquée. La tribromaniline  $\alpha$  est neutre, tandis que la modification  $\beta$  est encore faiblement basique.

Les dérivés monamidés des carbures benziniques, dérivés dont l'aniline est le type le plus simple, sont de véritables monamines et sont aptes, comme celles-ci, à subir des modifications dans leur groupe amidogène  $AzH^2$ . On peut remplacer un ou deux des atomes d'hydrogène de ce groupe par des résidus de carbures forméniques ou benziniques. De là des termes nouveaux de la forme  $C^mH^{2m-7} . AzHR$  ou de la forme  $C^mH^{2m-7} . AzRR$ ; les groupes  $AzR$  et  $AzRR$ , sont tantôt en relation directe avec le noyau benzinique, tantôt avec l'un des résidus forméniques.

EXEMPLES :

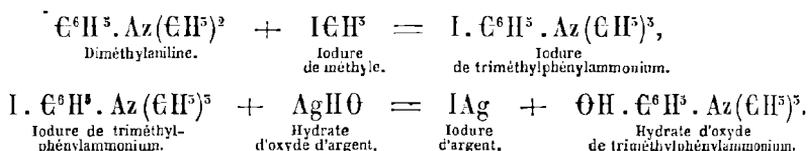
- $C^6H^5 . AzH(CH^3)$  méthylaniline,
- $C^6H^5 . Az(C^6H^5)^2$  diméthylaniline,
- $C^6H^5 . AzH(C^6H^5) . CH^3$  méthyltoluidine,
- $C^6H^5 . Az(C^6H^5)^2 . CH^3$  diméthyltoluidine,
- $C^6H^5 . CH^3 . AzH(C^6H^5)$  méthylbenzylamine,
- $C^6H^5 . C^6H^5 . Az(C^6H^5)^2$  diméthylbenzylamine,
- $C^6H^5 . AzH(C^6H^5)$  diphénylamine,
- $C^6H^5 . Az(C^6H^5)^2$  triphénylamine.

Les lois de formation de ces amines benziniques polysubstituées (la substitution multiple intéressant le type  $AzH^5$ ) sont les mêmes que celles qui président à la synthèse des amines polysubstituées de la série grasse. On fait réagir le bromure ou l'iodure du résidu à introduire dans  $AzH^3$  sur le dérivé monamidé, ou encore le chlorhydrate de ce dernier sur l'alcool correspondant au résidu. Dans l'un et l'autre cas, il se forme des sels de la base nouvelle, chlorhydrates, bromhydrates, iodhydrates, que l'on décompose par un alcali :



Le phénomène n'est ordinairement pas aussi net que l'indiquent les équations précédentes, les deux degrés de substitution prenant simultanément naissance.

Les amines trisubstituées aromatiques jouissent, comme celles de la série grasse, de la faculté de s'unir directement aux iodures forméniques, iodures de méthyle, d'éthyle, etc., pour constituer des iodures d'ammoniums composés, que l'oxyde d'argent convertit en hydrates d'oxydes :

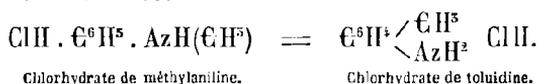


Les amines aromatiques polysubstituées par rapport à l'ammoniaque voient leurs propriétés basiques (faculté de s'unir aux acides) diminuer à mesure que le type  $AzH^5$  renferme moins d'hydrogène.

Deux amines telles que la toluidine  $\text{C}^6\text{H}^3 \cdot \text{AzH}^2$  et la méthylaniline  $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{AzH}(\text{C}^1\text{H}^3)$  sont isomères par compensation ; la première est une amine monosubstituée par rapport à  $AzH^5$ , l'autre est une amine bisubstituée. A ce point de vue elles diffèrent sensiblement dans leurs

affinités pour les acides. M. Hofmann a fait la très curieuse observation de la possibilité de convertir l'un de ces isomères en l'autre.

Les sels de méthylaniline chauffés à une température élevée, 350 à 350°, se transforment en sels de toluidine, le groupe  $\text{C}_6\text{H}_5$  changeant de relations dans la molécule :



Dans les mêmes conditions, la diméthylaniline se convertit en méthyltoluidine ou en xylidine.

Les principaux dérivés polysubstitués de cet ordre sont :

- La méthylaniline  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{AzH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ . . . . . Liquide, bouillant à 192°. Se prépare par l'action du bromure, du chlorure ou de l'iodure de méthyle sur l'aniline, ou en chauffant le chlorhydrate d'aniline avec l'alcool méthylique.
- La diméthylaniline  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Az}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . . . . . Liquide, bouillant à 192°, solidifiable à 0°,5. Densité = 0,9553; se forme par l'action de l'iodure de méthyle sur la méthylaniline.
- L'éthylaniline  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{AzH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ . . . . . Liquide, bouillant à 204°.
- La diéthylaniline  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Az}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . . . . . Liquide, incolore, bouillant à 213°,5. Densité = 0,939; se forme par l'action d'un excès de bromure d'éthyle sur l'éthylaniline.
- La méthyléthylaniline . . . . . Liquide.  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Az}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)$ .
- L'amylaniline  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{AzH}(\text{C}_3\text{H}_7)$ . . . . . Liquide, bouillant à 258°.
- La diamylaniline  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Az}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ . . . . . Liquide, bouillant entre 275 et 280°.
- L'amyléthylaniline. . . . . Liquide huileux, bouillant à 262°.  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Az}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)$ .
- L'allylaniline  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{AzH}(\text{C}_3\text{H}_5)$ . . . . . Liquide incolore, bouillant vers 209°; se forme par l'action de l'iodure d'allyle sur l'aniline.
- L'éthylallylaniline . . . . . Liquide huileux, jaune, bout de 220 à 225°.  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Az}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)$ .
- La phénylaniline ou diphénylamine. . . . . Cristaux fusibles à 45°, bout vers 310°; se forme par l'action de l'aniline sur un sel d'aniline vers 220-250° ou par l'action du bromure de phényle sur l'aniline potassée  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{AzHK}$ .  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{AzH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ .
- La diphénylaniline ou triphénylamine . . . . . Cristaux fusibles à 126-127°; distillant à haute température.  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Az}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .
- La méthylphénylaniline. . . . . Liquide huileux, bouillant vers 290°.  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Az}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$ .

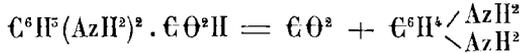
L'aniline et ses homologues ainsi que les amines aromatiques bi et trisubstituées étant soumises à l'action des agents oxydants se transforment en composés amidés complexes, à deux ou à plusieurs noyaux benziniques amidés, reliés par des résidus forméniques polyvalents. Les corps ainsi formés constituent pour la plupart des matières colorantes très belles, dont l'étude fera l'objet d'un chapitre spécial.

**2° Dérivés diamidés et triamidés.**

On obtient les dérivés diamidés par la réduction totale, au moyen de

l'étain et de l'acide chlorhydrique, des carbures benziniques binitrés ou des dérivés mononitrés des carbures monamidés. Ils offrent généralement trois modifications isomères, ortho, méta, para.

Les diamidobenzines se forment encore en distillant les acides diamidobenzoïques  $C^6H^5(AzH^2)^2 \cdot C\Theta^2H$  :



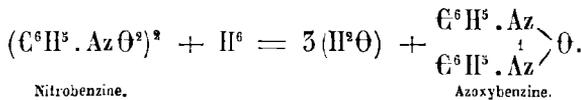
Orthodiamidobenzine. . . . .	Tables à quatre pans ; fusible à 102° ; bout à 252° ; soluble dans l'eau ; s'obtient, par réduction de l'orthodinitrobenzine, de l'orthonitroamidobenzine.
$C^6H^4 \begin{matrix} /AzH^2 \text{ 1) \\ \backslash AzH^2 \text{ 2)} \end{matrix}$	
Métadiamidobenzine. . . . .	Cristaux fusibles à 65° ; bout à 287° ; soluble dans l'eau.
$C^6H^4 \begin{matrix} /AzH^2 \text{ 1) \\ \backslash AzH^2 \text{ 3)} \end{matrix}$	
Paradiamidobenzine. . . . .	Cristaux fusibles à 147° ; bout à 267° ; soluble dans l'eau.
$C^6H^4 \begin{matrix} /AzH^2 \text{ 1) \\ \backslash AzH^2 \text{ 4)} \end{matrix}$	
Triamidobenzine . . . . .	Masse cristalline, rouge, fusible à 105°, bouillant à 350° ; soluble dans l'eau ; s'obtient par la distillation sèche de l'acide triamidobenzoinique, ou par la réduction de la dinitraniline.
$C^6H^5 \begin{matrix} /AzH^2 \text{ 1) \\ /AzH^2 \text{ 2) \\ \backslash AzH^2 \text{ 4)} \end{matrix}$	

**Dérivés azoïques.**

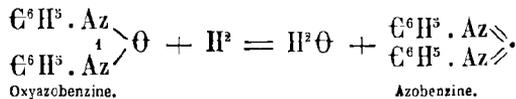
La réduction complète des produits nitrés conduit aux dérivés amidés, chaque groupe  $Az\Theta^2$  étant transformé en groupe  $AzH^2$ . Mais, avant d'atteindre ce résultat final, on passe par des termes intermédiaires ou de réduction partielle, qui offrent de l'intérêt et sont connus sous le nom de *composés azoïques*.

Les transformations successives de la nitrobenzine nous serviront d'exemples.

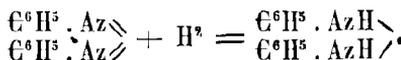
Sous l'influence de réducteurs modérés, 2 molécules de nitrobenzine perdent ensemble 3 atomes d'oxygène et fournissent 1 molécule d'azoxybenzine :



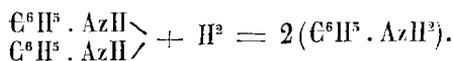
Une désoxydation plus avancée transforme l'azoxybenzine en azobenzine :



L'azobenzine à son tour peut fixer 2 atomes d'hydrogène et fournir l'hydrazobenzine :



Enfin, l'hydrogénation allant plus loin, on forme 2 molécules d'aniline :



La nécessité de doubler les formules de ces corps, de les envisager comme contenant par molécule deux noyaux benziniques, résulte de leurs densités de vapeur correspondant à 2 volumes pour les expressions adoptées plus haut. On voit de plus que l'oxyazobenzine ne peut être écrite autrement. Enfin on connaît des dérivés mononitrés de l'azobenzine et de l'hydrazobenzine,  $\text{C}^{12}\text{H}^6(\text{AzO}^3)\text{Az}^2$ ,  $\text{C}^{12}\text{H}^{11}(\text{AzO}^3)\text{Az}^2$ .

L'oxydation ménagée de l'aniline, sous l'influence de certains oxydants, tels que le permanganate de potasse, permet de remonter de celle-ci aux termes qui lui servent d'intermédiaire par rapport à la nitrobenzine.

L'azoxybenzine se forme par l'action de la potasse alcoolique sur la nitrobenzine, de l'amalgame de sodium sur une solution alcoolique de nitrobenzine, du permanganate de potasse sur un sel d'aniline.

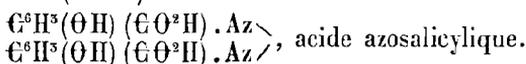
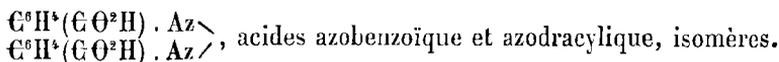
L'azobenzine prend naissance : par distillation d'un mélange de nitrobenzine et d'une solution alcoolique de potasse ; par réduction de la nitrobenzine au moyen de l'amalgame de sodium, en présence de l'acide acétique ; par distillation sèche de l'azoxybenzine ; par oxydation du chlorhydrate d'aniline au moyen du permanganate de potasse ; par l'action du fer et de l'acide acétique sur la nitrobenzine (3 parties de fer, 1 partie d'acide acétique, 1 partie de nitrobenzine). Cette dernière réaction fournit en même temps de l'aniline et donne cette base seule si on change les proportions des principes mis en présence.

Le sulfhydrate d'ammoniaque, en solution alcoolique, transforme l'oxyazobenzine et l'azobenzine en hydrazobenzine.

Dans des conditions analogues, on a obtenu l'azotoluène, l'hydrazotoluène, l'azoxytoluène, l'hydrazoxytoluène, l'azocymène.

La réduction des nitrophénols conduit immédiatement à des phénols amidés sans production de termes oxyazoïques, azoïques et hydrazoïques.

Avec les acides nitrobenzoïque, nitrodracylique, nitrosalicylique, on a pu réaliser la formation d'acides azobenzoïques et hydrazobenzoïques, d'acide azodracylique et d'acide azosalicylique. Ces acides contenant deux groupes  $\text{C} \text{O}^2\text{H}$  sont bibasiques :



Les dérivés azoïques des carbures benziniques constituent des corps

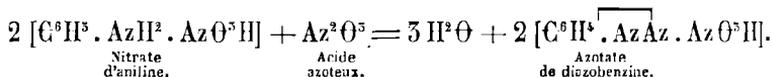
jaunes ou rouges, insolubles ou très peu solubles dans l'eau et ne possédant pas de caractères basiques.

### Dérivés diazoïques.

Les dérivés diazoïques peuvent se former aux dépens de tout composé aromatique amidé, c'est-à-dire contenant le groupe  $AzH^2$  lié à un noyau benzinique. Cette classe de corps a été découverte et particulièrement étudiée par Griess. Les plus simples et les plus intéressants d'entre eux dérivent des carbures monobenziniques monamidés, c'est-à-dire de l'aniline et des bases homologues, ou mieux et plus facilement de leurs dérivés de substitution chlorés, bromés ou nitrés.

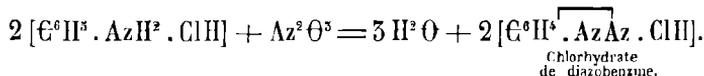
Pour mettre en évidence le mécanisme de leur formation et leur constitution probable, envisageons le cas simple de l'aniline.

Le nitrate d'aniline ou tout autre sel d'aniline soumis, en solution alcoolique, à l'action de l'acide nitreux perd 3 atomes d'hydrogène par molécule: 2 sont empruntés au groupe  $AzH^2$  et le troisième au résidu benzinique. Cet hydrogène, converti en eau par l'oxygène de l'acide azoteux, est remplacé dans la molécule du sel par l'azote de ce même acide:

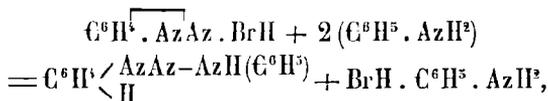


L'azote triatomique vient remplacer  $H^2$  du groupe amidogène et  $H$  du groupe phényle.

Avec le chlorhydrate d'aniline on aurait une réaction analogue:

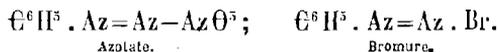


En se fondant sur l'action de l'iodure de méthyle, qui convertit le bromhydrate de diazobenzine en iodure de phényle  $C^6H^5I$ , en bromure de méthyle et en azote libre, ainsi que sur la facilité avec laquelle les sels de diazobenzine s'unissent aux bases amidées, pour fournir des sels de diazoamidobenzine dont le bromhydrate peut servir de type,

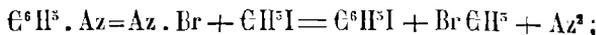


en tenant compte enfin de la difficulté que l'on éprouve à isoler la base des sels de la diazobenzine et de ses analogues, M. Kekulé a été amené à proposer une formule de constitution un peu différente de la précédente. Il représente les divers sels de diazobenzine, tels que le nitrate, le brom-

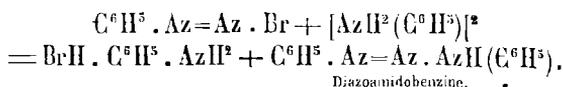
hydrate par les formules



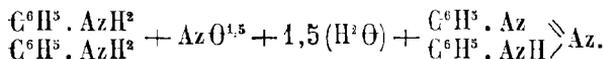
Celles-ci ne diffèrent des premières que par la transformation du groupe  $\text{C}^6\text{H}^4$ , en groupe  $\text{C}^6\text{H}^5$  aux dépens de l'hydrogène basique des acides. Avec l'iode de méthyle et le bromhydrate de diazobenzine, on aurait



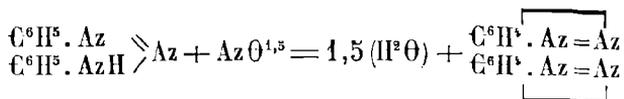
avec l'aniline la réaction serait



En général, on peut admettre que la première action de l'acide nitreux sur une base amidée, tant que cette dernière se trouve en excès, conduit au dérivé amidodiazoïque



Le dérivé diazoïque se forme par l'intervention d'une nouvelle dose d'acide nitreux :

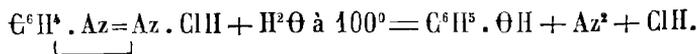
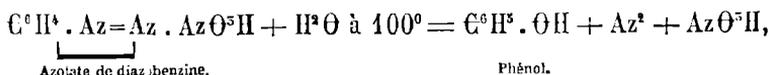


Le composé diazoïque ainsi obtenu en s'unissant à un acide peut reconstituer le groupe  $\text{C}^6\text{H}^5$  aux dépens de l'hydrogène basique de l'acide.

L'opinion que nous avons déjà émise à plusieurs reprises sur la valeur des formules de constitution nous permet de ne pas insister beaucoup sur la discussion de ce point.

Les composés diazoïques ne sont connus qu'en combinaison avec les acides, hydracides, acides nitrique et sulfurique; leurs sels sont très facilement cristallisables et se décomposent en présence de l'eau ou de l'alcool, à des températures peu élevées, 100° environ. A l'état sec ils sont souvent explosifs.

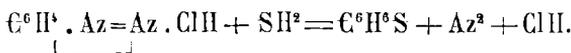
Les équations suivantes représentent les dédoublements très nets qu'ils éprouvent sous l'influence de l'eau, des acides dilués, de l'alcool. Nous prenons comme types la diazobenzine ou ses sels :



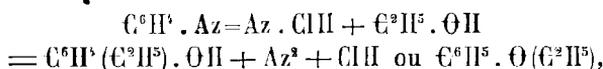
Dans les mêmes circonstances, les diazobenzines monochlorée, monobromée, monoiodée, formées par l'action de l'acide nitreux sur les azotates des anilines monochlorée, monobromée, monoiodée, fournissent les phénols monochloré, monobromé, monoiodé.

L'ébullition avec l'acide sulfurique étendu conduit à des résultats semblables.

L'hydrogène sulfuré agit d'une façon analogue, en donnant un phénol sulfuré



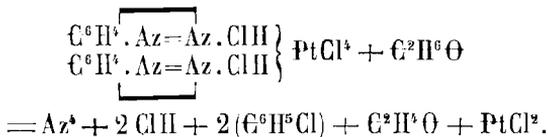
L'alcool bouillant se comporte autrement que ne pouvaient le faire supposer ses relations avec le type eau. Au lieu d'avoir



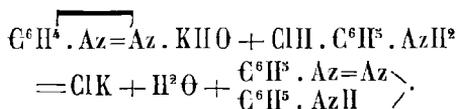
on obtient de la benzine et de l'aldéhyde; l'alcool cède H<sup>2</sup> au groupe C<sup>6</sup>H<sup>3</sup>:



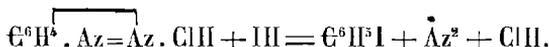
Le chloroplatinate fournit dans les mêmes circonstances de la benzine monochlorée :



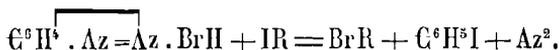
La diazobenzine et quelques-uns des composés du même ordre sont susceptibles de s'unir à l'hydrate de potasse. La diazobenzine potassique a pour formule C<sup>6</sup>H<sup>3</sup> ·  $\overline{\text{Az}=\text{Az}}$  · KHΘ; mise en contact avec le chlorhydrate d'aniline, elle fournit l'amidodiazobenzine :



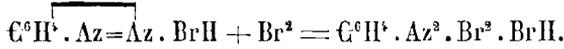
Avec l'acide iodhydrique et un sel diazoïque, on a



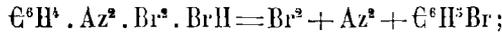
Les bromhydrates diazoïques réagissent sur un iodure forménique d'après l'équation



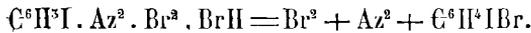
Un caractère très intéressant des sels diazoïques résulte de leur manière d'être vis-à-vis du brome, avec lequel ils s'unissent directement, à la façon de corps incomplets, dans les rapports de 1 molécule de chaque corps :



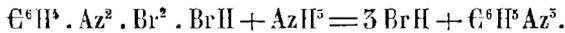
Ces perbromures se dédoublent sous l'influence de la chaleur seule ou en présence de la chaux ou de l'alcool, en brome, azote et carbures bromés :



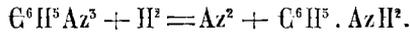
de même



Avec l'ammoniaque, le perbromure de diazobenzine se transforme en diazobenzinimide :

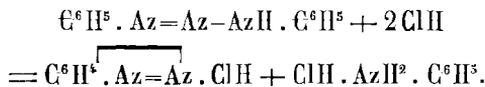


L'hydrogène naissant change le diazobenzinimide en aniline :

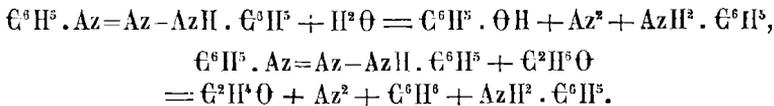


#### Dérivés amidodiazoïques.

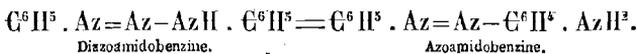
Ils se forment soit par l'union des dérivés diazoïques avec les composés amidés, soit par l'action de l'acide nitreux sur un excès d'un composé amidé. En solutions alcooliques, ils donnent des chloroplatinates ou des chloraurates, mais ils ne s'unissent pas directement aux acides. Au point de vue de leurs réactions, ils se comportent comme des mélanges de produits diazoïques et amidés. Ainsi avec les acides on a



Par l'ébullition avec l'eau ou avec l'alcool, on obtient de l'aniline, de l'azote et du phénol ou de l'aniline, de l'azote et de la benzine :



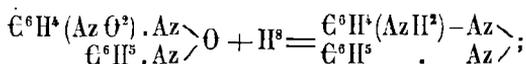
En solutions alcooliques, ils se transforment spontanément et à la longue en isomères. Ces changements sont plus rapides au contact des sels d'aniline :



Diazoamidobenzine.

Azoamidobenzine.

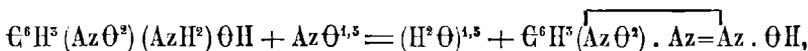
L'azoamidobenzine dériverait d'une réduction partielle de la nitro-azoxybenzine :



elle se forme comme premier terme de l'oxydation de l'aniline :



Les phénols amidés ou plutôt les phénols nitramidés, tels que  $\text{C}^6\text{H}^5(\text{AzO}^2)(\text{AzH}^2)\text{OH}$ , sont convertis par l'acide nitreux en dérivés diazoïques :



dont la constitution est analogue à celle des produits diazoïques formés avec les carbures amidés. Cependant, tandis que les derniers ne sont connus qu'en combinaison avec les acides, les dérivés des phénols peuvent exister en liberté.

Les acides amidobenzoïques donnent également des dérivés diazoïques.

### Quinones et hydroquinones.

QUINONES. — Les carbures à noyaux benziniques, et notamment la benzine, le toluène, le cymène, la naphthaline, l'anthracène, le phénanthrène, le chrysène, etc., peuvent engendrer, par des réactions oxydantes variées, appliquées aux carbures ou à certains de leurs dérivés, des composés d'un ordre particulier, composés qui offrent, par rapport aux carbures, la relation suivante de composition. Deux atomes d'hydrogène du carbure sont remplacés par deux atomes d'oxygène. On donne à ces dérivés le nom générique de *quinones*.

EXEMPLES :

$\text{C}^6\text{H}^6$ Benzine.	$\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2$ Quinone benzinique.
$\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{C}^6\text{H}^5$ Toluène.	$\text{C}^6\text{H}^3\text{O}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^5$ Toluquinone.
$\text{C}^{10}\text{H}^{14}$ Cymène.	$\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^2$ Cymoquinone.
$\text{C}^{10}\text{H}^8$ Naphthaline.	$\text{C}^{10}\text{H}^6\text{O}^2$ Naphtaquinone.
$\text{C}^{14}\text{H}^{10}$ Anthracène et phénanthrène.	$\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^2$ Anthraquinone et phénanthraquinone.

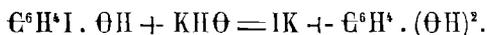
Graebe, à qui l'on doit une étude générale de ces corps et des travaux nombreux sur la question, admet que les deux atomes d'oxygène

forment ensemble un groupe  $-\Theta-\Theta-$  bivalent, susceptible, comme  $\Theta$ , de se substituer à  $\text{H}^2$  dans un carbure.

Les considérations suivantes jettent un jour assez complet sur la constitution des quinones.

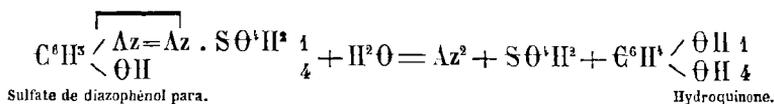
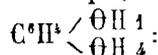
Sous l'influence des réducteurs, les quinones fixent 2 atomes d'hydrogène et se changent en composés auxquels on donne le nom d'*hydroquinones*, que les oxydants ramènent à l'état de quinones.

Ainsi, la benzoquinone  $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2$  devient  $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^2$  (hydroquinone). L'hydroquinone doit être envisagée comme l'un des trois isomères du diphenol benzinique; on peut la préparer, en effet, par l'action de la potasse sur les phénols monoiodé et monochloré  $\text{C}^6\text{H}^3\text{I} \cdot \Theta\text{H}$ ,  $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl} \cdot \Theta\text{H}$ :



Cette synthèse fixe nettement le rôle et la constitution de ce diphenol benzinique. Des trois isomères, résorcine, pyrocatechine, hydroquinone, le dernier seul est susceptible de perdre  $\text{H}^2$  sous l'influence des oxydants et de se convertir en quinone. Cette propriété dépend donc très probablement de la position relative des deux groupes  $\Theta\text{H}$  dans le noyau benzinique.

Comme on obtient l'hydroquinone en dédoublant le sulfate du diazophénol (modification para) par l'ébullition avec de l'eau chargée d'acide sulfurique, on doit admettre que l'hydroquinone est le diphenol para

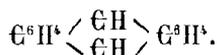


Sulfate de diazophénol para.

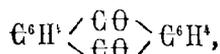
Hydroquinone.

La quinone serait  $\text{C}^6\text{H}^4 \left\langle \begin{array}{c} \Theta \\ \Theta \end{array} \right\rangle$ , et constituerait un noyau benzinique dans lequel se trouveraient deux groupes  $\text{C}\Theta$  en position para; ces deux groupes  $\text{C}\Theta$  ne seraient pas voisins. On ne peut dans ce cas admettre une liaison entre ces deux groupes par l'intermédiaire de l'oxygène, ce qui conduirait à la formule  $\text{C}^6\text{H}^4 \left\langle \begin{array}{c} \Theta \ 1 \\ \Theta \ 4 \end{array} \right\rangle$ .

Nous verrons dans la suite que la constitution de l'anthracène est représentée par l'expression



L'oxydation convertit le carbure en quinone anthracénique,



que l'hydrogène naissant transforme en hydroanthraquinone :



L'ortho et le métacrésol,  $\text{C}^6\text{H}^4 \left\langle \begin{array}{c} \text{C}^{\text{H}^5} 2 \\ \text{OH} 1 \end{array} \right\rangle$  et  $\text{C}^6\text{H}^4 \left\langle \begin{array}{c} \text{C}^{\text{H}^5} 3 \\ \text{OH} 1 \end{array} \right\rangle$ , traités par un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique, se changent tous deux en toluquinones di, tri et tétrachlorées; le paracrésol  $\text{C}^6\text{H}^4 \left\langle \begin{array}{c} \text{C}^{\text{H}^5} 4 \\ \text{OH} 1 \end{array} \right\rangle$  ne donnant pas de quinones dans ces conditions, on voit encore que les deux groupes  $\text{C}\Theta$ , formés par oxydation, doivent être dans la position para.

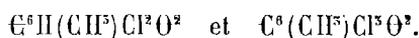
D'après ces considérations, on peut diviser les composés quinoniques en deux catégories. Les uns renferment un noyau benzinique constitué par deux groupes  $\text{C}\Theta$  en position para et par quatre groupes  $\text{C}^{\text{H}}$  ou  $\text{C}^{\text{R}}$  ( $\text{R}$  = résidu monovalent quelconque). Ce sont les véritables quinones. Les autres sont formés par deux groupes  $\text{C}\Theta$  servant d'intermédiaires à des noyaux benziniques, comme dans l'antraquinone. Ces derniers peuvent être envisagés aussi comme des acétones doubles.

*Modes de formation.* — On ne peut pas réunir d'une manière générale les procédés de synthèse des quinones : ils varient suivant la nature du produit.

L'oxydation immédiate des carbures ne réussit guère qu'avec ceux qui donnent des quinones acétoniques, tels que l'anthracène et le phénanthrène.

En traitant les phénols correspondants aux carbures par un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique, on obtient des quinones chlorées.

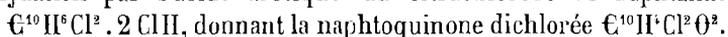
Le phénol, dans ces conditions, fournit la trichloro et la tétrachloroquinone,  $\text{C}^6\text{HCl}^3\text{O}^2$  et  $\text{C}^6\text{Cl}^4\text{O}^2$ ; le phénol crésylique donne les toluquinones di et trichlorées,



Les quinones chlorées s'obtiennent encore en oxydant les dérivés chlorés des carbures.

#### EXEMPLES :

Oxydation par l'acide azotique du tétrachlorure de naphthaline



Oxydation de la naphthaline hexachlorée  $\text{C}^{10}\text{H}^2\text{Cl}^6$ , donnant la naphptoquinone hexachlorée  $\text{C}^{10}\text{Cl}^6\text{O}^2$ .

Oxydation des dérivés chlorés et bromés de l'anthracène,

donnant les anthraquinones chlorées et bromées.

Ce n'est qu'exceptionnellement qu'un phénol peut être converti par oxydation en quinone; ainsi le thynol  $C^{10}H^{14}O$  donne la thymoquinone  $C^{10}H^{13}O^2$ .

La benzoquinone  $C^6H^4O^2$  se prépare en oxydant l'acide quinique  $C^7H^{12}O^5 + H^2O$ , extrait des écorces du quinquina, ou encore l'hydroquinone  $C^6H^6O^2$ .

La naphthoquinone se forme par la distillation sèche du chloronaphtho-sulfoquinone de potasse obtenu par l'action d'un mélange d'acide sulfurique et de chlorate de potasse sur la naphthaline. La décomposition de ce sel  $C^{10}H^4Cl \cdot SO^2K \cdot O^3$  est trop complexe pour pouvoir être représentée par une équation; il se dégage de l'acide sulfureux.

HYDROQUINONES. — Un des caractères les plus saillants des quinones est la faculté de fixer  $H^2$  pour fournir un nouvel ordre de dérivés, les hydroquinones. Cette réaction s'effectue tantôt sous l'influence de l'acide sulfureux (hydroquinone benzinique), tantôt sous celle d'un mélange alcalin de potasse et de poudre de zinc ou d'hydrosulfite de soude (anthraquinone).

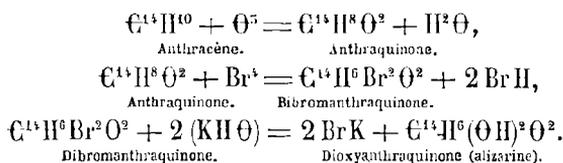
La plupart de ces corps sont tellement oxydables, qu'au seul contact de l'air ils retournent à l'état de quinones. Sous ce rapport, les solutions alcalines d'hydroanthraquinone se comportent comme une solution d'indigo blanc; il se produit à leur surface une fleurée jaune d'anthraquinone régénérée.

Dans certains cas, l'oxydation s'arrête à mi-chemin et conduit à des produits, généralement colorés, que l'on peut envisager comme des combinaisons moléculaires de quinone et d'hydroquinone et auxquelles on donne le nom de *quinhydrones*:

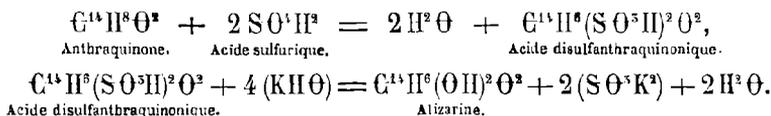


Les quinhydrones prennent aussi naissance par l'union directe d'une quinone et d'une hydroquinone.

OXYQUINONES. — Dans les dérivés de substitution chlorés et bromés des quinones, dérivés dont nous avons indiqué le mode de formation, ainsi que dans les dérivés sulfoconjugués obtenus par l'action de l'acide sulfurique sur une quinone, on peut remplacer, par les réactions connues de double échange, Cl, Br ou le groupe  $SO^2H$  par le résidu  $OH$  et former ce que l'on appelle des *oxyquinones*. Les oxyquinones constituent généralement des matières colorantes:



De même :



D'après leur mode de formation, les oxyquinones fonctionnent comme des quinones hydroxylées et représentent des composés à fonctions mixtes.

Les quinones et les oxyquinones, chauffées avec de la poudre de zinc, perdent leur oxygène et sont converties en carbures correspondants :

La naphthaquinone donne la naphthaline ;

L'anthraquinone et l'alizarine sont transformées en anthracène.

Pour plus de détails, nous renvoyons à l'histoire spéciale de chaque groupe de composés.

TABLEAU RÉSUMANT LES PRINCIPALES PROPRIÉTÉS DES QUINONES, HYDROQUINONES, OXYQUINONES, DÉRIVÉES DES CARBURES MONOBENZINIQUES.

Quinone benzinique $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2$ . . . . .	Prismes jaune d'or; fusible à 116°, facilement sublimable, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Oxydation au moyen de l'acide sulfurique étendu et du protoxyde de manganèse, de l'hydroquinone, de l'acide quinique, de l'aniline, du paraamidophénol $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} / \text{Az H}^2 \text{ 1} \\ \backslash \text{O H} \text{ 4} \end{array}$ , de la para-diamidobenzine $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} / \text{Az H}^2 \text{ 1} \\ \backslash \text{Az H}^2 \text{ 4} \end{array}$ , de l'acide para-amidosulfobenzolique $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} / \text{Az H}^2 \text{ 1} \\ \backslash \text{S O}^3\text{H} \text{ 4} \end{array}$ , de l'acide parasulfophénique $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} / \text{O H} \text{ 1} \\ \backslash \text{S O}^3\text{H} \text{ 4} \end{array}$ .
Monochloroquinone $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl O}^2$ . . . . .	Longues aiguilles jaunes.
Dichloroquinone $\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^2\text{O}^2$ . . . . .	Prismes jaunes, fond à 120°.
Trichloroquinone $\text{C}^6\text{H Cl}^3\text{O}^2$ . . . . .	Feuillets jaunes, fond de 165-166°.
Tétrachloroquinone ou chloranile $\text{C}^6\text{Cl}^4\text{O}^2$ . . . . .	Feuillets jaunes, sublimables.
Tétrabromoquinone $\text{C}^6\text{Br}^4\text{O}^2$ . . . . .	Paillettes jaunes brillantes.
Hydroquinone $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^2$ . . . . .	Prismes incolores, fusibles à 169°, sublimables.
Quinhydrone $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^4$ . . . . .	Prismes à éclat métallique vert.
Toluquinone $\text{C}^7\text{H}^6\text{O}^2$ . . . . .	Inconnue.
Dichlorotoluquinone $\text{C}^7\text{H}^4\text{Cl}^2\text{O}^2$ . . . . .	Se forment par l'action d'un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique sur l'ortho et le méta-crésol.
Trichlorotoluquinone $\text{C}^7\text{H}^3\text{Cl}^3\text{O}^2$ . . . . .	
Tétrachlorotoluquinone $\text{C}^7\text{H}^2\text{Cl}^4\text{O}^2$ . . . . .	
Phlorone $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^2$ . . . . .	Aiguilles jaunes, sublimables.
Oxymétaxyloquinone $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^2$ . . . . .	Cristaux jaune-rouge, en aiguilles; fusible à 101-102°, sublimable.
$\text{C}^6\text{H} \begin{array}{l} / (\text{C H}^3) \text{ 1} \\ - (\text{C H}^3) \text{ 3} \\ - \text{O H} \text{ 4 ou 6} \\ \backslash \text{O}^2 \text{ 2 et 5} \end{array}$	
Thymoquinone $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^2$ . . . . .	Tables prismatiques jaunes; fusible à 45°, 5, bout à 200°. Oxydation par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique du thymol ou du cymophénol.
Monobromothymoquinone $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{Br O}^2$ . . . . .	Aiguilles jaunes.

Dibromothymoquinone . . . . . Paillettes jaunes; fond à 75°5.  
 $C^{10}H^{10}Br^2O^2$ .  
 Oxythymoquinone  $C^{10}H^{11}(OH)O^2$ . . . Cristaux rhombiques, rouge écarlate; fond à 187°.  
 Pour les autres quinones, voir les groupes naphthalique, anthracénique, phénantrénique, etc.

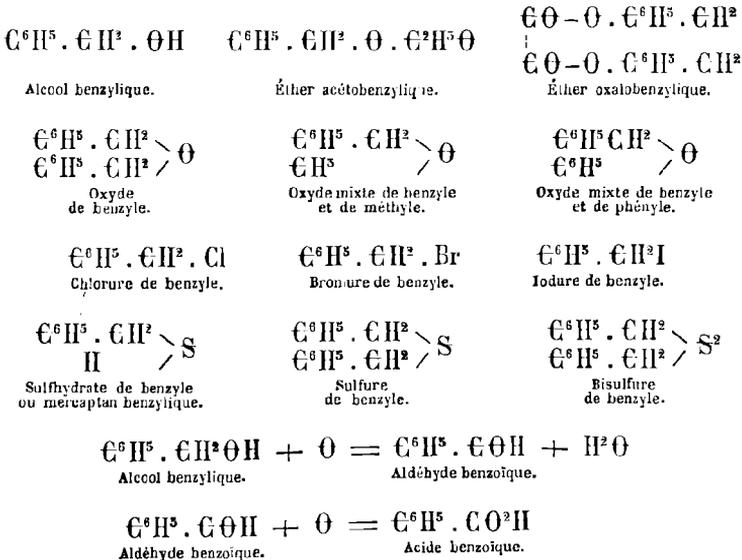
**Alcools aromatiques.**

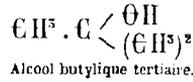
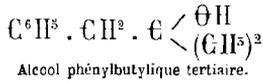
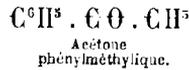
Les alcools de la série aromatique ont une constitution et des caractères généraux analogues à ceux de la série grasse. Le groupe  $\Theta H$  s'y trouve, en effet, lié non au noyau benzinique, mais à l'une des branches forméniques. On doit les envisager comme des alcools ordinaires dont le résidu arborescent aurait subi la substitution d'un résidu benzinique.

L'alcool benzylique, par exemple, est de l'alcool phénylméthylrique  $C^6H^5 \cdot C^6H^5 \cdot OH$ . Le phényle n'est pas en relations directes avec l'hydroxyle; aussi le groupe  $C^6H^5 \cdot \Theta H$ , caractéristique des alcools primaires, y subsiste et assure au corps toutes les propriétés qui en sont la conséquence.

A chaque alcool aromatique correspondent des éthers à oxacides, des éthers à hydracides formés comme ceux de la série grasse. sujets à des dédoublements et à des doubles décompositions analogues, et pour lesquels l'éthérification suit les mêmes lois. A chaque alcool correspondent : un oxyde, des oxydes mixtes; un sulfure, un sulfhydrate de sulfure, un disulfure; un aldéhyde et un acide obtenus par oxydation, si l'alcool est primaire; un acétone, s'il est secondaire.

EXEMPLES :





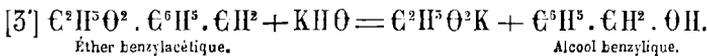
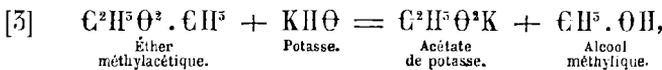
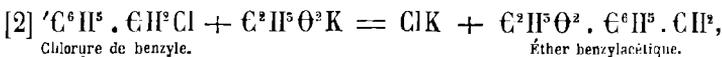
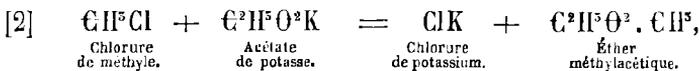
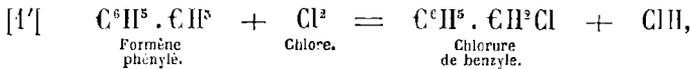
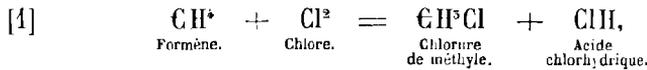
L'introduction d'un noyau benzinique dans la molécule d'un alcool permet de réaliser tous les genres de substitutions propres à ce noyau, telles que substitutions nitrée, amidée, azoïque, diazoïque, sulfonée, chlorée, etc., et d'obtenir les isomères de position désignés plus haut.

L'alcool nitrobenzylique  $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzO}^2) \cdot \text{C}\text{H}^2 \cdot \text{OH}$  se laissant envisager comme dérivé bisubstitué de la benzine doit présenter les trois modifications ortho, para, méta; il en est de même pour l'alcool chlorobenzylque et pour tous les composés analogues.

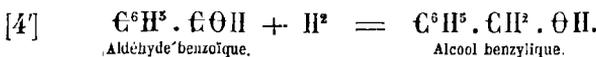
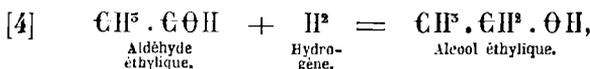
Les conditions de synthèse de ces alcools sont semblables à celles des alcools de la série grasse.

L'alcool benzylique se forme :

1° Par l'action du chlorure de benzyle (éther chlorhydrique de l'alcool benzylique) sur l'acétate de potasse et par la saponification, au moyen d'un alcali caustique, de l'éther acétique ainsi engendré. Le chlorure de benzyle lui-même se prépare par chloruration directe du formène phényle ou toluène. Le parallélisme des réactions génératrices ressort nettement de la comparaison des équations suivantes, prises deux à deux :



2° Par hydrogénation de l'aldéhyde benzoïque :



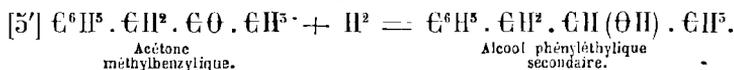
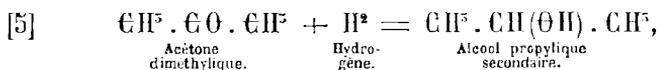
3° L'aldéhyde benzoïque chauffé avec de la potasse en solution alcoolique se transforme en un mélange d'alcool benzylique et d'acide benzoïque :



Cette réaction n'a pas son équivalent dans la série grasse.

Les adélhydes se résinifient, en effet, sous l'influence des alcalis en solution alcoolique et fournissent les acides correspondants, mais non les alcools.

4° L'hydrogénation des acétones aromatiques, au moyen de l'amalgame de sodium, conduit à des alcools secondaires :



5° Les alcools aromatiques tertiaires, tels que le benzyl-diméthylcarbinol, se produisent, comme les alcools tertiaires de la série grasse, en mettant en réaction un chlorure d'acide aromatique et le zinc-méthyle ou le zinc-éthyle (voir pour la théorie de cette réaction la synthèse des alcools).

Les réactions formulées plus haut peuvent servir de types pour la synthèse des alcools aromatiques. Celle qui est d'usage le plus général est fondée sur l'hydrogénation des aldéhydes.

*Propriétés physiques.* — Les caractères physiques des alcools sont notablement modifiés par l'introduction du noyau benzinique, et nous ne chercherons pas à établir de relation entre les alcools gras et aromatiques.

Alcool benzylique	$\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{C}\overset{\text{H}}{\text{H}} \cdot \text{O}\overset{\text{H}}{\text{H}}$	Liquide incolore; bout à 207°; ne se solidifie pas à - 18°. Densité = 1,06, odeur aromatique agréable.
Alcool chlorobenzylique (para)	$\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl} \cdot \text{C}\overset{\text{H}}{\text{H}} \cdot \text{O}\overset{\text{H}}{\text{H}}$	Cristaux fusibles à 66°; distillable sans décomposition.
Alcool dichlorobenzylique	$\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^2 \cdot \text{C}\overset{\text{H}}{\text{H}} \cdot \text{O}\overset{\text{H}}{\text{H}}$	Aiguilles fusibles à 77°.
Alcool nitrobenzylique (méta)	$\text{C}^6\text{H}^4(\text{Az}\overset{\text{O}}{\text{O}}) \cdot \text{C}\overset{\text{H}}{\text{H}} \cdot \text{O}\overset{\text{H}}{\text{H}}$	Huile épaisse, se décomposant par distillation.
Alcool nitrobenzylique (para)	$\text{C}^6\text{H}^4(\text{Az}\overset{\text{O}}{\text{O}}) \cdot \text{C}\overset{\text{H}}{\text{H}} \cdot \text{O}\overset{\text{H}}{\text{H}}$	Aiguilles fusibles à 95°.
Alcool dinitrobenzylique	$\text{C}^6\text{H}^3(\text{Az}\overset{\text{O}}{\text{O}})^2 \cdot \text{C}\overset{\text{H}}{\text{H}} \cdot \text{O}\overset{\text{H}}{\text{H}}$	Aiguilles fusibles à 70°.
Alcool méthylbenzylique ou tolylique	$\text{C}^6\text{H}^4(\text{C}\overset{\text{H}}{\text{H}}^3) \cdot \text{C}\overset{\text{H}}{\text{H}} \cdot \text{O}\overset{\text{H}}{\text{H}}$	Aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau; fusible à 59°; distille à 217°.
Alcool phényléthylique primaire	$\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{C}\overset{\text{H}}{\text{H}} \cdot \text{C}\overset{\text{H}}{\text{H}} \cdot \text{O}\overset{\text{H}}{\text{H}}$	Liquide incolore; bout à 219°. Densité = 1,0337.

Alcool phényléthylique secondaire. . .	$C^6H^5. \text{C}H(\Theta H). \text{C}H^2.$	Liquide incolore, insoluble, bout de 202-203°. Densité = 1,013.
Alcool phénylpropylique primaire. . .	$C^6H^5. \text{C}H^2. \text{C}H^2. \text{C}H^2. \Theta H.$	Liquide incolore, bouillant à 235°. Densité = 1,008.
Alcool phénylpropylique secondaire . .	$C^6H^5. \text{C}H^2. \text{C}H(\Theta H). \text{C}H^2.$	Liquide, bouillant de 210 à 211°.
Alcool cuminique. . . . .	$C^6H^4(C^3H^7). \text{C}H^2. \Theta H.$	Liquide, bouillant à 245°.
Alcool phénylbutylique tertiaire. . .	$C^6H^5. \text{C}H^2. \text{C}(\Theta H) \begin{cases} / \text{C}H^2 \\ \backslash \text{C}H^2 \end{cases}$	Aiguilles incolores, fusibles à 20-22°; bout à 220-230°.
Alcool sycocérylique $C^{18}H^{35}O$ . . . .		Cristaux fusibles à 90°.
Alcool orthoxybenzylique ou saligénine	$C^6H^{11}(\Theta H). \text{C}H^2. \Theta H.$	Tables nacrées, fusibles à 82°, sublimes à 100°.
Alcool méthylparoxybenzylique ou anisique	$C^6H^4(\Theta \text{C}H^3). \text{C}H^2. \Theta H.$	Prismes incolores, fusibles à 25°; bout à 258°, 8.
Alcool vanillique ou méthylprotocatéchique. . . . .	$C^6H^5(\Theta H)(\Theta \text{C}H^3). \text{C}H^2. \Theta H.$	Prismes incolores, fusibles de 103 à 105°.

On connaît également quelques di et trialcools aromatiques. Tels sont :

L'alcool tolylénique ou dibenzylique. .	$C^6H^4 \begin{cases} / \text{C}H^2. \Theta H \\ \backslash \text{C}H^2. \Theta H \end{cases}$	Aiguilles incolores, fusibles de 112 à 115°.
---	--	--

La stycérine ou phénylcérine  $C^6H^5. \text{C}H(\Theta H). \text{C}H(\Theta H). \text{C}H^2(\Theta H)$ .

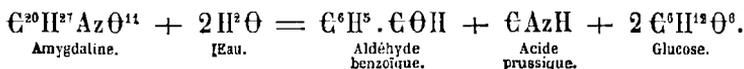
### Aldéhydes et acétones.

**ALDÉHYDES.** — Les aldéhydes aromatiques correspondent aux alcools primaires aromatiques, le groupe  $\text{C}H^2\Theta H$  étant converti en groupe  $\text{C}\Theta H$ . Les acétones aromatiques ont avec les alcools secondaires les mêmes relations que dans la série grasse.

Beaucoup d'aldéhydes de cet ordre se rencontrent dans les essences naturelles ou dans celles qui prennent naissance par le dédoublement de certains glucosides naturels, sous l'influence des ferments solubles. On les sépare facilement de leur mélange avec d'autres principes, en utilisant la propriété qu'ils ont de s'unir au bisulfite de soude, en donnant des composés cristallisés :

Essence d'amandes amères, aldéhyde benzoïque, produit du dédoublement de l'amygdaline des amandes, sous l'influence de l'émulsine (ferment soluble contenu dans les amandes).

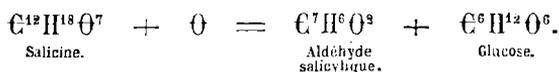
Ce dédoublement donne de l'acide cyanhydrique et de la glucose :



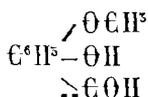
Aldéhyde cuminique  $C^6H^4(C^3H^7). \text{C}\Theta H$ , contenu dans l'essence de cumin romaine et dans l'huile extraite de la graine de ciguë.

Aldéhyde salicylique ou orthoxybenzoïque  $C^6H^3(\Theta H). \text{C}\Theta H$ ; se trouve dans les parties vertes des Spirées. Se forme par oxydation de la salicine

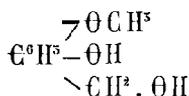
et de la populine (glucosides) :



En oxydant la coniférine  $\text{C}^{16}\text{H}^{22}\text{O}^3$ , qui est un glucoside, par un mélange d'acide sulfurique étendu et de bichromate de potasse, on forme la vanilline ou aldéhyde méthylprotocatéchique :

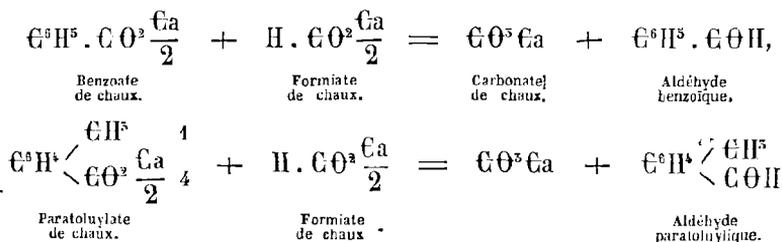


correspondant à l'alcool vanillique :

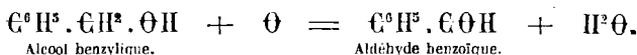


On peut appliquer à la préparation des aldéhydes aromatiques les méthodes décrites à l'occasion des aldéhydes en général :

1° Distillation du sel de chaux de l'acide aromatique mélangé à du formiate de chaux :



2° Oxydation de l'alcool correspondant ou de son éther chlorhydrique en présence de l'eau :



Lorsqu'on fait bouillir du chlorure de benzyle avec une solution étendue d'acide azotique ou de nitrate de plomb, on obtient de l'aldéhyde benzoïque. Dans cette circonstance, le chlorure de benzyle se dédouble peu à peu en alcool et acide chlorhydrique; l'alcool s'oxyde ultérieurement. On obtient de même l'aldéhyde toluylrique métra  $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{C H}^5 \\ \diagdown \text{C O H} \end{array} \frac{1}{3}$  par l'ébullition du chlorure de métaxylyle  $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{C H}^5 \\ \diagdown \text{C H}^2 \text{Cl} \end{array} \frac{1}{3}$  avec une solution étendue de nitrate de plomb.

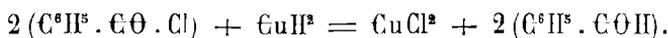
L'ébullition du chlorure de toluylène (para) avec une solution étendue



hydrique sur un chlorure d'acide le change en aldéhyde :



Avec l'hydrure de cuivre, on a



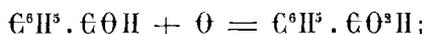
6° Les bichlorures de benzyle et de benzyles substitués, de la forme  $C^6H^5 \cdot CHCl^2$  ou  $C^6H^5-^aR^2 \cdot CHCl^2$ , font décomposition avec l'eau vers 170° et donnent les aldéhydes correspondants :



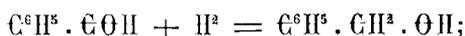
Les modes de transformation plus spéciaux seront étudiés à l'occasion de chaque aldéhyde en particulier.

*Caractères chimiques.* — Les aldéhydes aromatiques possèdent la plupart des caractères des aldéhydes de la série grasse :

Faculté de s'oxyder en donnant un acide :



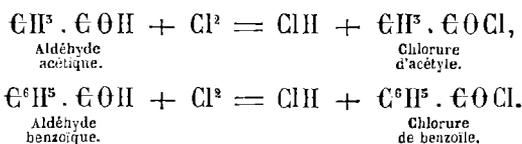
Hydrogénation sous l'influence de l'amalgame de sodium et de l'eau et transformation en alcool :



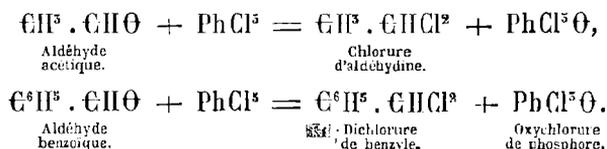
Combinaison directe avec le bisulfite de soude et formation d'un composé cristallisé;

Faculté de s'unir à l'acide acétique anhydre, à l'ammoniaque et aux amines, avec élimination d'eau.

Le chlore sec change l'aldéhyde ordinaire en chlorure d'acide; il en est de même avec les aldéhydes aromatiques :



Le perchlore de phosphore échange  $Cl^2$  contre  $\theta$  :



Réciproquement le dichlorure de benzyle échange facilement  $Cl^2$  contre  $\theta$  pour régénérer l'aldéhyde benzoïque :



Les aldéhydes aromatiques chauffés en présence du chlorure de zinc avec les phénols ou les triamines aromatiques (diméthylphénylamine) se prêtent à des phénomènes de complication moléculaire qui seront étudiés plus tard, à l'occasion des combinaisons à noyaux benzéniques multiples.

*Caractères physiques.* — Ils constituent le plus souvent des liquides huileux, à odeur agréable, aromatique, peu solubles dans l'eau et distillables sans décomposition.

Aldéhyde benzoïque. . . . .	Huile incolore, bout à 180°. Densité = 1,0504 à 15°;
$C^6H^5 \cdot C\dot{O}H$ .	soluble dans 50 parties d'eau.
Aldéhyde chlorobenzoïque. . . . .	Liquide, bout à 210°.
$C^6H^4Cl \cdot C\dot{O}H$ (ortho).	
Aldéhyde dichlorobenzoïque. . . . .	Aiguilles fusibles à 68°.
$C^6H^3Cl^2 \cdot C\dot{O}H$ .	
Aldéhyde trichlorobenzoïque. . . . .	Aiguilles fusibles à 110-111°.
$C^6H^2Cl^3 \cdot C\dot{O}H$ .	
Aldéhyde nitrobenzoïque (méta) . . . . .	Aiguilles fusibles à 58°.
$C^6H^4(Az\dot{O}^2) \cdot C\dot{O}H$ .	
Aldéhyde toluylque (méta). . . . .	Liquide, bouillant à 199°. Densité = 1,037 à 10°.
$C^6H^4(CH^3) \cdot C\dot{O}H$ .	
Aldéhyde toluylque (para). . . . .	Liquide, bouillant à 204°.
$C^6H^4(CH^3) \cdot C\dot{O}H$ .	
Aldéhyde phénylacétique. . . . .	Liquide, bouillant de 205-207°. Densité = 1,085.
$C^6H^5 \cdot C\dot{O}CH_3$ .	
Aldéhyde cuminique. . . . .	Liquide huileux, bouillant à 237°.
$C^6H^4(CH^3) \cdot C\dot{O}H$ .	
Aldéhyde oxybenzoïque (ortho), acide salicyleux $C^6H^4(OH) \cdot C\dot{O}H$ .	Liquide huileux, bout à 196°; se solidifie à - 20°.
Aldéhyde oxybenzoïque (para), acide salicyleux $C^6H^4(OH) \cdot C\dot{O}H$ .	Aiguilles fusibles à 115-111°.
Aldéhyde méthylparoxybenzoïque ou anisique $C^6H^4(OCH^3) \cdot C\dot{O}H$ .	Huile, bouillant à 248°. Densité = 1,1228 à 18°.

Les aldéhydes dihydroxylés sont généralement solides et cristallisables et leur solubilité est plus grande.

Aldéhyde protocatéchique. . . . .	Cristaux, fusibles à 150°.
$C^6H^3(OH)^2 \cdot C\dot{O}H$ .	
Aldéhyde méthylprotocatéchique, vanilline. . . . .	Aiguilles, fusibles de 80-81°; sublimable.
$C^6H^3(OH)(OCH^3) \cdot C\dot{O}H$ .	

Les dialdéhydes sont également solides.

Aldéhydes phtaliques $C^6H^4 \cdot (C\dot{O}H)^2$ . . . . .	{ Ortho. Tables rhombiques, fusibles à 65°; sublimes. Para. Aiguilles, fusibles de 114 à 115°.

ACÉTONES. — Une acétone étant toujours constituée par l'union de deux résidus monovalents de carbures au groupe bivalent  $C\dot{O}$ , ces deux résidus peuvent être tous deux benzéniques ou bien l'un d'eux est benzénique et l'autre forménique.

Acétones à deux noyaux benziniques :

Benzophénone  $C^6H^5.C^6H^5.C^6H^5$ .

Méthylbenzophénone

$C^6H^5.C^6H^4.C^6H^5$ .

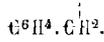
Acétone phénylbenzylrique

$C^6H^5.C^6H^5.C^6H^5$ .

Acétone ditolylique  $C^6H^4.C^6H^5$ .



Acétone dibenzylrique  $C^6H^5.C^6H^5$ .



Acétones benzoforméniques :

Acétone phénylméthylrique . . . . . Cristaux en feuilles, fusibles à 140°; bout à 199-200°.  
 $C^6H^5.C^6H^5.C^6H^5$ .

Acétone phényléthylrique . . . . . Liquide, bouillant de 208 à 210°.  
 $C^6H^5.C^6H^5.C^6H^5$ .

Acétone phénylpropylrique . . . . . Liquide, bouillant de 220 à 222°.  
 $C^6H^5.C^6H^5.C^6H^7$ .

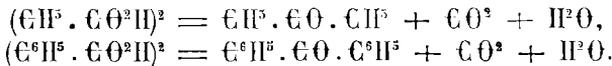
Acétone phénylisopropylrique . . . . . Liquide, bouillant de 209 à 217°.  
 $C^6H^5.C^6H^5.C^6H^7$  (iso).

Acétone phénylisobutylrique . . . . . Liquide, bouillant de 225 à 226°.  
 $C^6H^5.C^6H^5.C^6H^9$  (iso).

Acétone benzylméthylrique . . . . . Liquide, bouillant de 214 à 216°.  
 $C^6H^5.C^6H^5.C^6H^5$ .

Acétone benzyléthylrique . . . . . Liquide, bouillant de 225 à 226°.  
 $C^6H^5.C^6H^5.C^6H^5$ .

L'étude des conditions de formation des acétones à deux noyaux benziniques trouvera mieux sa place dans l'histoire des combinaisons aromatiques complexes. La plus simple d'entre elles, la benzophénone, prend naissance, comme l'acétone diméthylrique, par la distillation sèche d'un sel de chaux. De même que



En distillant un mélange d'un acide gras et d'un acide aromatique, tous deux à l'état de sels de chaux, on donne naissance aux acétones mixtes benzoforméniques :

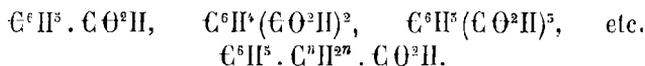


Les chlorures correspondants aux acides aromatiques réagissent sur les composés organo-zinciques (zinc-méthyle, zinc-éthyle) comme les chlorures d'acides gras et donnent des acétones mixtes.

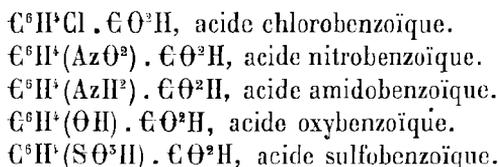
Généralement les acétones mixtes aromatiques ne s'unissent pas au bisulfite de soude; cependant l'acétone benzylméthylrique fait exception. Il est vrai qu'elle représente l'acétone diméthylrique phénylée et l'on sait que l'acétone diméthylrique réagit sur les bisulfites alcalins.

**Acides aromatiques.**

Les acides de la série aromatique renferment un ou plusieurs groupes  $\text{C}\Theta^2\text{H}$  liés à un noyau benzinique, directement ou par l'intermédiaire d'un résidu forménique bivalent :

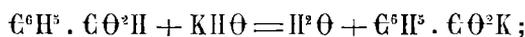


Les formules précédentes représentent les types les plus simples. Le noyau benzinique peut en outre être modifié de diverses manières par des substitutions chlorées, bromées, iodées, nitrées, amidées, hydroxylées, etc. De là dérivent des acides aromatiques chlorés, nitrés, amidés, hydroxylés, sulfonés, tels que

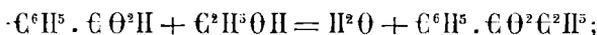


Tous ces corps doivent à la présence du groupe  $\text{C}\Theta^2\text{H}$  des caractères franchement acides et l'aptitude aux doubles décompositions auxquelles se prêtent les acides de la série grasse :

Formation de sels par l'action de l'acide sur les oxydes, les carbonates et transformation de  $\text{C}\Theta^2\text{H}$  en  $\text{C}\Theta^2\text{M}$  :



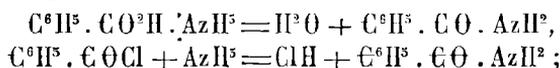
formation d'éthers par l'action de l'acide sur un alcool :



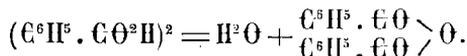
transformation du groupe  $\text{C}\Theta^2\text{H}$  en groupe  $\text{C}\Theta\text{Cl}$  des chlorures d'acides, par l'action du perchlorure de phosphore :



conversion du groupe  $\text{C}\Theta^2\text{H}$  en groupe d'amide  $\text{C}\Theta \cdot \text{AzH}^2$  par déshydratation des sels ammoniacaux ou par l'action du chlorure d'acide sur l'ammoniaque :



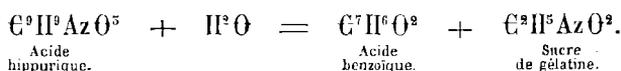
transformation de l'acide hydraté en acide anhydre :



*État naturel.* — Beaucoup de ces acides aromatiques se rencontrent

tout formés dans certains produits végétaux ou animaux, soit en liberté, soit à l'état de sels, d'éthers ou de combinaisons analogues facilement dédoublables.

L'acide benzoïque  $C^6H^5 \cdot C\theta^2H$  fait partie constituante de plusieurs résines, benjoin, baume de Tolu et du Pérou (sous forme d'éther benzoïque ou en liberté); on le trouve aussi dans l'urine des herbivores. Celle-ci renferme surtout un acide dédoublable par hydratation en acide benzoïque et en sucre de gélatine :

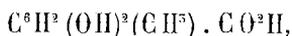


L'acide hippurique est l'amide benzoïque du glycocole envisagé comme ammoniacque composée  $C^6H^5 \cdot C\theta \cdot AzH(C^6H^5 \cdot C\theta^2H)$ .

L'acide salicylique ou orthoxybenzoïque  $C^6H^4 \begin{array}{l} \angle \theta H \\ \angle C\theta^2H \end{array} \begin{array}{l} 1 \\ 2 \end{array}$  se rencontre sous forme d'éther méthylique dans l'essence de *Gaultheria procumbens* et dans les fleurs de *Spiræa ulmaria*.

L'acide mélilotique  $C^6H^4 \begin{array}{l} \angle \theta H \\ \angle C^6H^2 \end{array} \cdot CH^2 \cdot C\theta^2H$  est contenu à l'état de liberté ou combiné avec la coumarine dans le *Melilotus officinalis*.

Certains acides complexes, tels que l'acide orsellique



l'acide éverninique  $C^8H^7(OH)^2 \cdot C\theta^2H$ , résultent du dédoublement par hydratation de divers produits contenus dans les lichens (érythrine), ou s'y trouvent tout formés.

MODES DE SYNTHÈSE. — 1° *Oxydation des carbures aromatiques et de leurs dérivés.* — Toutes les fois qu'un carbure aromatique contient un noyau benzinique lié à une seule branche arborescente, l'oxydation au moyen de l'acide nitrique étendu ou de l'acide chromique (mélange d'acide sulfurique étendu et de bichromate) transforme la branche forménique, qu'elle soit modifiée ou non, en groupe  $C\theta^2H$ . Ce résultat se produit quelle que soit la complication de cette branche. Ceci n'est cependant rigoureusement vrai que si l'on insiste sur la réaction oxydante. L'alcool phénylpropylique, par exemple,  $C^6H^5 \cdot C^3H^6(OH)$ , traité avec ménagement par l'acide chromique, donne  $C^6H^5 \cdot C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot C\theta^2H$  (acide phénylpropionique). Le toluène  $C^6H^5 \cdot CH^3$  et l'éthylbenzine  $C^6H^5 \cdot C^2H^5$  donnent tous deux le même acide  $C^6H^5 \cdot C\theta^2H$ . Il en est de même de  $C^6H^5 \cdot C\theta H$  (essence d'amandes amères),  $C^6H^5 \cdot CH^2\theta H$  (alcool benzylique),  $C^6H^5 \cdot C^6H^2Cl$  (chlorure de benzyle),  $C^6H^5 \cdot C^2H^2 \cdot C\theta^2H$  (acide cinnamique),  $C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot C\theta^2H$  (acide phénylacétique ou alpha-toluylique).

Les acides benzoïques chlorés, bromés ou iodés se forment également par oxydation des toluènes chlorés, bromés ou iodés. Ainsi, en oxydant par l'acide nitrique étendu le toluène monobromé ortho  $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \diagup \text{C}^6\text{H}^8 & 1 \\ \diagdown \text{Br} & 2 \end{matrix}$ ,

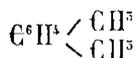
on forme l'acide orthobromobenzoïque  $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{matrix} \diagup \text{C}^6\text{O}^2\text{H} & 1 \\ \diagdown \text{Br} & 2 \end{matrix}$ .

Le dichlorotoluène, le chlorure de dichlorobenzyle,  $\text{C}^6\text{H}^5\text{Cl}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}$ , le dichlorure de dichlorobenzyle,  $\text{C}^6\text{H}^5\text{Cl}^2 \cdot \text{CHCl}^2$ , sont convertis par l'acide chromique en acide dichlorobenzoïque,  $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^2 \cdot \text{C}^6\text{O}^2\text{H}$ . De même les iodotoluènes fournissent par oxydation les acides iodobenzoïques ortho, méta et para.

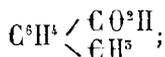
Ces dérivés, ainsi que les dérivés nitrés, prennent encore naissance par des substitutions opérées directement sur l'acide benzoïque.

Lorsque le noyau benzinique d'un carbure est lié à deux ou à plusieurs branches forméniques, l'oxydation ménagée, au moyen de l'acide nitrique étendu, convertit un des groupes forméniques en groupe  $\text{C}^6\text{O}^2\text{H}$ , en respectant les autres.

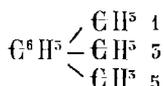
Les trois xylènes isomères



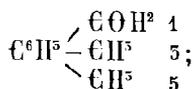
fournissent ainsi trois acides toluyliques



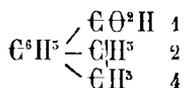
le mésitylène



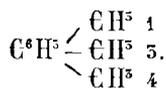
se change en acide mésitylénique



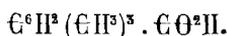
il en est de même de l'acide xylylique



dérivé du pseudocumol



Le durol ou tétraméthylbenzine fournit l'acide durylique



Par une oxydation prolongée des carbures à plusieurs branches forméniques, notamment avec le permanganate de potasse, on arrive à convertir deux ou plusieurs branches en groupes carboxyliques.

L'acide orthotoluylique, résultat de l'oxydation de l'orthoxylyène, passe à l'état d'acide orthophtalique bibasique  $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \diagup \text{C} \text{O}^2\text{H} \text{ 1} \\ \diagdown \text{C} \text{O}^2\text{H} \text{ 2} \end{matrix}$ ; le métaxylyène et l'acide métatoluylique dérivé sont transformés en acide métaphtalique  $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{matrix} \diagup \text{C} \text{O}^2\text{H} \text{ 1} \\ \diagdown \text{C} \text{O}^2\text{H} \text{ 3} \end{matrix}$ . De même, par oxydation du paraxylyène de l'éthylméthylbenzine (para), du cymène ou parapropylméthylbenzine  $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \diagup \text{C} \text{O}^2\text{H} \text{ 1} \\ \diagdown \text{C}^2\text{H}^7 \text{ 4} \end{matrix}$ , de l'amylméthylbenzine (para) et en général de tous les carbures bisubstitués (para) de la benzine, on forme l'acide paraphtalique  $\text{C}^6\text{H}^2 \begin{matrix} \diagup \text{C} \text{O}^2\text{H} \text{ 1} \\ \diagdown \text{C} \text{O}^2\text{H} \text{ 4} \end{matrix}$ .

Le mésitylyène bouilli longtemps avec l'acide nitrique est changé en acide uvitique  $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{matrix} \diagup \text{C} \text{H}^5 \\ \diagdown \text{C} \text{O}^2\text{H} \\ \diagdown \text{C} \text{O}^2\text{H} \end{matrix}$ ; le pseudocumène, isomère du mésitylyène, donne dans les mêmes conditions l'acide xyldique, isomère de l'acide uvitique; le durol et l'acide durylique fournissent l'acide cumidique  $\text{C}^6\text{H}^2 \begin{matrix} \diagup (\text{C} \text{H}^5)^2 \\ \diagdown (\text{C} \text{O}^2\text{H})^2 \end{matrix}$ .

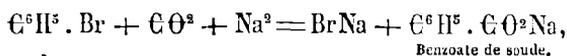
L'acide mésitylénique et l'acide uvitique peuvent être oxydés davantage et convertis en un acide tribasique  $\text{C}^6\text{H}^2 (\text{C} \text{O}^2\text{H})^3$ , acide trimésique. Enfin les carbures à 4, 5 et 6 rameaux arborescents fournissent des acides tétra, penta et hexacarboxyliques, pourvu que l'on insiste suffisamment sur l'oxydation.

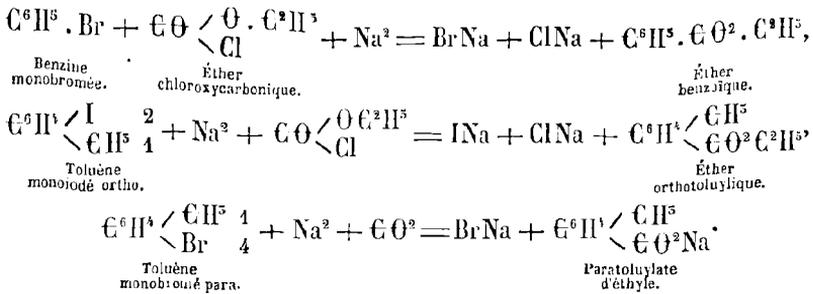
2° *Oxydation des alcools et des aldéhydes de la série aromatique.* — Cette méthode est trop semblable à celle qui fournit les acides de la série grasse aux dépens des alcools et des aldéhydes correspondants pour qu'il soit nécessaire d'insister.

3° *Action simultanée du sodium ou de son amalgame et de l'acide carbonique sur un dérivé monobromé ou monoiodé d'un carbure aromatique; ou bien action de l'amalgame de sodium et de l'éther chloroxycarbonique*  $\text{C} \text{O} \begin{matrix} \diagup \text{O} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \diagdown \text{Cl} \end{matrix}$  *sur les mêmes dérivés bromés ou iodés*

— Dans ce dernier cas on obtient l'éther éthylique de l'acide dont on veut faire la synthèse.

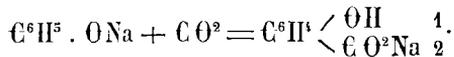
EXEMPLES :





Dans les mêmes conditions, le monobromométaxylène  $\text{C}^6\text{H}^5\text{Br}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$  se change en acide xylylique.

5° Une réaction analogue à la précédente s'applique aux dérivés sodés ou potassés des phénols et conduit à des acides hydroxylés ou acides phénols. Si l'on fait passer un courant d'acide carbonique à travers le phénol en présence du sodium, il se forme du salicylate de soude :



Il se produit évidemment, dans ce cas, un changement dans les relations de l'un des atomes d'hydrogène du noyau benzinique, qui devient hydrogène phénolique.

Cette méthode est utilisée pour la préparation artificielle de l'acide salicylique.

En remplaçant le sodium par du potassium, on détermine la production d'un isomère de l'acide salicylique, l'acide paroxybenzoïque  $\text{C}^6\text{H}^5 \begin{array}{l} \diagdown \\ \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{l} 1 \\ \text{O}^2\text{H} \\ 4 \end{array}$ , qui peut aussi se former par la transposition moléculaire du salicylate de potasse chauffé entre 210 et 220°. La nature du métal alcalin influe donc sur la stabilité de telle ou telle modification.

Les sels de soude des trois phénols crésyliques  $\text{C}^6\text{H}^5 \begin{array}{l} \diagdown \\ \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{l} 1 \\ \text{H}^5 \\ 2 \end{array}$  (ortho, méta, para) absorbent l'acide carbonique dans les mêmes conditions que le phénate de soude ordinaire et se changent en acides oxyto-

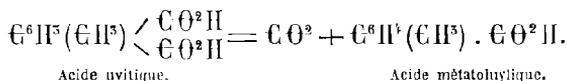
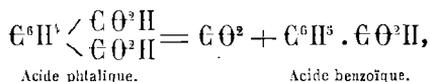
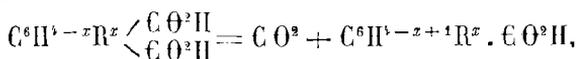
luylques  $\alpha, \beta, \gamma$   $\text{C}^6\text{H}^5 \begin{array}{l} \diagdown \\ \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{l} 1 \\ \text{H}^5 \\ 2 \end{array} \text{H}$ .

Le thymol  $\text{C}^6\text{H}^5 \begin{array}{l} \diagdown \\ \text{C} \text{H}^5 \\ \diagup \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{l} 5 \\ \text{H}^5 \\ 2 \end{array} \begin{array}{l} 1 \\ \text{OH} \\ 4 \end{array}$  et le cymophénol ou carvaerol  $\text{C}^6\text{H}^5 \begin{array}{l} \diagdown \\ \text{C} \text{H}^5 \\ \diagup \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{l} 2 \\ \text{H}^5 \\ 5 \end{array} \begin{array}{l} 1 \\ \text{OH} \\ 4 \end{array}$  donnent avec le sodium et l'acide carbonique les acides thymotique et

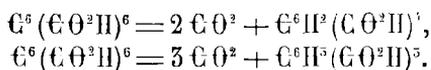
carvaerolique  $\text{C}^6\text{H}^5 \begin{array}{l} \diagdown \\ \text{C} \text{H}^5 \\ \diagup \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{l} 2 \\ \text{H}^5 \\ 7 \end{array} \begin{array}{l} 1 \\ \text{OH} \\ 2 \end{array} \text{H}$ .

Ces divers exemples démontrent la généralité du phénomène.

5° Certains acides bibasiques, contenant deux groupes  $\text{CO}^2\text{H}$ , sont susceptibles de perdre  $\text{CO}^2$  lorsqu'on les chauffe avec de la chaux à des températures convenablement ménagées. Ils se changent ainsi en acides monobasiques :



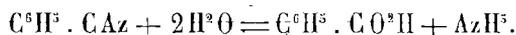
L'acide mellique ou benzine hexacarboxylée, soumis à l'action d'une chaleur ménagée, peut perdre 2 ou 3 molécules d'acide carbonique et donner les acides pyromellique et trimésique :



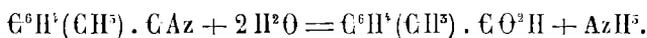
Cet ordre de réactions rentre dans les phénomènes de décomposition pyrogénée des acides étudiés dans la série grasse.

6° On peut appliquer aux carbures aromatiques la méthode générale de synthèse développée à l'occasion de la série grasse, fondée sur la décomposition des cyanures forméniques par la potasse et sur la conversion du groupe  $\text{CAz}$  en groupe carboxylique.

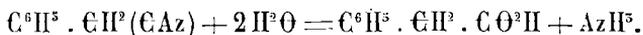
Le cyanure de phényle (benzonitrile) est converti en acide benzoïque :



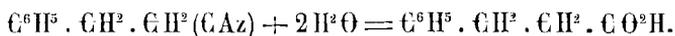
Les trois isomères du cyanotoluène  $\text{C}^6\text{H}^3(\text{C H}^3) \cdot \text{CAz}$  fournissent dans les mêmes conditions les trois acides tolyliques :



Le cyanure de benzyle métamère des composés précédents donne l'acide alphaltoluylique :



Le cyanure d'éthylbenzine bouilli avec une solution alcoolique de potasse se change en acide hydrocinnamique :



Ce procédé se prête donc aussi bien à l'obtention d'acides dans les-

quels  $\text{C}\Theta^2\text{H}$  est en relation avec une branche forménique qu'à celle d'acides où le carboxyle touche au noyau benzinique.

Nous venons de passer en revue les principales réactions qui permettent d'introduire dans un carbure benzinique un ou plusieurs groupes  $\text{C}\Theta^2\text{H}$ .

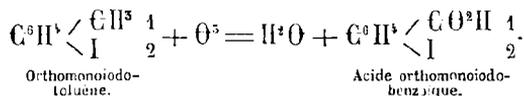
A côté de ces méthodes, il convient d'en rappeler d'autres servant à modifier un acide donné par des substitutions opérées sur les résidus de carbures dont il est composé.

Les procédés employés à cet effet n'ont rien d'absolument spécial aux acides; ce sont ceux qui nous ont déjà servi à transformer les carbures. Ils doivent varier suivant la nature des isomères que l'on a pour but de préparer et à ce point de vue le choix n'en est pas indifférent.

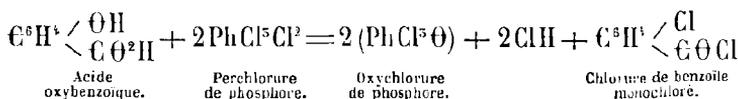
L'acide benzoïque traité directement par le chlore, par le brome ou par l'acide nitrique donne de préférence des acides monosubstitués de la série méta :



Pour former les deux autres isomères, on doit oxyder les dérivés monochlorés, monobromés, monoiodés ou mononitrés correspondants du toluène :

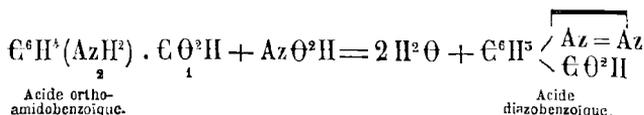


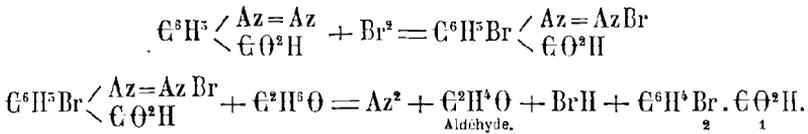
On peut aussi faire réagir le perchlorure de phosphore sur un acide hydroxylé, tel que l'acide salicylique, et remplacer les deux groupes  $\Theta\text{H}$  du phénol et du carboxyle par  $\text{Cl}$  :



Suivant l'espèce d'acide oxybenzoïque auquel on s'adresse, l'acide benzoïque chloré, engendré par la décomposition du chlorure d'acide par l'eau, sera ortho, méta ou para. En remplaçant le perchlorure de phosphore par du perbromure, on formerait de même les acides benzoïques monobromés.

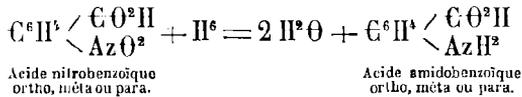
Certains isomères monobromés se forment par l'action de l'acide nitreux sur l'acide amidé correspondant; de là dérive un produit diazoïque, que l'on transforme en perbromure. Ce dernier chauffé doucement avec de l'alcool donne l'acide bromé :



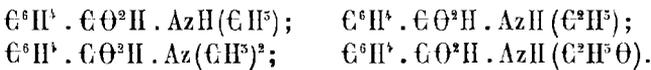


Les dérivés monosubstitués sont convertis en dérivés bi et trisubstitués par une action prolongée de l'agent substituant, réagissant dans des conditions plus énergiques.

Un acide mononitré peut être réduit dans les mêmes circonstances qu'un carbure nitré, le groupe  $\text{AzO}^2$  devenant groupe amidogène  $\text{AzH}^2$  :

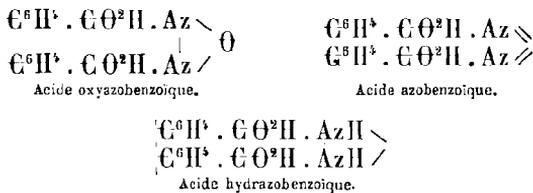


Dans un semblable acide amidé on peut substituer un ou deux résidus de carbures ou d'acides à l'hydrogène de  $\text{AzH}^2$ , en employant les méthodes connues et développées plus haut. On forme ainsi les acides méthyl, éthyl, diméthyl, acétylamidobenzoïques :

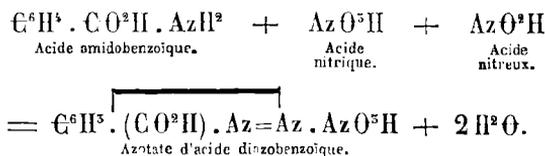


Les acides amidés mononitrés soumis à l'action de réducteurs (hydrogène naissant) sont convertis en acides diamidés  $\text{C}^6\text{H}^5(\text{AzH}^2)^2 \cdot \text{C}\text{O}^2\text{H}$ . Les dérivés mononitrés de ces derniers se changent en dérivés triamidés  $\text{C}^6\text{H}^5(\text{AzH}^2)^3 \cdot \text{C}\text{O}^2\text{H}$ .

Nous avons déjà vu plus haut qu'aux dérivés nitrés des acides, notamment de l'acide benzoïque, correspondent des corps oxyazoïques, azoïques et hydrazoïques dont la constitution est analogue à celle des produits de même nom formés aux dépens des carbures nitrés :



Les acides amidés traités en solution nitrique par l'acide azoteux fournissent des sels d'acides diazoïques :



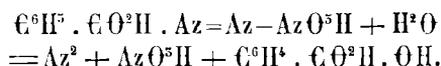
Les acides diazoïques s'unissent molécule à molécule aux acides amidés pour former des acides diazoamidés :



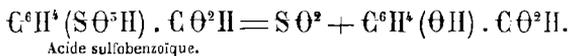
On voit que ces corps répètent mot pour mot ce qui a été dit des composés azoïques et diazoïques des carbures.

Leurs modes de décomposition sont aussi analogues.

Ainsi, par l'ébullition avec l'eau, le nitrate d'acide diazobenzoïque dégage de l'azote et fournit le phénol correspondant à l'acide benzoïque, c'est-à-dire un acide oxybenzoïque :



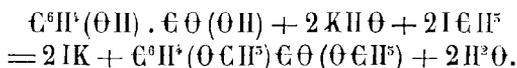
L'acide sulfurique concentré ou fumant réagit sur les acides et leurs dérivés comme sur les carbures et leurs dérivés ; de là naissent des acides sulfonés à 1, 2, etc., groupes  $\text{S} \text{O}^3\text{H}$ . Ces acides fondus avec de la potasse échangent le groupe  $\text{S} \text{O}^3\text{H}$  contre le groupe  $\text{OH}$  et donnent des oxyacides variés :



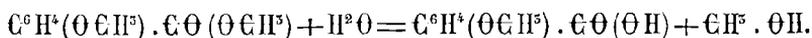
Dans cette réaction, le groupe  $\text{S} \text{O}^3\text{H}$  peut être remplacé par Cl, Br, I :



Les acides hydroxylés ou oxyacides, tels que les acides oxybenzoïques, étant chauffés avec de la potasse alcoolique, en présence de l'iode de méthyle ou de l'iode d'éthyle, sont transformés en éthers méthylés ou éthylés dans lesquels les deux groupes  $\text{OH}$  sont convertis en groupes oxyéthyles ou oxyméthyles :



Ces éthers, bouillis avec une solution alcaline, sont transformés en acides méthylés ou éthylés :



#### ÉNUMÉRATION DES PRINCIPAUX ACIDES.

##### I. — Acides monobasiques ou à un groupe $\text{C} \text{O}^2\text{H}$ .

Acide phénylcarboxylique (benzoïque)  $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{C} \text{O}^2\text{H}$ . Longues aiguilles brillantes ; fond à  $120^\circ$ , bout à  $250^\circ$  ; sublimable, peu soluble dans l'eau froide, soluble l'eau chaude et l'alcool.

*Dérivés de substitution de l'acide benzoïque.*

Acide monochlorophénylcarboxylique (monochlorobenzoïque) $C^6H^4Cl. C O^2H.$	Ortho. Aiguilles fusibles à 137°; fond dans l'eau au-dessous de 100°. Méta. Aiguilles fusibles à 152°; sublimable. Para. Écailles incolores, fusibles de 256-237°.
Acide monobromophénylcarboxylique (monobromobenzoïque) $C^6H^4Br. C O^2H.$	
Acide monoiodophénylcarboxylique (monoiodobenzoïque) $C^6H^4I. C O^2H.$	
Acide mononitrophénylcarboxylique (mononitrobenzoïque) $C^6H^4(Az O^2). C O^2H.$	Ortho. Longues aiguilles, fusibles de 147-148°; soluble dans l'eau et l'alcool, sublimable. Méta. Aiguilles fusibles à 155°; peu soluble. Para. Aiguilles fusibles de 246° à 248; insoluble dans l'eau froide.
Acide mononitrophénylcarboxylique (mononitrobenzoïque) $C^6H^4(Az O^2). C O^2H.$	
Acide mononitrophénylcarboxylique (mononitrobenzoïque) $C^6H^4(Az O^2). C O^2H.$	
Acide amidophénylcarboxylique (monamidobenzoïque) (acide anthranilique) $C^6H^4(Az H^2). C O^2H.$	Ortho. Prismes incolores, peu solubles, fusibles à 145°. Méta. Aiguilles fines, fusibles de 141-142°. Para. Paillettes jaunâtres, fusibles à 240°; presque insoluble.
Acide éthylmétamidobenzoïque. $C^6H^4(Az H. C^2H^5). C O^2H.$	
Acide diéthylmétamidobenzoïque. $C^6H^4[Az (C^2H^5)^2]. C O^2H.$	
Acide diméthylparamidobenzoïque. $C^6H^4[Az (C^2H^5)^2]. C O^2H.$	Ortho. Prismes minces ou paillettes incolores; peu soluble à froid, soluble à chaud dans l'eau, soluble dans l'alcool; fond à 144°. Méta. Aiguilles fines, incolores; soluble à chaud, peu soluble à froid; fond à 175°. Para. Longues aiguilles, fusibles à 186°; assez soluble.
Acide acétylmétamidobenzoïque. $C^6H^4[Az H (C^2H^5 O)]. C O^2H.$	
Acide oxyphénylcarboxylique (acide salicylique). $C^6H^4(O H). C O^2H.$	
Acide méthylsalicylique. $C^6H^4(O. C H^3). C O^2H.$	Ortho. Prismes incolores; peu soluble à froid; fond à 112°.
Acide éthylsalicylique. $C^6H^4(O. C^2H^5). C O^2H.$	
Acide acétylsalicylique. $C^6H^4(O. C^2H^5 O). C O^2H.$	
Acide oxybenzoïque.	Ortho. Prismes minces ou paillettes incolores; peu soluble à froid, soluble à chaud dans l'eau, soluble dans l'alcool; fond à 144°. Méta. Aiguilles fines, incolores; soluble à chaud, peu soluble à froid; fond à 175°. Para. Longues aiguilles, fusibles à 186°; assez soluble.
Acide méthoxybenzoïque.	
Acide éthoxybenzoïque. $C^6H^4(O C^2H^5). C O^2H.$	
Acide acétyloxybenzoïque $C^6H^4(O. C^2H^5 O). C O^2H.$	Ortho. Prismes incolores; peu soluble à froid; fond à 112°.
Acide acétyloxybenzoïque $C^6H^4(O. C^2H^5 O). C O^2H.$	
Acide acétyloxybenzoïque $C^6H^4(O. C^2H^5 O). C O^2H.$	Para. Cristaux fusibles à 127°. Prismes monocliniques; plus soluble dans l'eau froide, dans l'eau chaude et dans l'alcool que l'acide ortho; fond à 210°.
Acide acétyloxybenzoïque $C^6H^4(O. C^2H^5 O). C O^2H.$	

Acide méthylparoxybenzoïque (acide anisique). . . . .	$C^6H^4(O^6H^3).C^6O^2H.$	. . . Gros prismes, fusibles à 175°; sublimable; insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool.
Acides dichlorophénylcarboxyliques (dichlorobenzoïque) $C^6H^3Cl^2.C^6O^2H.$ . . .	$C^6O^2H.Cl.Cl$ $C^6O^2H.Cl.Cl$	1 . 5 . 4 Aiguilles incolores; fond à 201-202°; peu soluble.
		1 . 2 . 3 1 . 2 . 5 Fines aiguilles; fond à 150°; distille à 301°; peu soluble à froid, soluble à chaud.
Acides dibromobenzoïques. . . . .	1 . 5 . 4 $C^6O^2H.Br.Br$	Aiguilles fusibles à 250°.
Acides dinitrobenzoïques $C^6H^3(AzO^2)^2.C^6O^2H.$ . . .	$C^6O^2H.AzO^2.AzO^2$ $C^6O^2H.AzO^2.AzO^2$ $C^6O^2H.AzO^2.AzO^2$	Trois isomères formés en même temps par l'action d'un mélange d'acides azotique et sulfurique sur l'acide orthonitrobenzoïque. On les sépare par les différences de solubilité de leurs sels de baryte.
		1 . 2 . 5 Prismes fusibles à 177°; peu soluble à froid, plus soluble à chaud dans l'eau.
		1 . 2 . 4 Prismes ou tables rhombiques, fusibles à 179°.
		1 . 2 . 6 Aiguilles fines, fusibles à 202°.
Acides bromamidobenzoïques $C^6H^3Br(AzH^2).C^6O^2H.$ . . .	$C^6O^2H.AzH^2.Br$ $C^6O^2H.AzH^2.Br$	Un quatrième isomère s'obtient avec l'acide métanitrobenzoïque
		1 . 3 . 5 Tables quadratiques minces, fusibles à 204-205°.
		1 . 2 . 3 Aiguilles fusibles à 171-172°; peu soluble dans l'eau.
		1 . 2 . 5 Aiguilles fusibles à 208°.
Acides nitroamidobenzoïques $C^6H^3(AzO^2)(AzH^2).C^6O^2H.$ . . .	$C^6O^2H.AzH^2.AzO^2$ $C^6O^2H.AzH^2.AzO^2$	Deux modifications correspondent à l'acide orthoamidobenzoïque :
		1 . 2 . 3 Longues aiguilles, fusibles à 270.
		1 . 2 . 5 Longues aiguilles, fusibles à 205°.
		Trois modifications correspondent à l'acide métamidobenzoïque :
Acides diamidobenzoïques. . . . .	$C^6H^3(AzH^2)^2.C^6O^2H.$ $C^6O^2H.AzH^2.AzO^2$ $C^6O^2H.AzH^2.AzO^2$ $C^6O^2H.AzH^2.AzO^2$	Elles constituent des aiguilles jaunes. La première est soluble dans l'eau chaude; les deux autres le sont peu.
		Une modification correspond à l'acide paramidobenzoïque :
		1 . 4 . 3 Aiguilles jaunes; peu soluble; fusible à 284°.
		Trois modifications formées par réduction des trois acides nitro-métamidobenzoïques :
Acides monochloroxybenzoïques (monochlorosalicylique) $C^6H^3Cl.OH.C^6O^2H.$ . . .	$C^6O^2H.OH.Cl$	1 . 2 . 5 Aiguilles; peu soluble à froid, soluble à chaud.
		1 . 2 . 5 Action du chlore sur l'acide salicylique. Aiguilles fusibles à 172°/5, chloroparoxybenzoïque. Action du chlore sur l'acide paroxybenzoïque.
Acides monobromoxybenzoïques (monobromosalicylique). . . . .	1 . 2 . 5	Action du brome sur l'acide salicylique. Aiguilles fusibles à 164-165°; sublimable.
Acides monoiodoxybenzoïques (monoiodosalicylique). . . . .		Action de l'iode et de l'oxyde de mercure, ou de l'iode et de l'acide iodique sur l'acide salicylique. Deux modifications, dont l'une fond à 184° et l'autre à 195-196°.
Acide monoiodoparoxybenzoïque. . . . .		Action de l'iode et de l'acide iodique sur l'acide paroxybenzoïque.

Acide mononitroxybenzoïque (mononitrosalicylique) . . . . .	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Deux modifications formées par l'action de l'acide nitrique sur l'acide salicylique.} \\ \alpha) \text{ 1 . 2 . 5 Aiguilles minces, fusibles à } 218^{\circ}. \\ \text{C}^6\text{H}^5(\text{AzO}^2)(\text{O H}).\text{C}^6\text{O}^2\text{H}. \\ \beta) \text{ 1 . 2 . 3 Aiguilles fusibles à } 144\text{-}145^{\circ}. \end{array} \right.$
$\text{C}^6\text{H}^5(\text{AzO}^2)(\text{O H}).\text{C}^6\text{O}^2\text{H}.$	
Acide nitroxybenzoïque. . . . .	Cristaux rhombiques jaunes, formés par l'action de l'acide nitrique sur l'acide oxybenzoïque.
Acide nitroparoxybenzoïque.	Petits cristaux couleur de chair, formés par l'action de l'acide nitrique sur l'acide paroxybenzoïque.
Acides dioxybenzoïques (acide oxysalicylique) . . . . .	1 . 2 . 5 S'obtient par la fusion avec la potasse des acides bromo et iodosalicyliques correspondants. Aiguilles fusibles à 196-197°; peu soluble à froid dans l'eau, soluble à chaud.
$\left[ \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^5 \text{ / } (\text{O H})^2 \\ \text{ \ } \\ \text{C}^6\text{O}^2\text{H} \end{array} \right.$	
(Acide protocatéchique) . . . . .	1 . 3 . 4 S'obtient par la fusion avec la potasse de l'acide iodoparoxybenzoïque; cristallise en aiguilles ou en gros cristaux compacts; fond à 199°; peu soluble à froid dans l'eau, plus soluble à chaud.
	Le dérivé monométhylé de l'acide protocatéchique $\text{C}^6\text{H}^5(\text{O C H}^3)(\text{O H}).\text{C}^6\text{O}^2\text{H}$ , connu sous le nom d'acide vanillique, s'obtient par l'oxydation de la vanilline ou aldéhyde vanillique. Aiguilles fusibles à 211-212°; sublimage; peu soluble à froid dans l'eau, soluble à chaud.
	Le dérivé diméthylé $\text{C}^6\text{H}^5(\text{O C H}^3)^2, \text{C}^6\text{O}^2\text{H}$ , obtenu en chauffant l'acide protocatéchique, en présence de la potasse, avec de l'iode de méthyle, est en aiguilles incolores, fusibles à 178°; peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude.
	On connaît encore deux autres acides dioxybenzoïques. L'un s'obtient en fondant avec de la potasse l'acide disulfobenzoiïque ou les acides sulfobromobenzoiïques para et méta. Prismes ou aiguilles fusibles à 222-225°, assez solubles dans l'eau. Le second se forme par la fusion avec la potasse de l'acide disulfobenzoiïque $\alpha$ . Fines aiguilles, fusibles à 194°; peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude.
Acides amidoxybenzoïques (amidosalicylique $\alpha$ ) . . . . .	1 . 2 . 5 Aiguilles insolubles dans l'eau froide; facilement décomposable par la chaleur.
$\text{C}^6\text{H}^5(\text{AzH}^2)(\text{O H}).\text{C}^6\text{O}^2\text{H}.$	On connaît sous forme de sels une autre modification $\beta$ . Toutes deux s'obtiennent par réduction des deux acides nitrosalicyliques.
Acide disulfobenzoiïque. . . . .	Action de l'acide sulfurique fumant et de l'acide phosphorique anhydre à 250° sur l'acide benzoïque. Prismes ou aiguilles déliquescentes; un isomère $\alpha$ de cet acide s'obtient par l'oxydation, par l'acide chromique, de l'acide disulfotoluylrique $\text{C}^6\text{H}^5 \begin{array}{l} / \text{C H}^3 \\ \backslash (\text{S O}^5\text{H})^2 \end{array}$ , le groupe $\text{C H}^3$ étant converti en groupe $\text{C O}^2\text{H}$ .
$\text{C}^6\text{H}^5(\text{S O}^5\text{H})^2.\text{C}^6\text{O}^2\text{H}.$	
Acide trioxybenzoïque ou gallique. . . . .	1.2.4.5 Fines aiguilles soyeuses, assez solubles dans l'eau chaude, peu solubles à froid; fond vers 200°, décomposable au-dessus de 220°.
$\text{C}^6\text{H}^3(\text{O H})^3.\text{C}^6\text{O}^2\text{H}.$	
Acides tolyliques ou méthylbenzoïques. . . . .	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ortho. Longues aiguilles minces, fusibles à } 102^{\circ}; \text{ peu soluble dans l'eau froide.} \\ \text{Méta. Aiguilles fusibles à } 109\text{-}110^{\circ}; \text{ plus soluble que l'ortho.} \\ \text{Para. Aiguilles fusibles à } 178^{\circ}; \text{ sublimage; peu soluble à froid dans l'eau, plus soluble à chaud.} \end{array} \right.$
$\text{C}^6\text{H}^4(\text{C H}^3).\text{C}^6\text{O}^2\text{H}.$	
Acide alphaltoluylique (phénylacétique) . . . . .	Feuillets fusibles à 76°; bout à 261-262°.
$\text{C}^6\text{H}^5.\text{C H}^2.\text{C}^6\text{O}^2\text{H}.$	

Acides diméthylbenzoïques (mésitylénique) . . . . . $C^6H^5(C^6H^5)^2, C^6O^2H$ .	1 . 3 . 5 Aiguilles ou gros cristaux transparents; insoluble $C^6O^2H, C^6H^5, C^6H^5$ à froid dans l'eau, peu soluble à chaud; fond à 166°; sublimable.
Acide xyilique. . . . .	1 . 2 . 4 Prismes monocliniques; fond à 126°; soluble $C^6O^2H, C^6H^5, C^6H^5$ dans l'alcool et dans l'eau bouillante.
Acide paraxyilique. . . . .	1 . 3 . 4 Prismes fusibles à 165°; soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante.
Acide alphaxyilique. . . . . $C^6H^4(C^6H^5), C^6H^2, C^6O^2H$ .	Feuillets larges, fusibles à 42°; soluble dans l'eau chaude.
Acide phénylpropionique ou hydrocinnamique. . . . . $C^6H^5, C^6H^2, C^6H^2, C^6O^2H$ .	Longues aiguilles; fond à 47°, bout à 280°; soluble dans l'al- cool et dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide.
Acide cuminique ou propyl- benzoïque. . . . . $C^6H^4, C^5H^7, C^6O^2H$ .	Prismes ou tables fusibles à 114-115°; sublimable; insoluble dans l'eau froide, peu soluble à chaud.
Acide homocuminique. . . . . $C^6H^4, C^5H^7, C^6H^2, C^6O^2H$ .	Cristaux fusibles à 52°.
Acide durylque ou trimé- thylbenzoïque. . . . . $C^6H^2(C^6H^5)^3, C^6O^2H$ .	Prismes durs, fusibles de 149 à 150°; peu soluble à chaud dans l'eau.
Acides oxytoluylques $C^6H^5(C^6H^5)(O H), C^6O^2H$	} On en connaît cinq modifications : $\alpha$ crésotique. . . Aiguilles longues; fond à 148°. $\beta$ crésotique. . . Aiguilles longues; fond à 163-164°. $\gamma$ crésotique. . . Aiguilles longues; fond à 175°. $\alpha$ oxytoluylque. . . Aiguilles longues; fond à 202°. $\beta$ oxytoluylque. . . Aiguilles longues; fond à 186°.
Acide oxyméthylphénylfor- mique. . . . . $C^6H^4(C^6H^5, O H), C^6O^2H$ .	
Acide oxymésitylénique. . . . . $C^6H^2(C^6H^5)^2, O H, C^6O^2H$ .	Fines aiguilles soyeuses; fond à 176°; insoluble dans l'eau froide, peu soluble à chaud.
Acide mélotique. . . . . $C^6H^4(O H), C^6H^2, C^6H^2, C^6O^2H$	} Ortho. Gros cristaux solubles dans l'eau chaude et dans l'eau froide; fond à 82°. Para. Petits cristaux monocliniques, assez solubles dans l'eau; fond à 125°.
Acide phlorétique. . . . . $C^6H^4, C^6H, C^6H$ $\left\{ \begin{array}{l} C^6H^5 \\ C^6O^2H \end{array} \right.$	
Acide tropique. . . . . $C^6H^5, C^6H$ $\left\{ \begin{array}{l} C^6H^2, O H \\ C^6O^2H \end{array} \right.$	Prismes fins, fusibles à 117-118°; assez soluble dans l'eau.
Acide phénylactique. . . . . $C^6H^5, C^6H^2, C^6H$ $\left\{ \begin{array}{l} O H \\ C^6O^2H \end{array} \right.$	Aiguilles très solubles; fond à 95°.
Acides. . . . . $C^6H^2, C^6H^5, C^5H^7, O H, C^6O^2H$	} Thymotique. . . Longues aiguilles fines, fusibles à 120°; su- blimable; peu soluble dans l'eau. Carvacrolique. . Longues aiguilles plates, fusibles à 153-154°; sublimable.
Acide phénylpropylglycolique $C^6H^4, C^5H^7, C^6H(O H), C^6O^2H$ .	

II. — Acides bibasiques, à deux groupes  $C^6O^2H$ .

Acides phtaliques. . . . . $C^6H^4 = (C^6O^2K)^2$ .	} Ortho. Paillettes ou prismes; fond à 215°; se sublime en per- dant de l'eau sous forme d'acide anhydre. Méta. Longs cristaux minces; fond au-dessus de 500°; su- blimable. Para. Poudre blanche, cristalline; se sublime sans fondre.

Acides . . . . .	$\left\{ \begin{array}{l} 1 . 3 . 5 \text{ Aiguilles, fusibles à } 287^{\circ}; \text{ insoluble à froid dans} \\ \text{(uvitique), l'eau, peu soluble à chaud.} \\ 1 . 3 . 4 \text{ Cristaux, fusibles à } 280\text{-}283^{\circ}; \text{ insoluble à froid} \\ \text{(xylydique), dans l'eau, peu soluble à chaud.} \\ \text{isoxylidique. Aiguilles, fusibles à } 310\text{-}415^{\circ} \\ \text{isuvitique. Prismes courts; fusible vers } 160^{\circ}.\end{array} \right.$
$C^6H^3(C_2H^3)(C_2H^2H)^2$	
Acide cumidique . . . . .	Longs prismes; presque insoluble dans l'eau bouillante; se sublime à une température élevée sans fondre.
$C^6H^2(C_2H^3)(C_2H^2H)^2$	
Acide oxydicarboxylique. . . . .	Longues aiguilles; fusible au-dessus de $270^{\circ}$ ; sublimable vers $209^{\circ}$ ; peu soluble à froid dans l'eau; assez soluble à chaud.
$C^6H^2(\Theta H)(C_2H^2H)^2$	
Acide oxyuvitique. . . . .	Aiguilles minces; peu soluble à froid dans l'eau, plus soluble à chaud.
$C^6H^2, \Theta H, C_2H^3, (C_2H^2H)^2$	
Acide hémipinique . . . . .	Prismes; fusible à $181\text{-}185^{\circ}$ ; peu soluble dans l'eau froide.
$C^6H^2(\Theta C_2H^3)(C_2H^2H)^2$	

III. — *Acides tribasiques, à trois groupes  $C_2H^2H$ .*

Acide trimésique . . . . .	1 . 3 . 5	Prismes; peu soluble à froid, assez soluble à chaud dans l'eau; fusible au-dessus de $300^{\circ}$ ; sublimable.
$C^6H^3(C_2H^2H)^3$		
Acide hémimellique. . . . .	1 . 2 . 5	Aiguilles; fusible à $185^{\circ}$ .
$C^6H^3(C_2H^2H)^3$		
Acide trimellique. . . . .	1 . 2 . 4	Cristaux; fusible à $216^{\circ}$ .
$C^6H^3(C_2H^2H)^3$		
Acide oxytricarboxylique. . . . .		Mamelons ou prismes; peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante; se décompose avant de fondre.
$C^6H^2(\Theta H)(C_2H^2H)^3$		

IV. — *Acides tétra et polybasiques.*

Acide pyromellique. . . . .	Prismes; fusible à $264^{\circ}$ ; peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud.
$C^6H^2(C_2H^2H)^4$	
Acide mellique. . . . .	Fines aiguilles; assez soluble dans l'eau, fusible.
$C^6(C_2H^2H)^6$	

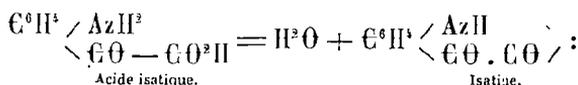
**Groupe de l'indigo.**

Le groupe de l'indigo envisagé au point de vue synthétique est resté longtemps isolé. En partant de l'indigotine, on était parvenu à former un assez grand nombre de dérivés, qui tous, par leurs produits de destruction, se rattachaient manifestement à la série aromatique. Mais ce n'est que depuis les beaux travaux de MM. Bayer et Emmerling que l'on sait préparer l'indigotine et certains de ses dérivés, en prenant comme terme d'origine des produits aromatiques, susceptibles eux-mêmes d'être formés par synthèse totale.

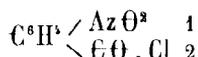
L'indigotine, matière colorante bleue de l'indigo,  $C^{16}H^{10}Az^2O^2$ , se change en *isatine*  $C^8H^5AzO^2$ , sous l'influence des oxydants, tels que l'acide azotique étendu.

L'isatine est l'anhydride de l'acide isatique  $C^8H^7AzO^5$ ; par son mode de formation on peut envisager ce dernier comme l'acide orthamido-

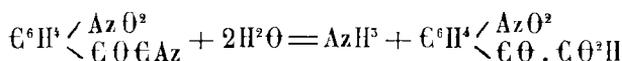
benzoylcarbonique  $\text{C}^6\text{H}^5 \left\langle \begin{array}{l} \text{AzH}^3 \\ \text{C}\Theta - \text{C}\Theta^2\text{H} \end{array} \right\rangle$ :



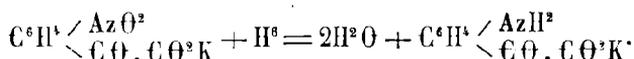
Le chlorure de benzyle orthonitré



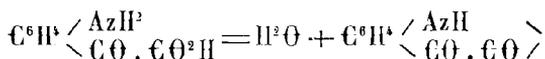
réagissant sur le cyanure de potassium donne le cyanure orthonitré de benzoïle, que l'acide chlorhydrique concentré convertit par hydratation en ammoniac et en acide benzoïle carboxylique orthonitré :



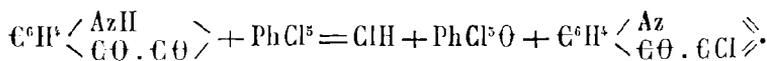
L'acide orthonitrobenzoylcarboxylique réduit par un mélange de potasse caustique et de sulfate ferreux se change en isatate de potasse :



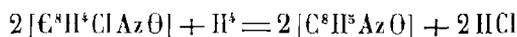
Si l'on cherche à isoler l'acide isatique, celui-ci subit une déshydratation partielle et se transforme en isatine :



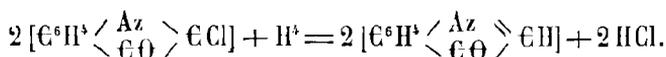
L'isatine chauffée à 100° avec un mélange de perchlorure de phosphore et de benzine donne le chlorure isatique :



L'hydrogène naissant réduit ce chlorure et le convertit en indigotine et en indopurpurine isomère



ou



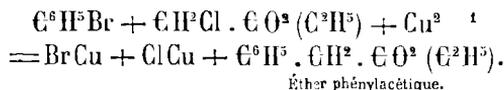
Ces deux séries de réactions, synthèse de l'isatine et transformation de ce dernier corps en indigotine, constituent une méthode de formation artificielle de l'indigotine.

Le cyanure de benzyle  $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CH}^2 (\text{CAz})$  bouilli avec un alcali caus-

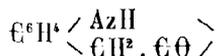
tique se change en acide alphaltoluylique ou phénylacétique,



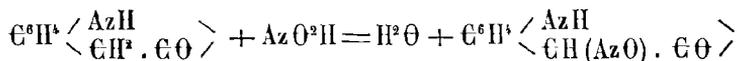
acide qui prend encore naissance par l'action de la benzine monobromée sur l'éther chloracétique en présence du cuivre :



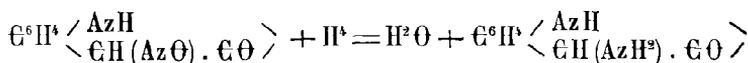
La nitration transforme l'acide phénylacétique en deux isomères (para et ortho),  $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzO}^2) \cdot \text{C}\text{H}^2 \cdot \text{C}\text{O}^2\text{H}$ , que la réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique convertit en dérivés amidés  $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzH}^2) \cdot \text{C}\text{H}^2 \cdot \text{C}\text{O}^2\text{H}$ . Après avoir séparé l'étain dissous au moyen de l'hydrogène sulfuré, on fait bouillir la liqueur avec du carbonate de baryte. L'acide paramidophénylacétique se combine sous forme de sel de baryte, tandis que l'acide orthamidophénylacétique subit une déshydratation intramoléculaire et reste libre. On l'isole en agitant la liqueur avec de l'éther qui le dissout; cet anhydride n'est autre que l'oxindol



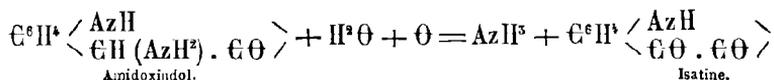
l'un des dérivés obtenus par la réduction progressive de l'isatine. L'oxindol, dont la constitution se trouve établie par son mode de synthèse, peut être converti en isatine : L'acide nitreux agissant sur lui en solution aqueuse donne le nitrosoxindol :



Par réduction on passe à l'amidoxindol :



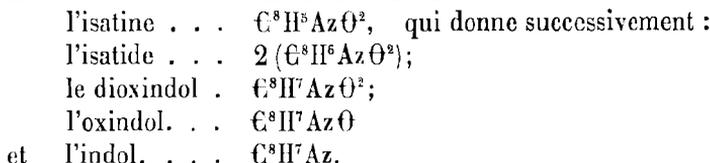
Enfin l'amidoxindol oxydé par le perchlorure de fer est transformé en isatine :



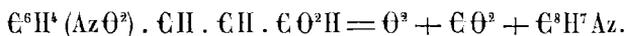
A ces réactions synthétiques ajoutons encore la suivante, également découverte par MM. Bayer et Emmerling, réaction qui relie le groupe indigotique à d'autres groupes.

$$1. \text{Cu} = 31,75 \text{ ou } \frac{\text{Cu}}{2}.$$

L'indol est le dernier terme de la réduction de



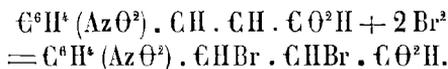
On a reproduit l'indol par l'action de la potasse en fusion et de la limaille de fer sur l'acide nitrocinnamique :



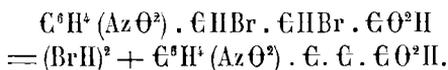
La décomposition sèche de l'éthylaniline donne également de l'indol.

Dans ces dernières années on a ajouté aux méthodes précédentes, qui résolvaient scientifiquement la question de la synthèse de l'indigotine, un procédé susceptible d'être suivi industriellement.

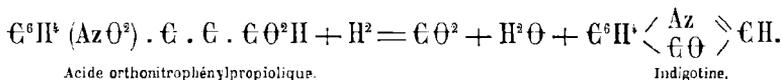
L'acide orthonitrocinnamique traité par le brome donne le dibromure nitrocinnamique :



Celui-ci soumis à l'action de la potasse alcoolique perd 2 BrH et se change en acide orthonitrophénylpropionique :

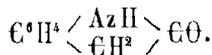


Enfin, l'acide orthonitrophénylpropionique chauffé à 140° avec un alcali et un corps réducteur, tel qu'un mélange de carbonate de potasse et de glucose, est changé en indigotine :

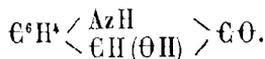
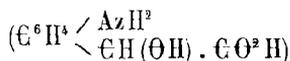


En résumé, on peut déduire de ces diverses réactions les constitutions suivantes pour l'indigotine et ses principaux dérivés.

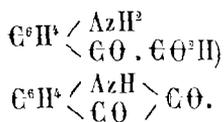
*Oxindol.* — Anhydride du dérivé orthamidé de l'acide phénylacétique ( $\text{C}^6\text{H}^5 . \text{C}\text{H}^2 . \text{C}\Theta^2\text{H}$ )



*Dioxindol.* — Anhydride de l'acide orthamidophénylglycollique



*Isatine.* — Anhydride de l'acide orthamidobenzoïlcarboxylique ou trioxindol (acide isatique)

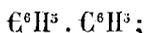


**Composés à noyaux benziniques multiples.**

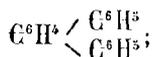
Les carbures à deux ou à plusieurs noyaux benziniques, ainsi que leurs dérivés de transformation, se divisent en deux groupes :

1° Dans les uns les noyaux benziniques sont en relation directe; tels sont :

Le diphényle



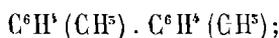
la benzine diphénylée



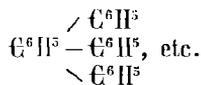
le phényltolyle



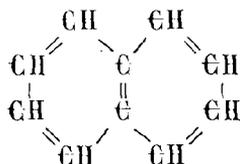
le diphényldiméthyle



la triphénylbenzine

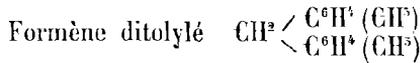
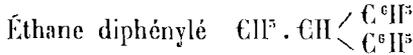
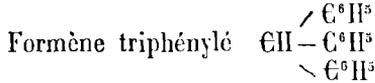
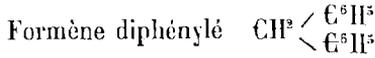


La naphthaline rentre dans cette catégorie. L'ensemble de ses caractères chimiques conduit, en effet, à la faire envisager comme composée de deux noyaux benziniques ayant en commun deux atomes de carbone. La formule suivante rend compte de cette constitution :

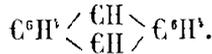


2° Dans les autres, les noyaux sont reliés indirectement, par l'intermédiaire de résidus forméniques.

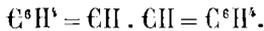
EXEMPLES :



L'anthracène et son isomère le phénanthrène sont constitués par deux noyaux benziniques reliés entre eux par deux résidus forméniques  $\text{CH}$ . On donne généralement à l'anthracène une constitution figurée par la formule



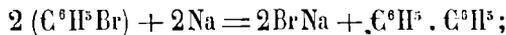
La structure du phénanthrène pourrait être]



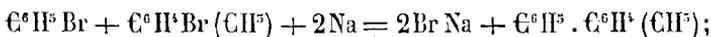
Les carbures à noyaux benziniques multiples, soudés sans intermédiaire, se laissent envisager comme des dérivés de substitution de la benzine et de ses homologues. Cette notion conduit à divers procédés synthétiques.

Toutes les fois que l'on soumet la benzine et ses homologues à une influence déshydrogénante, les groupes résidus se soudent en formant des carbures de plus en plus condensés. Ainsi :

La benzine monobromée chauffée avec du sodium fournit du diphénylé :

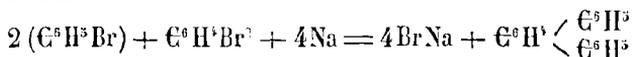


de même, par l'action du sodium sur un mélange de benzine bromée et de toluène bromé (para), on forme le paraphényltoluène :

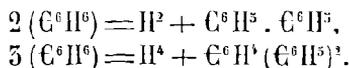


le toluène monobromé (para) chauffé seul avec du sodium fournit le ditolyle  $\text{C}^6\text{H}^3 (\text{CH}^3) \cdot \text{C}^6\text{H}^4 (\text{CH}^3)$ ; avec le sodium et un mélange de benzine monobromée et de benzine dibromée (para) on prépare la paradi-

phénylbenzine :

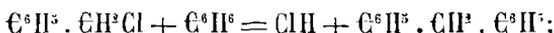


Il n'est même pas nécessaire, pour provoquer ces synthèses, de recourir à l'emploi de dérivés de substitution bromés; le sodium, en raison de son affinité pour l'hydrogène et de la tendance qu'il possède à former un hydrure, peut agir sur les carbures eux-mêmes. Si l'on chauffe, par exemple, de la benzine à 200° avec le métal alcalin, on obtient des quantités notables de diphényle et même de la benzine diphénylée :

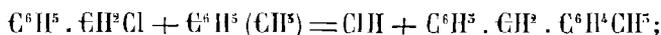


Ces réactions s'effectuent encore sous l'influence de la chaleur seule vers 500°.

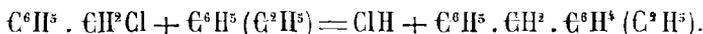
Les carbures polybenziniques dans lesquels les noyaux sont réunis par des chaînons forméniques prennent naissance dans des circonstances analogues. Dans ce cas, on s'arrange de manière à faire porter la déshydrogénation, partiellement du moins, sur le rameau forménique. On sait, par exemple, que le chlore en agissant à chaud sur le toluène donne du chlorure de benzyle  $C^6H^5 \cdot CH^2Cl$ ; celui-ci, mis en présence d'un mélange de benzine et de zinc en poudre, engendre du diphénylméthane, en vertu de la réaction



avec le toluène et le chlorure de benzyle, on obtient le phényltolylméthane :



l'éthylbenzine et le chlorure de benzyle réagissent pour donner l'homologue du phényltolylméthane :



Dans ces diverses réactions, il commence par se former une petite quantité de chlorure de zinc; ce dernier, par une action spécifique de présence, détermine la séparation d'acide chlorhydrique formé aux dépens du chlore du chlorure de benzyle d'une part, et de l'hydrogène du noyau benzinique du carbure mis en présence d'autre part; les deux résidus  $C^6H^5 \cdot ClH^2$  et  $C^6H^5$  se soudent à l'état naissant. On peut, en effet, remplacer le zinc en poudre par du chlorure de zinc.

Un mélange de benzine et d'éthylbenzine chlorée dans la branche forménique,  $C^6H^5 \cdot C^2H^5Cl$ , traité par le zinc en poudre, se comporte d'une

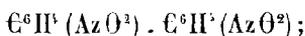


groupe diazoïque, et de chauffer ensuite avec de l'alcool le dérivé trois fois diazoïque qui a pris naissance.

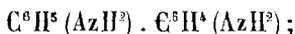
Les carbures polybenziniques donnent naissance à des dérivés de substitution du même ordre que ceux des carbures benziniques simples ; mais on voit à priori que le nombre des cas possibles ainsi que celui des isoméries est bien plus considérable ; les méthodes de synthèse de ces carbures transformés sont du reste analogues à celles qui nous ont permis d'agir sur les carbures simples ; les caractères fonctionnels se présentent aussi comme équivalents. Quelques exemples suffiront pour fixer les idées :

Le dérivé monosulfoconjugué du diphenyle  $C^6H^5 \cdot C^6H^4(SO^3H)$  fondu avec la potasse se change en un phénol  $C^6H^5 \cdot C^6H^4(OH)$ .

Le diphenyle traité par l'acide azotique donne le diphenyle dinitré :



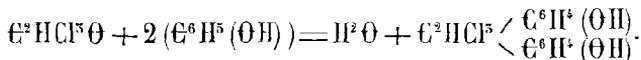
celui-ci, réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, se change en diphenyle diamidé ou benzidine :



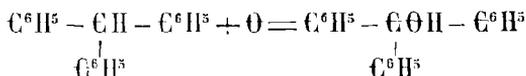
la benzidine est convertie dans ses deux groupes  $C^6H^4(AzH^2)$  en composé deux fois diazoïque, au moyen de l'acide azoteux ; enfin, l'ébullition avec l'eau transforme le composé diazoïque en un double phénol.

Certains phénols polybenziniques mixtes prennent naissance par la soudure de groupes phénoliques simples  $C^6H^5(OH)$  déjà formés, par l'intermédiaire de résidus forméniques.

Ainsi, en chauffant avec de l'acide sulfurique concentré un mélange de chloral et de phénol, on a la réaction



L'acétone diphenylique  $C^6H^5 \cdot CO \cdot C^6H^5$  est convertie par l'hydrogène naissant en alcool secondaire  $C^6H^5 \cdot CHOH \cdot C^6H^5$ . L'oxydation du triphénylméthane fournit un alcool tertiaire :

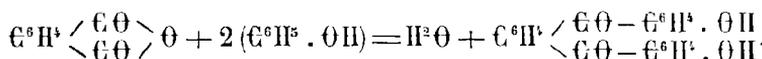


Nous n'insisterons pas davantage dans ces généralités sur les nombreux dérivés des carbures polybenziniques à soudures directes ou indirectes ; leur histoire particulière, qui sera faite plus tard, montrera ce qu'ils peuvent offrir de spécial dans leurs caractères chimiques et leurs modes de formation. Cependant nous fixerons plus spécialement

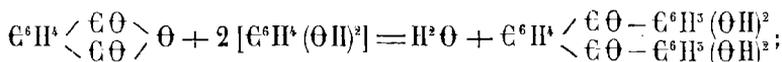
L'attention du lecteur sur deux ordres de dérivés qui jouent un rôle important comme générateurs de matières colorantes : ce sont les phtaléines et les dérivés amidés.

#### Phtaléines.

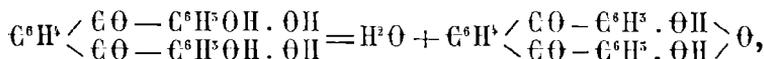
Lorsqu'on chauffe, à des températures convenablement élevées, l'acide phtalique anhydre  $C^6H^4 \langle \begin{smallmatrix} C\Theta \\ C\Theta \end{smallmatrix} \rangle O$  avec des phénols ou des polyphénols, il se sépare de l'eau et l'on obtient des composés particuliers auxquels on a donné le nom général de *phthaléines*. L'idée la plus simple que l'on puisse se faire de la réaction est la suivante : L'eau éliminée est formée aux dépens de l'oxygène de l'acide phtalique anhydre et de l'hydrogène des groupes benziniques des phénols; les résidus se soudent en donnant naissance à des espèces d'acétones contenant deux groupes  $C\Theta$ , servant à lier des résidus benziniques en partie hydroxylés :



Avec un diphenol comme la résorcine on aurait

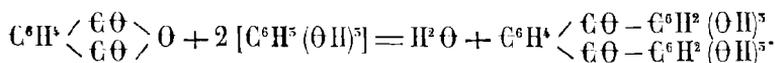


cette phtaléine, en même temps qu'elle se forme, subit une déshydratation partielle et se change en fluorescéine :

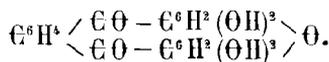


dont le dérivé tétrabromé  $C^{20}H^8Br^4O^5$  constitue une belle matière colorante rouge, fluorescente, connue sous le nom d'*éosine*.

L'acide pyrogallique chauffé à 200° avec l'acide phtalique anhydre donne la galléine :



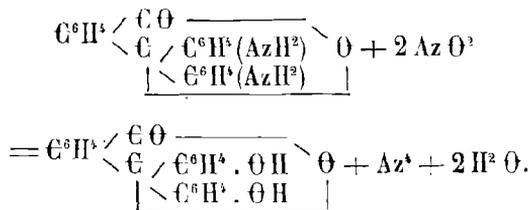
La galléine peut également perdre une molécule d'eau, en produisant



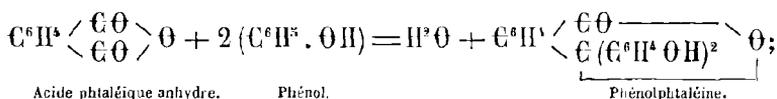
Dans certains cas, la réaction s'effectue entre une molécule d'acide phtalique anhydre et une molécule de phénol. Ainsi avec l'hydroqui-



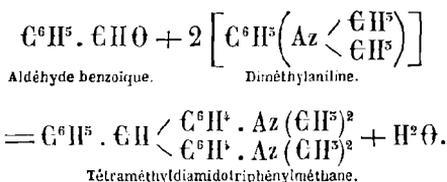
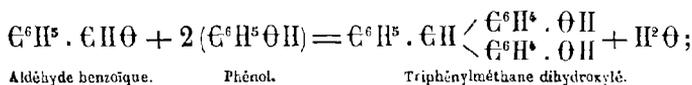
phénolphtaléine, avec dégagement d'azote :



Dès lors la réaction principale qui engendre la phénolphtaléine doit s'écrire

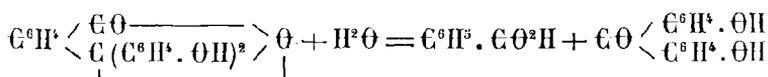


elle devient comparable à l'action des phénols et des amines tertiaires (trisubstituées) sur les aldéhydes, en présence d'agents déshydratants :

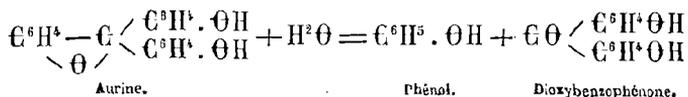


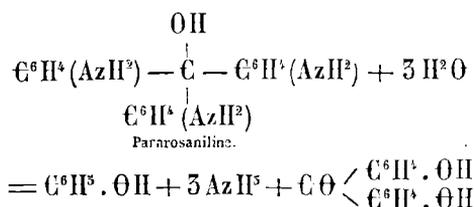
Voici encore d'autres réactions qui rattachent les phtaléines au triphénylméthane :

1° En chauffant la phénolphtaléine avec de la potasse, il se sépare de l'acide benzoïque et l'on obtient la dioxybenzophénone :

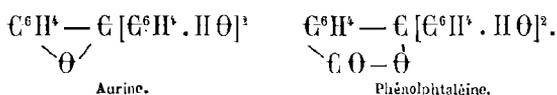


L'aurine et la rosaniline, qui, nous le verrons plus loin, dérivent évidemment du triphénylméthane, se comportent d'une façon analogue ; en fixant de l'eau, ils perdent un noyau benzinique et donnent de la dioxybenzophénone :





Les deux formules ci-jointes permettent de saisir facilement l'analogie de structure de l'aurine et de la phénolphtaléine :

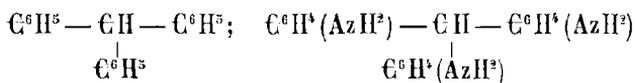


**Dérivés amidés du triphénylméthane. Couleurs d'aniline.**

On sait, depuis les belles découvertes de Hofmann, que les sels de rosaniline obtenus pour la première fois industriellement par MM. Verguin, Renard et Franck de Lyon se forment par l'oxydation de mélanges d'aniline et de toluidine. Dans cette réaction il peut se produire plusieurs bases très voisines par leur composition et leurs propriétés, dont les sels offrent un pouvoir colorant rouge très intense.

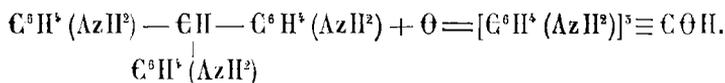
La plus simple, la pararosanine  $\text{C}^{19}\text{H}^{19}\text{Az}^5\Theta$ , résulte de l'oxydation par l'acide arsénique d'un mélange de 2 molécules d'aniline et de 1 molécule de paratoluidine. Les autres, qui sont isomères entre elles, prennent naissance dans des conditions analogues aux dépens d'un mélange de 2 molécules de toluidine et de 1 molécule d'aniline; leur composition correspond à la formule  $\text{C}^{20}\text{H}^{21}\text{Az}^5\Theta$ . Soumises à l'action des réducteurs, les rosanilines perdent l'atome d'oxygène qu'elles renferment et se transforment en leucobases  $\text{C}^{19}\text{H}^{19}\text{Az}^5$  et  $\text{C}^{20}\text{H}^{21}\text{Az}^5$ , dont les sels sont incolores.

Envisageons d'abord la leucoparosaniline en  $\text{C}^{19}$ . Transformée en dérivé diazoïque, elle fournit directement un carbure  $\text{C}^{19}\text{H}^{16}$  identique avec le triphénylméthane de MM. Kekulé et Franchimont. Cette leucobase représente donc, sans doute possible, le dérivé triamidé du triphénylméthane :



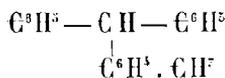
Réciproquement, le triphénylméthane soumis à l'action de l'acide azotique fumant donne un dérivé trinitré, qui se réduit par l'acide acétique et le zinc, en donnant une base identique avec la leucobase de la pararosanine. Toutes deux chauffées à 130-140° avec de l'acide ar-

sénique sirupeux régénèrent de la pararosaniline :



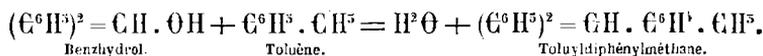
En oxydant le triphénylméthane par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, on obtient le triphénylcarbinol ou alcool tertiaire triphénylique  $(\text{C}^6\text{H}^5)^3 \equiv \text{C}\text{O}\text{H}$ , dont la leucorosaniline précédente est le dérivé triamidé.

La rosaniline commerciale, obtenue par l'oxydation au moyen de l'acide arsénique, d'un mélange de 2 molécules de toluidine et de 1 molécule d'aniline, est un mélange de plusieurs bases isomères, qui fournissent dans les mêmes conditions que la pararosaniline un carbure homologue du triphénylméthane :

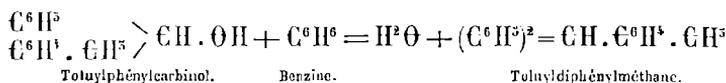


Ce carbure prend encore naissance :

1° Par l'action du toluène sur le diphenylcarbinol ou benzhydrol, sous l'influence de l'acide phosphorique anhydre :



2° Par l'action de la benzine sur le toluylphénylcarbinol, en présence de l'acide phosphorique anhydre :



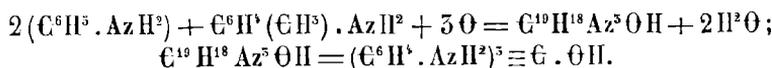
Le toluylidiphénylméthane est successivement transformé en dérivés trinitré et triamidé; le produit résultant paraît identique à la leucaniline obtenue avec la rosaniline commerciale en  $\text{C}^{20}$ .

Il résulte de ces considérations :

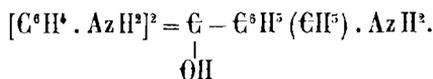
1° Que la substance mère du groupe rosanilique est le triphénylméthane. Les leucanilines sont les dérivés triamidés de ces carbures ou de ses homologues.

2° Que l'oxydation de mélanges d'aniline et de diverses toluïdines peut fournir des rosanilines isomériques et des rosanilines homologues.

La rosaniline la plus simple, la pararosaniline, se forme par l'oxydation d'un mélange d'aniline et de paratoluidine :

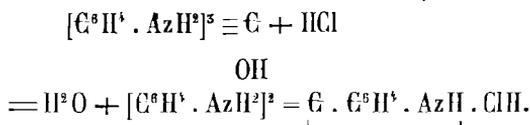


La rosaniline commerciale se forme par l'oxydation d'un mélange d'aniline et d'orthotoluidine ou de métatoluidine (1 — 2 et 1 — 4); elle représente un homologue supérieur de la rosaline en C<sup>10</sup>.



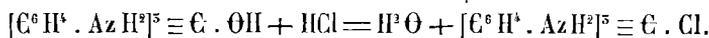
Les rosanilines sont des bases incolores; on peut les envisager comme des carbinols tétramidés dérivés du triphénylméthane. Sous l'influence des acides, le groupe OH est éliminé à l'état d'eau, avec condensation intérieure, d'où naît la matière colorante.

Ainsi, avec l'acide chlorhydrique, on aurait, d'après M. Fischer,



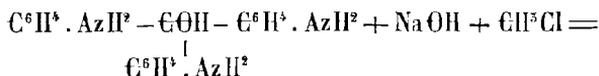
Cette manière de voir semble confirmée par le fait que pour beaucoup de sels de rosaniline la couleur ne se développe que sous l'influence d'une élévation de température. D'après cela, la transformation de la rosaniline incolore en fuchsine colorée se ferait en deux phases: 1° formation d'un sel de triamidophénylcarbinol; 2° déshydratation intramoléculaire et soudure du carbone méthanique à l'azote de l'un des groupes amidogènes déshydrogénés. Cette soudure serait la caractéristique des couleurs du groupe rosanilique.

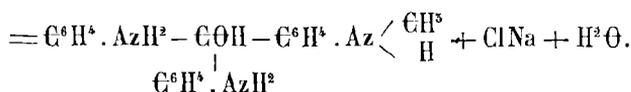
M. Rosenstiehl n'admet pas cette manière de voir. Pour lui les sels colorés de rosaniline se forment par une espèce d'éthérisation du groupe alcoolique de C<sup>6</sup>H<sup>4</sup> . AzH<sup>2</sup> :



Dans cette théorie, on est conduit à admettre l'existence d'un tétrachlorhydrate de rosaniline, puisque le chlorure éther contient trois groupes AzH<sup>2</sup> susceptibles de fixer chacun ClH; or on n'a obtenu jusqu'ici que des sels à 3 molécules d'acide.

DÉRIVÉS DE LA ROSANILINE. — Par l'action des iodures, chlorures, bromures alcooliques sur la rosaniline en présence d'alcalis, on substitue facilement des résidus forméniques aux atomes d'hydrogène des groupes AzH<sup>2</sup> :





La substitution peut être successive; elle donne lieu à des changements progressifs dans la couleur des sels correspondants, qui du rouge tendent à arriver au bleu, en passant par des violets plus ou moins rougeâtres ou plus ou moins bleutés.

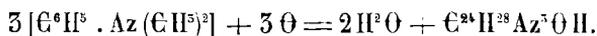
Dans la pararosaniline les trois groupes  $\text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{AzH}^2$  étant équivalents, la limite de la réaction substituante doit être atteinte lorsqu'on a introduit six groupes  $\text{CH}^5$  de manière à former



Ce composé ne possède pas encore de groupe ammonium  $\text{AzR}^4$ .

La rosaniline en  $\text{C}^{20}$  fournit des dérivés méthylés ou autres de même ordre; lorsqu'elle est saturée par du méthyle substitué, elle contient en réalité 7 groupes  $\text{CH}^5$ , mais l'un d'eux entre dans l'un des noyaux benzéniques et non dans le groupe amidogène.

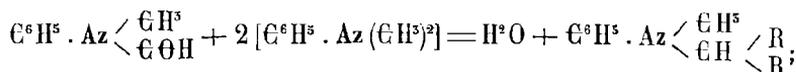
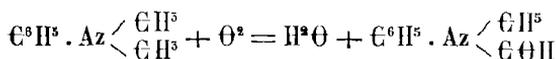
Parmi les dérivés méthylés qui dans l'amidogène se rattachent à la rosaniline et au triphénylméthane, un des plus importants est le *violet dit de Paris*. On l'obtient par l'oxydation de la diméthylaniline sous l'influence du chlorure de cuivre et de l'air. La réaction est exprimée par l'équation



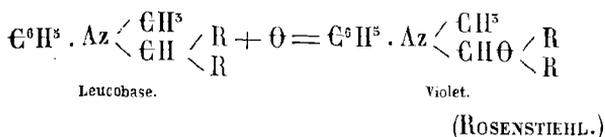
La pararosaniline étant  $\text{C}^{19}\text{H}^{18}\text{Az}^3\Theta\text{H}$ , le violet de Paris serait une pararosaniline pentaméthylée ou un isomère.

En suivant la marche de l'oxydation, on remarque qu'elle s'opère en deux phases, que l'on peut interpréter de la façon suivante :

La méthylaniline s'oxyde par un de ses groupes méthyles qui est converti en groupe aldéhydique  $\text{C}\Theta\text{H}$ ; celui-ci réagit aussitôt sur deux molécules de diméthylaniline, en donnant une leucobase, qu'une oxydation nouvelle convertit en matière colorante :

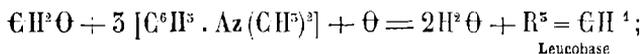


en posant  $\text{R} = \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{Az} (\text{CH}^5)^2$ ,

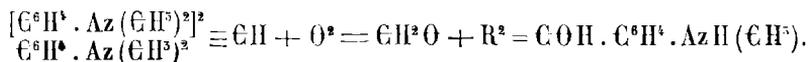


Si l'oxydation est plus énergique, les deux groupes méthylés d'une molécule de diméthylaniline peuvent être oxydés et transformés en groupes aldéhydiques qui fixeront 4 molécules de diméthylaniline. La leucobase  $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{Az} \begin{array}{l} \diagup \text{C}^6\text{H} = \text{R}^2 \\ \diagdown \text{C}^6\text{H} = \text{R}^2 \end{array}$  ainsi formée et son produit d'oxydation ultérieure représentent peut-être les résines qui prennent toujours naissance en même temps que le violet dans la fabrication industrielle.

MM. Fischer ont donné une autre théorie de la génération du violet de Paris. Selon ces savants, une molécule de diméthylaniline perd un de ses groupes méthyles sous forme d'aldéhyde formique  $\text{C}^6\text{H}^5\Theta$ ; cet aldéhyde se souderait ensuite sous l'influence continuée des oxydants à trois molécules de diméthylaniline pour donner l'hexaméthyltriamidotriphénylméthane :



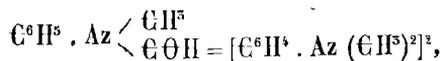
la leucobase, en s'oxydant davantage, se changerait en aldéhyde formique et en violet :



L'opinion de MM. Fischer est surtout fondée sur l'observation suivante : le chloral en agissant sur la diméthylaniline donne l'hexaméthyltriamidotriphénylméthane, qu'une oxydation convenable convertit en violet ; mais rien ne prouve que ce violet soit identique avec le violet de Paris.

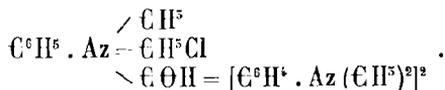
Par l'action des chlorures ou des iodures alcooliques sur la base du violet de Paris en solution alcoolique et alcaline, on fixe, par simple addition, une molécule d'éther halogène et on forme le vert lumière.

Dans ces conditions, l'un des groupes amidés est transformé en groupe ammonium. Ce changement, comme pour les ammoniums substitués en général, est caractérisé par la solubilité dans l'eau de la base du vert. Le violet étant

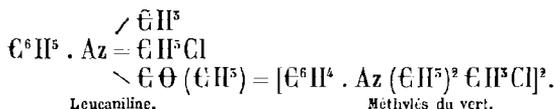


1.  $\text{R} = \text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{Az} (\text{C}^6\text{H}^5)^2$ .

le vert est



L'action du chlorure alcoolique peut se continuer et se porter d'abord sur les deux groupes amidés qu'il transforme en ammoniums composés, enfin sur le groupe  $\Theta\text{H}$ , ce qui conduit à la formule



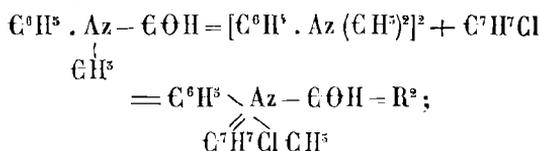
Les deux produits méthylés précédents, traités par les alcalis caustiques, fournissent une même base fusible à 178°, insoluble, dont le chlorhydrate constitue un très beau violet bleuâtre, et dont la base répond à la formule  $\text{C}^{25}\text{H}^{50}\text{Az}^3 \cdot \Theta\text{H}$ . Ce serait donc un violet hexaméthyle. Et rapprochant cette dernière formule de celle du vert méthyle  $\text{C}^{25}\text{H}^{54}\text{Az}^3\text{HCl}$ , on constate que ces deux matières colorantes, qui dérivent l'une de l'autre, renferment un même nombre d'atomes de carbone. Le violet n'offre plus les caractères des ammoniums et n'a pu se produire que par suite d'une transposition moléculaire. Le méthyle du chlorure de méthyle fixé au violet de Paris pour donner le vert se soude à l'azote du groupe amidé qui se sépare en même temps du groupe forménique, tandis que le chlore, enlevant un atome d'hydrogène au noyau benzinique, laisse un résidu  $\text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{Az} (\text{C H}^5)^2$  qui s'unit au carbone central :



Cette réaction fixe la position occupée par le groupe  $\text{C H}^5\text{Cl}$  dans le vert méthyle et la fonction éther des leucobases méthylées du vert.

Si dans l'action de l'éther halogène sur la base du violet de Paris on remplace le chlorure de méthyle par du chlorure de benzyle, l'addition ne peut s'effectuer qu'en milieu alcalin et à haute température; on n'obtient donc que le terme final de la réaction, c'est-à-dire un violet de Paris monobenzylé.

On aurait d'abord

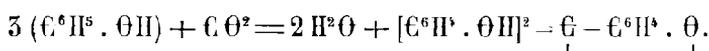




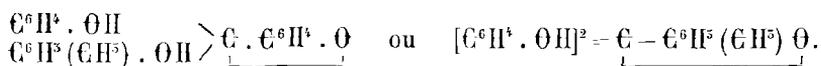
**Matières colorantes complexes dérivées des phénols.**

Les phénols donnent lieu à des complications moléculaires semblables à celles observées avec les amines aromatiques; les produits qui en dérivent sont des matières colorantes et offrent avec les rosanilines des analogies de constitution qu'il importe de faire ressortir.

Le phénol ordinaire chauffé avec un mélange d'acide oxalique et d'acide sulfurique se change en *aurine* ou coralline jaune :



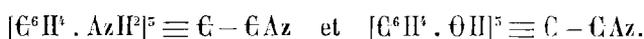
L'acide rosolique est le dérivé méthylé de l'aurine :



En remplaçant dans l'une ou l'autre de ces deux formules les groupes OH par leur équivalent  $\text{AzH}^2$  et  $\text{O}_n$  par  $(\text{AzH})_n$ , on passe aux formules des rosanilines en  $\text{C}^{20}$  : ce qui établit immédiatement une relation très nette entre les corallines et les rosanilines. D'après M. Caro, la formation de l'acide rosolique exige le concours simultané du phénol et du crésylol, de même que la synthèse de la rosaniline nécessite l'emploi de l'aniline et d'une toluidine.

Les relations précédentes entre les bases colorées et l'aurine sont confirmées par la possibilité de transformer l'aurine en triphénylméthane et la pararosaniline en aurine par l'action de l'acide nitreux.

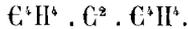
Ajoutons encore l'existence des acides hydrocyaniques suivants :

**Groupe naphtalique.**

La naphthaline  $\text{C}^{10}\text{H}^8$  est contenue en abondance dans le goudron de houille; elle prend naissance dans un assez grand nombre de réactions pyrogénées et sert de point de départ à la formation d'une série étendue de dérivés. Par ses allures générales elle se rapproche de la benzène : même facilité à former des dérivés d'addition et de substitution, chlorés, bromés, nitrés; même résistance de ses dérivés chlorés à se prêter à des doubles décompositions; aptitude à la réduction des composés nitrés avec formation de dérivés amidés basiques analogues à l'aniline. L'acide sulfurique fournit des dérivés sulfoconjugués, que la potasse fondante convertit en dérivés hydroxylés jouissant des caractères des phénols. Bref, on trouve dans le groupe naphtalique les mêmes fonctions et les mêmes genres de composés que dans celui de la benzène.

D'un autre côté, l'oxydation convertit la naphthaline en acide ortho-phtalique : ce qui rattache directement la naphthaline à la série benzinique dont elle renferme le noyau.

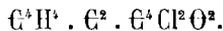
On envisage généralement la naphthaline comme constituée par deux résidus bivalents de benzine  $C^5H^3$ , dont les vides occuperaient la position ortho et qui auraient en commun les deux atomes de carbone non liés à l'hydrogène : ce que l'on peut représenter par la formule



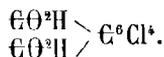
Dans la transformation en acide phtalique, l'un des groupes  $C^5H^3$  serait brûlé et fournirait les deux groupes carboxyliques  $C^1O^2H$ , qui avec le noyau benzinique restant  $C^4H^3 . C^2$  constitueraient l'acide orthophtalique  $C^4H^3 . C^2 \begin{matrix} < C^1O^2H \\ < C^1O^2H \end{matrix}$ ; les deux autres atomes de carbone et l'hydrogène sont transformés en acide oxalique ou en acide carbonique. Il est à remarquer que la nitronaphtaline  $C^5H^3 (AzO^2) . C^2 . C^5H^3$  en s'oxydant donne l'acide nitrophtalique  $C^5H^3 (AzO^2) . C^2 \begin{matrix} < C^1O^2H \\ < C^1O^2H \end{matrix}$ , tandis que la naphtylamine dérivée de la nitronaphtaline  $C^5H^3 (AzH^2) . C^2 . C^5H^3$  fournit dans les mêmes conditions de l'acide phtalique  $\begin{matrix} C^1O^2H \\ C^1O^2H \end{matrix} > C^2 . C^4H^3$ . Dans le premier cas, c'est le groupe  $C^5H^3$  qui n'a pas subi de substitution qui est brûlé, tandis que dans le second il reste intact, et le groupe amidé  $C^5H^3 (AzH^2)$  est détruit. On trouve dans cette observation de Graebe la preuve de l'existence de deux groupes symétriques  $C^5H^3$  unis par  $C^2$  communs, relation qui est symbolisée par la formule figurative de la page 375.

Cette manière de voir est encore corroborée par les faits suivants, étudiés par Graebe. La naphtoquinone bichlorée  $C^{10}H^2Cl^2O^2$  est transformée par oxydation en acide phtalique ; les deux atomes de chlore et d'oxygène entrent manifestement dans le même groupe en  $C^4$  lié au noyau benzinique incomplet  $C^5H^3 . C^2$  ou  $C^6H^4$ .

La formule de la dichloronaphtoquinone est donc

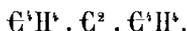


D'autre part, par l'action du perchlore de phosphore, on remplace  $O^2$  par  $Cl^2$  dans le groupe  $C^4Cl^2O^2$  et H par Cl dans le groupe  $C^5H^3 . C^2$ , ce qui conduit à la naphthaline pentachlorée  $C^5H^3Cl . C^2 . C^4Cl^4$ . Celle-ci, enfin, est transformée par oxydation en acide phtalique tétrachloré :

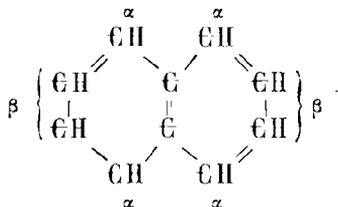


Il existe, par conséquent, dans la naphthaline deux groupes  $C^4H^4$  qui peuvent indifféremment, suivant les cas, constituer avec les deux atomes de carbone restants un noyau benzinique.

Une des conséquences immédiates de la constitution attribuée à la naphthaline, c'est que les 8 atomes d'hydrogène ne sont pas équivalents par leur position, mais se partagent en deux groupes de 4 atomes. Chaque groupe comprend 2 atomes appartenant au groupe  $C^4H^4$  de gauche et 2 atomes au groupe  $C^4H^4$  de droite dans la formule



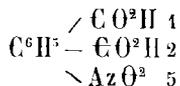
On désigne par  $\alpha$  les 4 atomes d'hydrogène en relation avec les atomes de carbone liés à  $C^2$  et par  $\beta$  les 4 atomes d'hydrogène en relation avec les 4 atomes de carbone non liés à  $C^2$ . Dans la formule ci-jointe



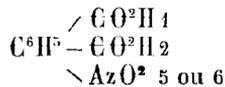
ces relations de position sont nettement accusées.

D'après cela, la naphthaline doit fournir dans chaque cas deux isomères monosubstitués,  $\alpha$  et  $\beta$ . C'est, en effet, ce que l'expérience confirme.

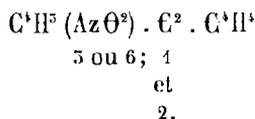
On connaît deux nitronaphthalines. La nitronaphthaline est convertie par oxydation en acide nitrophthalique fondant à  $212^\circ$ . On sait d'autre part que le second acide nitrophthalique, fondant à  $160^\circ$ , a pour constitution



comme cela est établi par des considérations qu'il serait trop long de développer ici. Il ne reste donc pour l'acide nitrophthalique fusible à  $212^\circ$  que les formules



et pour la nitrophthaline originaire que les formules



Pour les produits bisubstitués, il y a à distinguer les cas où la substitution porte sur un groupe  $C^1H^4$  ou sur les deux. On peut avoir

- [1]  $C^4H^2RR' \cdot C^2 \cdot C^4H^4$   
 et  
 [2]  $C^4H^2R \cdot C^2 \cdot C^4H^2R'$

en même temps que  $R = R'$  ou non.

Dans le premier cas, les combinaisons possibles sont :

3 et 4, 3 et 5, 3 et 6, 4 et 5,

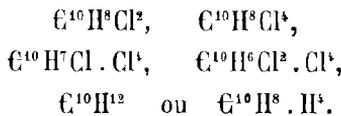
en appelant 1 et 2 les positions des deux atomes de carbone communs aux deux noyaux benziniques.

Dans le second cas, les combinaisons effectuelles sont :

3 et 3', 6 et 5', 6 et 4', 6 et 3', 5 et 6',  
 ou 6 et 6' ou 3 et 4' ou 3 et 5' ou 3 et 6' ou 4 et 3';  
 5 et 5', 5 et 4', 5 et 3',  
 ou 4 et 4' ou 4 et 5' ou 3 et 5'.

À côté des dérivés de substitution, la naphthaline donne des produits d'addition avec le chlore et avec l'hydrogène; la somme des atomes d'hydrogène et de chlore ne dépasse jamais 12; l'addition maxima est de 4 unités.

EXEMPLES :



Nous nous contenterons d'énumérer les principaux dérivés du groupe naphthalique : leurs modes de formation et leurs caractères fonctionnels se rapprochent trop de ceux des composés benziniques analogues, pour qu'il soit utile d'insister davantage; leur étude particulière sera du reste reprise plus loin :

Naphtaline monochlorée	$C^{10}H^7Cl$ . 2 modifications $\alpha$ et $\beta$ : $\alpha$ , liquide, bout de 254 à 255°. $\beta$ , cristallisé, fond à 61°, bout de 256 à 258°.
— bichlorée	$C^{10}H^6Cl^2$ ; 8 modifications.
— trichlorée	$C^{10}H^5Cl^3$ ; 4 modifications.
— tétrachlorée	$C^{10}H^4Cl^4$ .
— pentachlorée	$C^{10}H^3Cl^5$ .
— perchlorée	$C^{10}Cl^8$ .

Naphtaline monobromée	$C^{10}H^8Br$ ; 2 modifications $\alpha$ et $\beta$ .
— dibromée	$C^{10}H^6Br^2$ ; 2 modifications.
— tribromée	$C^{10}H^4Br^3$ .
— tétrabromée	$C^{10}H^2Br^4$ .
— pentabromée	$C^{10}H^0Br^5$ .
— monocyanée	$C^{10}H^7Cy$ ; 2 modifications.
— dicyanée	$C^{10}H^5Cy^2$ ; 2 modifications.
— mononitrée	$C^{10}H^7(AzO^2)$ $\alpha$ .
— dinitrée	$C^{10}H^5(AzO^2)^2$ ; 3 modifications.
— trinitrée	$C^{10}H^3(AzO^2)^3$ ; 3 modifications.
— tétranitrée	$C^{10}H^1(AzO^2)^4$ .
Amidonaphtaline	$C^{10}H^7(AzH^2)$ ; $\alpha$ et $\beta$ .
Diazoamidonaphtaline	$C^{20}H^{15}Az^7$ .
Diamidonaphtaline	$C^{10}H^5(AzH^2)^2$ ; 3 modifications.
Acides sulfonaphtaliques	$C^{10}H^7(SO^2H)$ $\alpha$ et $\beta$ .
— disulfonaphtaliques	$C^{10}H^6(SO^2H)^2$ .
Éthyl et méthylnaphtalines	$C^{10}H^7$ $\left\{ \begin{array}{l} C^1H^3 \\ \text{ou} \\ C^2H^5 \end{array} \right.$
Éthylène-naphtaline ou acé- naphtène	$C^{10}H^6 = C^2H^4$ .
Dinaphtyle	$C^{10}H^7$ . $C^{10}H^7$ .
Naphtols	$C^{10}H^7(OH)$ $\alpha$ et $\beta$ .
Dinaphtols	$C^{10}H^6(OH)^2$ ; 2 modifications.
Trinaphtols	$C^{10}H^5(OH)^3$ .
Naphtoquinone	$C^{10}H^6O^2$ .
Oxynaphtoquinone	$C^{10}H^5(OH)O^2$ .
Chloroxyaphtoquinone	$C^{10}H^4Cl(OH)O^2$ .
Dioxyaphtoquinone	$C^{10}H^3(OH)^2O^2$ .
Trioxynaphtoquinone	$C^{10}H^5(OH)^3O^2$ .
Acide naphtocarboxylique	$C^{10}H^7$ . $C^1O^2H$ $\alpha$ et $\beta$ .
— oxynaphtocarboxylique	$C^{10}H^5(OH)$ . $C^1O^2H$ $\alpha$ et $\beta$ .
— naphtodicarboxylique	$C^{10}H^6 \begin{array}{l} / C^1O^2H \\ \backslash C^1O^2H \end{array}$ 3 modifications.
Aldéhyde naphtocarboxylique	$C^{10}H^7$ . $C^1OH$ .
Dinaphtylacétone	$C^{10}H^7$ . $C^1O$ . $C^{10}H^7$ .
Naphtylphénylacétone	$C^{10}H^7$ . $C^1O$ . $C^6H^5$ .

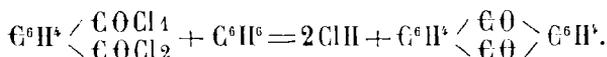
#### Groupe de l'anthracène.

Le carbure fondamental de ce groupe, dont la composition est représentée par la formule  $C^{14}H^{10}$ , offre une constitution nécessairement plus

complexe que la naphthaline. Des expériences récentes ont néanmoins permis de l'établir avec une certitude assez grande.

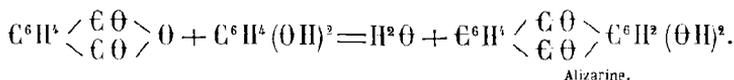
On sait depuis longtemps que certains dérivés immédiats de l'antracène, tels que l'alizarine, se transforment par oxydation en acide orthophtalique  $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{C} \text{O}^2 \text{H}^1 \\ \text{C} \text{O}^2 \text{H}^2 \end{matrix}$ ; d'un autre côté, on a obtenu des dérivés anthracéniques par l'action de l'acide phtalique ou de corps appartenant au groupe phtalique sur la benzine et certains dérivés de la benzine.

En chauffant à 220° de la benzine avec le bichlorure de phtalyle et de la poudre de zinc, il se forme de l'antraquinone  $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^2$  :

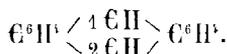


La poudre de zinc détermine la production d'un peu de chlorure de zinc, qui provoque ensuite cette action spécifique remarquable dont il a été question plus haut.

La pyrocatechine chauffée avec l'anhydride phtalique fournit l'alizarine ou dioxyanthraquinone :

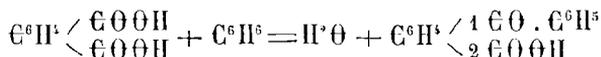


L'antracène contient d'après cela deux noyaux benziniques, fournis l'un par l'acide phtalique, l'autre par la benzine ou ses dérivés; ces deux noyaux sont reliés entre eux par le groupe CH . CH. On voit en même temps que ce groupe CH . CH tient à l'un des noyaux benziniques par les deux positions ortho (1) et (2) caractéristiques de l'acide orthophtalique. On peut donc déjà écrire avec assez de certitude

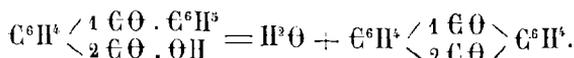


Reste à déterminer le rang des deux liens correspondant au second noyau benzinique. Cette question semble résolue par les observations de Zoring Jackson, J. Fleming White et Rechmann.

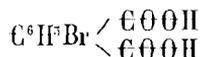
D'après les recherches de MM. Friedel et Crafts, l'acide phtalique réagit sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium anhydre, pour donner l'acide orthobenzoylbenzoïque fusible de 127 à 128° :



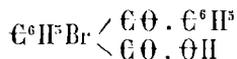
Cet acide distillé avec de l'acide phosphorique anhydre perd de l'eau et se change en anthraquinone :



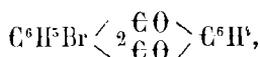
D'autre part, l'acide bromophtalique, fusible de 138 à 140°,



traité par la benzine et le chlorure d'aluminium, fournit l'acide ortho-bromobenzoylbenzoïque, fusible de 219 à 221°,

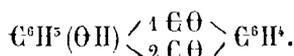


qui chauffé avec un excès d'acide sulfurique se change en bromanthraquinone

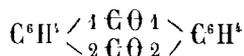


fusible à 188°

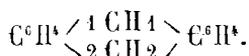
Cette bromanthraquinone, fondue avec l'hydrate de potasse, échange Br contre  $\Theta\text{H}$  (hydroxyle) et se change en oxyanthraquinone fusible à 190°, obtenue aussi par l'action de l'acide phtalique sur le phénol : oxyanthraquinone à laquelle on doit, par conséquent, attribuer la formule



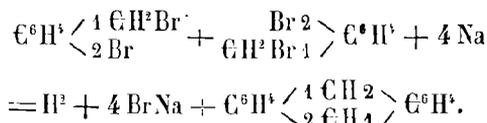
Or cette oxyanthraquinone fusible à 190° est convertie par oxydation en acide orthophtalique, évidemment par la destruction du groupe  $\text{C}^6\text{H}^3(\Theta\text{H})$  et, par conséquent, les deux groupes  $\text{C}\Theta$  sont également liés au second noyau  $\text{C}^6\text{H}^3$  par les positions ortho (1) et (2). L'anthraquinone est donc



et la structure de l'anthracène est, par conséquent, figurée par la formule



Ces corps ont une constitution parfaitement symétrique. On arrive au même résultat en interprétant la transformation en anthracène sous l'influence du sodium, du bromure de benzyle orthobromé, transformation qui s'effectue en solution étherée :



En s'appuyant sur cette formule symétrique de structure, on peut

calculer le nombre des isomères correspondant à des substitutions uniques ou multiples d'une même unité chimique à l'hydrogène du carbure.

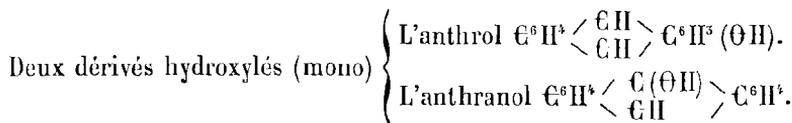
Le nombre des dérivés	monosubstitués	peut s'élever à	3
—	—	bisubstitués	— à 16
—	—	trisubstitués	— à 32
—	—	tétrasubstitués	— à 60
—	—	pentasubstitués	— à 66
—	—	hexasubstitués	— à 60
—	—	heptasubstitués	— à 32
—	—	octosubstitués	— à 16
—	—	ennéasubstitués	— à 3
—	—	décasubstitués	— à 1

L'anthracène s'unit à l'hydrogène naissant fourni par l'acide iodhydrique et forme successivement un bihydrure  $C^{14}H^{12}$  et un hexahydrure  $C^{14}H^{18}$ , susceptibles tous deux de reproduire l'anthracène par perte d'hydrogène.

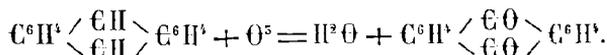
Avec le chlore et le brome on obtient également des produits d'addition  $C^{14}H^{10}Cl^2$  et  $C^{14}H^{10}Br^2$ .

On connaît entre autres produits de substitution :

L'anthracène monochloré . . . . .	$C^{14}H^9Cl$ .
— bichloré . . . . .	$C^{14}H^8Cl^2$ .
— tétrachloré . . . . .	$C^{14}H^6Cl^4$ .
— bibromé . . . . .	$C^{14}H^8Br^2$ .
Le tétrabromure de dibromanthracène . . . . .	$C^{14}H^8Br^2 \cdot Br^4$ .
L'anthracène tribromé . . . . .	$C^{14}H^7Br^3$ .
L'anthracène tétrabromé . . . . .	$C^{14}H^6Br^4$ .
L'acide monosulfanthracénique . . . . .	$C^{14}H^9(SO^5H)$ .
L'acide disulfanthracénique . . . . .	$C^{14}H^8(SO^5H)^2$ .



Le fait capital et saillant de l'histoire de l'anthracène réside dans la facilité avec laquelle les agents oxydants, acide nitrique, acide chromique, le convertissent en quinone. La plupart des termes intéressants du groupe anthracénique sont des dérivés directs de l'anthraquinone  $C^{14}H^8O^2$ , dont la formation s'explique par l'équation



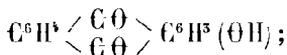
L'antraquinone, dont la constitution a été établie plus haut en même temps que celle de l'anthracène, fournit assez aisément divers dérivés de substitution, chlorés, bromés, nitrés, amidés, sulfonés, dont nous nous contenterons ici de donner une énumération rapide :

Anthraquinone	bichlorée. . . . .	$C^{14}H^6Cl^2O^2$ .
—	monobromée. . . . .	$C^{14}H^7BrO^2$ .
—	bibromée. . . . .	$C^{14}H^6Br^2O^2$ .
—	mononitrée. . . . .	$C^{14}H^7(AzO^3)O^2$ .
—	binitrée. . . . .	$C^{14}H^6(AzO^3)^2O^2$ .
—	amidée. . . . .	$C^{14}H^7(AzH^3)O^2$ .
—	diamidée. . . . .	$C^{14}H^8(AzH^3)^2O^2$ .
—	monosulfonée. . . . .	$C^{14}H^7(SO^5H)O^2$ .
—	disulfonée. . . . .	$C^{14}H^6(SO^5H)^2O^2$ .

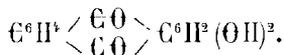
Les plus intéressants de ces produits de substitution sont les dérivés hydroxylés, parmi lesquels se placent les matières colorantes du groupe anthracénique; celles-ci sont identiques ou isomères avec les pigments de la garance, alizarine, purpurine, isopurpurine, etc.

Ces dérivés hydroxylés sont obtenus par les méthodes générales qui servent à l'obtention des phénols : fusion avec la potasse des dérivés bromés ou sulfonés. Il s'agit, en effet, d'introduire un ou plusieurs groupes OH dans les noyaux benzéniques de l'anthracène.

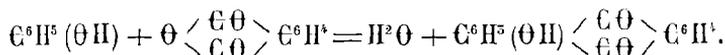
Lorsqu'on fond avec précaution l'antraquinone monobromée ou monosulfonée avec de la potasse, on obtient l'oxyantraquinone



généralement il se forme en même temps, par suite d'une oxydation plus avancée, de l'alizarine ou dioxyantraquinone



On peut encore transformer l'amidantraquinone en dérivé diazoïque au moyen de l'acide azoteux et décomposer ce dérivé par l'eau. Enfin, en chauffant le phénol ou ses acides sulfonés avec de l'acide phtalique anhydre et de l'acide sulfurique concentré, on obtient de l'oxyantraquinone fusible au-dessus de 285° et son isomère l'érythroxyantraquinone fusible vers 180° :



On connaît actuellement neuf modifications de la dioxyantraquinone,

répondant à la formule  $C^{14}H^6(OH)^2O^2$ ; l'isomérisie dépend des positions respectives des deux groupes OH, qui peuvent être liés au même noyau benzinique ou partagés entre ces deux noyaux :

- |   |   |  |
|---|---|--|
| 1. Alizarine  | } | $C^6H^4 \left\langle \begin{smallmatrix} C O \\ C O \end{smallmatrix} \right\rangle C^6H^2(OH)^2.$   |
| 2. Quinizarine  |   |  |
| 3. Purpuroxanthine  | } | Les deux groupes OH peuvent être voisins, séparés par 1 atome de carbone ou par 2 atomes.            |
| 4. Anthraflavone  |   |  |
| 5. Acide anthraflavique   | } | $C^6H^5(OH) \left\langle \begin{smallmatrix} C O \\ C O \end{smallmatrix} \right\rangle C^6H^5(OH).$ |
| 6. Acide isanthraflavique                                       |   |  |
| 7. Chrysazine   |   |  |
| 8. Franguline $C^{14}H^6(OH)^2O^2$ . Constitution indéterminée. |   |  |

Les trioxyanthraquinones  $C^{14}H^5(OH)^3O^2$  connues sont :

1. La purpurine  $C^6H^3 \left\langle \begin{smallmatrix} C O \\ C O \end{smallmatrix} \right\rangle C^6H(OH)^3;$
2. L'anthrapurpurine  $C^6H^3(OH) \left\langle \begin{smallmatrix} C O \\ C O \end{smallmatrix} \right\rangle C^6H^2(OH)^2;$
3. La flavopurpurine  $C^6H^5(OH) \left\langle \begin{smallmatrix} C O \\ C O \end{smallmatrix} \right\rangle C^6H^2(OH)^2;$
4. L'oxychrysazine  $C^6H^5(OH) \left\langle \begin{smallmatrix} C O \\ C O \end{smallmatrix} \right\rangle C^6H^2(OH)^2.$

A cette liste ajoutons encore :

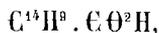
Deux tétraoxyanthraquinones  $C^{14}H^4(OH)^4O^2;$

L'anthrachryson  $C^6H^2(OH)^2 \left\langle \begin{smallmatrix} C O \\ C O \end{smallmatrix} \right\rangle C^6H^2(OH)^2;$

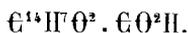
La rupiopine, de constitution indéterminée;

Et l'acide rufigallique ou hexaoxyanthroquinone  $C^{14}H^2(OH)^6O^2.$

On connaît également des acides anthracène-carboxyliques

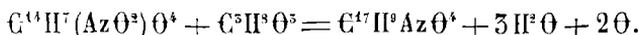


et anthraquinone-carboxyliques

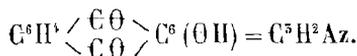


Le bleu d'anthracène, dont l'industrie commence à tirer un parti très avantageux, paraît avoir pour formule  $C^{14}H^8AzO^4$ . Il se forme par l'action d'un mélange de glycérine et d'acide sulfurique concentré, à

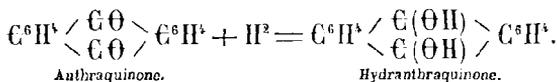
100°, sur la nitroalizarine. La réaction génératrice semble être la suivante :



La constitution serait représentée par la formule



L'antraquinone, comme les quinones en général, fixe, sous l'influence des réducteurs, 2 atomes d'hydrogène, en acquérant des caractères faiblement acides. On a



L'hydranthaquinone est facilement ramenée par oxydation à l'état d'antraquinone.

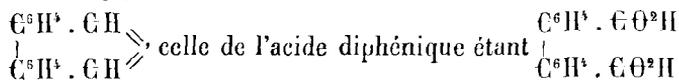
#### Groupe du phénanthrène.

Le phénanthrène est un carbure isomère de l'anthracène, se rencontrant comme lui dans les produits à points d'ébullition élevés du goudron de houille.

Sa constitution ressort des considérations suivantes, mises en évidence par M. G. Schultz :

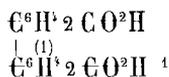
1° Les agents oxydants le convertissent en acide diphénique ou diphenyldicarboxylique.

2° Le phénanthrène prend naissance par l'action de la chaleur rouge sur le stilbène  $\begin{array}{c} C^6H^5 \cdot CH \\ C^6H^5 \cdot CH \end{array} \right\rangle$ , sur le dibenzyle  $\begin{array}{c} C^6H^5 \cdot CH^2 \\ C^6H^5 \cdot CH^2 \end{array} \right\rangle$ , ou sur le toluène  $\begin{array}{c} C^6H^5 \cdot CH \\ C^6H^5 \cdot CH \end{array} \right\rangle$ , réactions qui conduisent à la formule de structure



D'après les recherches de Schultz, l'acide diphénique contient les deux groupes  $C\theta^2H$  dans la position ortho, par rapport au lien réciproque des deux noyaux benzéniques.

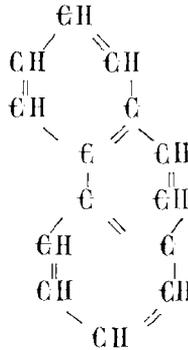
Sa constitution est figurée par la formule



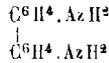
Le phénanthrène est donc également un composé diorthoconstitué

1. Voici comment on a établi la constitution de l'acide diphénique : L'hydrazobenzène  $\begin{array}{c} C^6H^5 \cdot AzH \\ C^6H^5 \cdot AzH \end{array} \right\rangle$  traitée par les acides minéraux se convertit par transposition moléculaire en deux

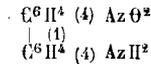
comme le montre la figure



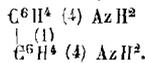
modifications isomères du diamidodiphényle



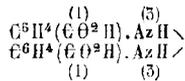
L'une de ces modifications, la benzidine, prend aussi naissance par réduction du *para*nitro-paramidodiphényle



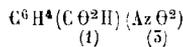
et représente par conséquent la diparamidodiphényle



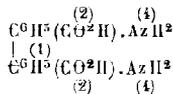
L'acide mélahydrazobenzoïque



dérivé de l'acide mélanitrobenzoïque

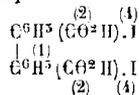


se transforme d'une manière analogue, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, en un acide diamidodiphényldicarbonique; et comme cet acide distillé avec de la chaux fournit de la benzidine ou du diparamidodiphényle, on ne peut lui attribuer que la formule

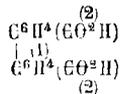


dans laquelle les deux groupes  $\text{C} \overset{(2)}{\text{O}}^2 \text{H}$  et  $\text{Az H}^2$  correspondant à un même noyau sont vis-à-vis l'un de l'autre en position méta, tandis que les groupes  $\text{Az H}^2$  sont en position para vis-à-vis de la liaison mutuelle des deux noyaux.

L'acide diamidodiphényldicarbonique traité par l'acide azoteux, puis par l'acide iodhydrique, fournit un acide diiododiphényldicarbonique



Celui-ci traité par l'amalgame de sodium produit l'acide diphénique, dont la constitution ne peut qu'être



**Groupe camphénique ou térébénique.**

Le groupe camphénique comprend un nombre assez considérable de carbures isomères ou polymères et les dérivés de ces carbures, dont la composition est représentée par la formule

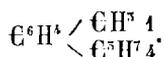
$$n (\text{C}^{10}\text{H}^{16}),$$

$n$  pouvant être égal à 1; 1,5; 2....

Les carbures camphéniques ont des allures spéciales et caractéristiques qui dépendent de leur constitution et permettent de les réunir en une famille naturelle.

Ils ne se rattachent d'une manière absolue ni à la série grasse, ni à la série aromatique, tout en offrant des points de contact très nets avec l'une et avec l'autre.

D'une part, il est facile d'enlever 2 atomes d'hydrogène à l'essence de térébenthine, par voie d'oxydation, par exemple, ou par l'intervention des éléments halogènes. On convertit ainsi le carbure  $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$  en un autre carbure  $\text{C}^{10}\text{H}^{14}$ , qui n'est autre que le cymène. Or la constitution du cymène est établie par son mode de synthèse; c'est la paraméthylpropylbenzine



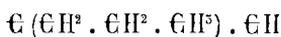
D'un autre côté, en déshydrogénant le diamylène  $\text{C}^{10}\text{H}^{20}$  on obtient un carbure  $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$  qui appartient au groupe térébénique (Bauer).

Le propylacétylène ou un isomère dérivé par déshydrogénation de l'amylène,  $\text{C}^5\text{H}^8 = \text{C}^3\text{H}^{10} - \text{H}^2$ , se polymérise par la chaleur en donnant le terpilène  $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$ , carbure isomère du térébenthène et formé à ses dépens par transposition moléculaire. Le propylacétylène a de plus été formé synthétiquement par l'union directe, à température élevée, du propylène et de l'acétylène.

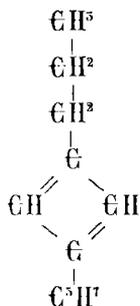
Enfin, le térébenthène et ses isomères chauffés avec un excès d'acide iodhydrique fournissent de l'hydrure d'amyle  $\text{C}^5\text{H}^{12}$ .

Il résulte de ces intéressantes observations qu'il existe entre les carbures térébéniques en  $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$  et le carbure générateur  $\text{C}^3\text{H}^8$  (propylacétylène ou isomères) des relations analogues à celles que l'on observe entre l'acétylène et la benzène.

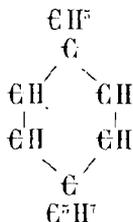
L'union de deux molécules de propylacétylène



conduit à la formule



Lors de la transformation du térébenthène en cymène, chacun des groupes  $\text{C}^2\text{H}^2$  de l'un des propyles  $\text{C}^3\text{H}^3$  perdrait H et les résidus CH se fondraient avec les groupes  $\text{C}^2\text{H}^2$  et  $\text{C}^5\text{H}^5$ ,  $\text{C}^7\text{H}^7$  en un noyau benzinique parabisubstitué, le cymène



Ce n'est là qu'une traduction libre des faits que nous venons de mettre en évidence; la véritable constitution des carbures camphéniques n'est pas encore établie avec certitude et la solution de cette question importante réclame des expériences plus concluantes et plus nombreuses.

Les carbures camphéniques les plus simples répondent à la formule  $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$  pour 2 volumes de vapeur. Ils sont fort nombreux; le règne végétal en fournit environ soixante, qui se distinguent les uns des autres par divers caractères physiques et chimiques, tels que :

Le point d'ébullition variant de 155 à 200°;

Le pouvoir rotatoire, qui est tantôt nul, tantôt dextrogyre, tantôt lévogyre, et dont la valeur est plus ou moins grande suivant les carbures;

L'odeur et la densité;

L'action de l'acide chlorhydrique. Cet acide s'unit directement, avec plus ou moins de facilité, aux carbures térébéniques. La composition et les propriétés des chlorhydrates obtenus sont également distinctes. On a tantôt  $\text{C}^{10}\text{H}^{16} \cdot \text{ClH}$  (monochlorhydrate), tantôt  $\text{C}^{10}\text{H}^{16} (\text{ClH})^2$  (dichlorhydrate).

Enfin, on trouve encore des différences dans le mode d'action des oxydants, des acides et en général d'une foule d'agents chimiques.

Il est remarquable que les carbures camphéniques, et notamment ceux en  $C^{10}H^{16}$ , représentent la forme principale et presque unique sous laquelle apparaissent les carbures d'hydrogène dans l'organisme vivant.

Toutes les huiles essentielles végétales contiennent des proportions plus ou moins grandes de carbures camphéniques associés à des produits oxygénés (aldéhydes, alcools, éthers, etc.).

Outre les nombreux isomères en  $C^{10}H^{16}$  fournis par le règne végétal, on peut en produire d'autres artificiellement, par des modifications opérées sur les carbures naturels ou leurs dérivés.

Sous l'influence de la chaleur,  $250^{\circ}$ , l'essence de térébenthine ordinaire ou térébenthène qui bout à  $156^{\circ},5$  et dévie à gauche  $\alpha = -42^{\circ},3$  (teinte de passage) et dont la densité est  $0,864$  à  $16^{\circ}$ , se change en isotérébenthène isomère, à odeur de citron, densité  $= 0,842$  à  $16^{\circ}$ , bouillant à  $177^{\circ}$ , déviant à droite le plan de la lumière polarisée et se comportant d'une façon distincte avec l'acide chlorhydrique gazeux.

Il se forme en même temps un polymère  $C^{20}H^{32}$ , le métatérébenthène, qui bout vers  $400^{\circ}$ , densité  $= 0,91$ . L'acide sulfurique concentré agit très énergiquement sur le térébenthène et le change :

1° En un carbure isomère  $C^{10}H^{16}$ , non doué de pouvoir rotatoire, bouillant vers  $160^{\circ}$  ;

2° Des polymères inactifs :

Sesquitérèbène ou colophène  $C^{15}H^{23}$ , volatil vers  $300^{\circ}$  ;

Ditérèbène  $C^{20}H^{32}$ , carbure visqueux, bouillant vers  $400^{\circ}$  ;

3° Carbures solides plus condensés ( $C^{10}H^{16}$ ).

Le térébenthène s'unit à l'acide chlorhydrique pour donner :

Deux monochlorhydrates  $C^{10}H^{16} \cdot ClH$ , dont l'un est liquide et l'autre solide ;

Un dichlorhydrate cristallisé  $C^{10}H^{16} \cdot 2 ClH$ .

La nature du produit obtenu dépend des conditions de formation.

Lorsqu'on vient à enlever l'acide chlorhydrique fixé par des agents convenables, le carbure mis en liberté offre bien la composition du térébenthène, mais ses propriétés sont sensiblement modifiées. Ainsi, en décomposant le monochlorhydrate solide, cristallisé (camphre artificiel) au moyen du stéarate de potasse sec, à  $200^{\circ}$ , on obtient un carbure solide, cristallisé, lévogyre ( $\alpha = -65^{\circ}$ ) et assez semblable au camphre (Berthelot). Ce carbure, appelé térécamphène, s'unit à son tour à l'acide chlorhydrique, en donnant un monochlorhydrate cristallisé, distinct du monochlorhydrate solide de térébenthène, et qui, traité par le stéarate, reproduit le térécamphène.

Si la décomposition du monochlorhydrate de térébenthène est effectuée avec moins de ménagements, on met en liberté un carbure cristallisé inactif, le camphène inactif, analogue au térécamphène.

Le dichlorhydrate de térébenthène, formé par le contact prolongé de l'essence de térébenthine avec une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique, engendre, en perdant son acide chlorhydrique sous l'influence des métaux alcalins, un carbure en  $C^{10}H^{18}$ , le terpilène, liquide, bouillant à  $160^{\circ}$ , inactif, qui se distingue du térécamphène par la faculté de reproduire immédiatement un dichlorhydrate avec l'acide chlorhydrique gazeux.

La propriété de se modifier moléculairement et de se polymériser, sous des influences souvent peu énergiques, constitue une des caractéristiques les plus saillantes des carbures du groupe camphénique. A côté de cette propriété, assez générale, vient se placer la possibilité de s'unir directement à 1 ou à 2 molécules d'hydracide, à 1 ou à 2 molécules d'eau (hydrates mono et di).

*Camphres.* — Au groupe des carbures camphéniques se rattachent les camphres, composés oxygénés, dont les deux types les plus importants sont le camphre ordinaire ou du Japon  $C^{10}H^{16}O$  et le bornéol ou camphre de Bornéo  $C^{10}H^{18}O$ .

Le camphre du Japon, généralement extrait du *Laurus camphora*, a été préparé artificiellement par l'oxydation du camphène  $C^{10}H^{16}$  au moyen de l'acide chromique (Berthelot).

En soumettant le camphre de Bornéo à l'influence des réducteurs, hydrogène naissant, on le convertit en bornéol  $C^{10}H^{18}O$ . Le camphre ordinaire est dissous dans du toluène, et la solution est additionnée de sodium; il se forme du camphre sodé et du bornéol sodé :



Le bornéol sodé décomposé par l'eau donne le bornéol :



Réciproquement, les oxydants transforment le bornéol en camphre. Ces relations établissent un lien intime entre les camphènes et les camphres.

Le bornéol présente des fonctions franchement alcooliques; aussi lui donne-t-on le nom d'alcool campholique. Avec l'acide chlorhydrique, il fournit de l'éther camphochlorhydrique et de l'eau :



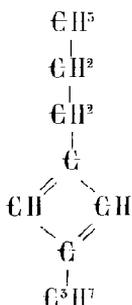
En général, l'action des acides qui donnent des éthers composés avec séparation d'eau, celle du perchlorure de phosphore, qui engendre l'éther chlorhydrique,



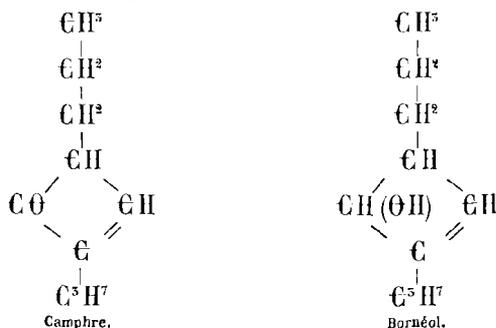
celle du sodium qui, en dégageant de l'hydrogène, produit le bornéol sodé, confirment le rôle alcoolique du bornéol.

Dès lors, le bornéol se changeant en camphre ordinaire en perdant  $H^2$  sous forme d'eau, il en résulte que le camphre ordinaire représente l'aldéhyde ou l'acétone du bornéol. Cette conclusion est fortifiée par la réaction inverse : hydrogénation du camphre et transformation en bornéol. Le camphre contient donc son atome d'oxygène sous forme de groupe  $C\theta$ , tandis que le bornéol le contient sous forme de groupe  $\theta H$ .

En adoptant pour le camphène une expression de la forme



le camphre et le bornéol peuvent être écrits sous la forme



Les principaux dérivés du camphre sont :

1° Des dérivés de substitution :

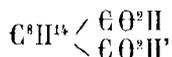
Camphre monochloré. . . . .	$C^{10}H^{15}Cl\theta$ ,
— monobromé. . . . .	$C^{10}H^{15}Br\theta$ ,
— dibromé . . . . .	$C^{10}H^{14}Br^2\theta$ ,
Oxycamphre. . . . .	$C^{10}H^{16}\theta^2$ ou $C^{10}H^{15}(\theta H)\theta$ .

2° Des dérivés par addition :

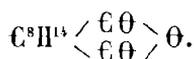
Bromure de camphre. . . . .	$C^{10}H^{16}\theta Br^2$ .
-----------------------------	-----------------------------

L'acide campholique, formé par l'action de la potasse sur le camphre  $C^{10}H^{18}O^2$ .

L'acide camphorique, acide bibasique à deux groupes  $\text{C}\theta^2\text{H}$ ,



obtenu par oxydation du camphre et qui, en perdant une molécule d'eau, se change en acide camphorique anhydre,



L'acide camphocarbonique, formé par l'action de l'acide carbonique sur le camphre sodé en présence du toluène. Cette réaction est analogue à celle qui transforme le phénol en acide salicylique.

#### Matières protéiques.

Le groupe des matières protéiques comprend l'ensemble des principes azotés amorphes qui, formant la base de l'organisme animal, servent à constituer les parties solides de ses éléments morphologiques, et entrent, lorsqu'ils sont solubles, dans la composition des liquides les plus importants, tels que le sang, la lymphe, le chyle, etc.

Les cellules végétales, les tissus et les sucs des plantes contiennent des principes du même genre, bien que ceux-ci n'y jouent pas le rôle prépondérant qu'ils remplissent dans le règne animal. L'albumine, la caséine, la fibrine se trouvent dans les graines, dans le protoplasma cellulaire et en général dans tous les liquides extraits des végétaux.

À côté des matières protéiques, on rencontre dans l'organisme vivant d'autres composés azotés qui se distinguent nettement par la faculté de cristalliser, par une constitution plus simple et par un poids moléculaire moins élevé.

Les cristalloïdes azotés de l'organisme vivant doivent être envisagés comme les termes de la destruction plus ou moins avancée des matières protéiques. Ils se rattachent le plus souvent à des groupes nettement définis.

Ainsi, la leucine  $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{AzO}^2$  représente l'acide amidocaproïque  $\text{C}^5\text{H}^{10}(\text{AzH}^2)$ .  $\text{C}\theta^2\text{H}$ . Elle apparaît d'une manière constante parmi les produits de l'altération des matières albuminoïdes, sous l'influence d'une foule de réactifs. Nul doute que la leucine trouvée comme principe immédiat dans le pancréas et dans la levûre altérée ne dérive des matières protéiques transformées par des réactions intraorganiques.

*Caractères physiques.* — Les matières protéiques sont solides, amorphes, incristallisables, colloïdales. À quelques exceptions près (albumine, paralbumine, légumine), elles sont insolubles dans l'eau pure. Celles qui sont solubles possèdent un pouvoir de diffusion très faible.

Quelques-unes sont susceptibles de se dissoudre dans l'eau à la faveur de certains sels (sel marin, phosphates alcalins, sels de magnésie) ou de petites quantités d'acides ou d'alcalis.

Parmi les matières protéiques solubles, il en est qui peuvent éprouver des transformations moléculaires qui leur ôtent ce caractère. L'albumine soluble se change vers 100° en albumine coagulée insoluble. La fibrine du sang, susceptible de se dissoudre dans une solution de sel marin à 10 pour 100, perd cette propriété après une ébullition de quelques instants au sein de l'eau.

Les matières protéiques insolubles ou devenues telles sont susceptibles de se gonfler au contact de l'eau, en en absorbant deux à trois fois leur poids. Elles se changent ainsi en masses molles, élastiques, demi-transparentes, se contractant beaucoup par la dessiccation, en devenant dures, cornées, translucides, plus ou moins friables.

Les solutions des matières protéiques dans l'eau pure ou chargée de sel, dans les acides ou dans les alcalis étendus, sont souvent actives au point de vue optique et dévient à gauche le plan de la lumière polarisée.

Les matières protéiques sont altérables sous l'influence de la chaleur et ne peuvent d'aucune manière être fondues ou volatilisées sans décomposition.

*Classification.* — En tenant compte de leur composition élémentaire et de l'ensemble de leurs caractères chimiques, on peut partager les matières protéiques en trois groupes principaux, qui sont :

1° Les matières protéiques albuminoïdes, dont l'albumine du blanc d'œuf est le type (albumine, sérine, paralbumine, fibrine, caséine).

2° Les matières protéiques collagènes, qu'une ébullition prolongée convertit en gélatine ou en chondrine.

3° Les matières protéiques épidermiques, plus ou moins rapprochées de l'épiderme, auquel elles se rattachent comme productions (poils, cheveux, ongles, cornes, plumes, fibroïne).

*Caractères chimiques.* — Chauffées au-dessus de 200°, les matières protéiques se décomposent en fondant et en se boursoufflant. Elles dégagent de l'eau, de l'acide carbonique, de l'hydrogène sulfuré, divers hydrogènes carbonés, de l'ammoniaque et des ammoniaques composées (aniline, picoline, pyridine, collidine, lutidine, méthylamine, propylamine, butylamine, etc.), du pyrrol, divers produits oxygénés mal définis; il reste en outre un abondant charbon poreux, retenant de l'azote.

L'acide azotique fumant ou moyennement concentré colore en jaune les matières protéiques, grâce à la formation de corps nitrés insolubles, que l'ammoniaque caustique fait virer à l'orangé.

Les oxydants énergiques (acide chromique, mélange d'acide sulfurique

étendu et de peroxyde de manganèse) attaquent les matières protéiques en fournissant des dérivés multiples, parmi lesquels on a signalé :

- 1° De l'acide carbonique et de l'ammoniaque;
- 2° Tous les acides volatils de la série  $C^mH^{2m}O^2$ , depuis l'acide formique jusqu'à l'acide caproïque inclusivement et même l'acide cœnanthylrique;
- 3° Les aldéhydes et les nitriles correspondants à ces acides;
- 4° En proportion beaucoup moindre, de l'acide benzoïque et de l'aldéhyde benzoïque.

Les matières protéiques sont plus ou moins facilement attaquées et dissoutes par les solutions alcalines caustiques ou par les hydrates alcalino-terreux. A des températures inférieures à  $100^{\circ}$ , un certain nombre d'entre elles (albuminoïdes du premier groupe) se dissolvent purement et simplement, ou éprouvent tout au plus des altérations de second ordre, en perdant une certaine proportion de leur soufre, qui se sépare à l'état de sulfure et d'hyposulfite, et une fraction de leur azote sous forme d'ammoniaque. La neutralisation de l'alcali permet de reprécipiter l'albuminoïde primitif ou au moins un produit assez voisin.

Entre  $100$  et  $200^{\circ}$ , les alcalis et les hydrates alcalino-terreux exercent sur toutes les matières protéiques une action décomposante énergique, qui est d'autant plus intéressante qu'elle fournit des renseignements précieux sur la constitution de ces corps (voir *Constitution*).

*Composition élémentaire.* — Les éléments constitutifs des matières protéiques sont le carbone, l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, avec une faible proportion de soufre.

Au point de vue quantitatif, les rapports entre ces éléments varient dans certaines limites,

En comparant entre eux les corps qui se rapprochent le plus par les caractères chimiques, c'est-à-dire ceux d'un même groupe, on n'observe pas de différences marquées dans la composition quantitative.

D'un groupe à l'autre les divergences sont plus sérieuses.

PREMIER GROUPE. — ALBUMINOÏDES.

	Albumine.	Fibrine du sang.	Fibrine musculaire.	Caséine.
Carbone. . . . .	54,3	52,7	53,7	53,7
Hydrogène. . . . .	7,1	7,2	7,5	7,1
Azote. . . . .	16,5	16,5	15,8	16,0
Soufre. . . . .	1,8	1,6	1,1	0,9

DEUXIÈME GROUPE. — COLLAGÈNES.

	Colle de poisson.	Osséine.	Gélatine.
Carbone. . . . .	50,1	50,0	49,0
Hydrogène. . . . .	6,6	6,5	6,7
Azote. . . . .	18,3	17,5	17,4
Soufre. . . . .	»	»	»
Oxygène. . . . .	»	»	»

## TROISIÈME GROUPE. — PRINCIPES ÉPIDERMiques.

	Cheveux.	Laine.	Plumes.	Corne.	Épiderme.	Fibroïne.
Carbone. . . . .	49,9	50,0	51,8	51,6	51,0	48,53
Hydrogène. . . . .	6,6	7,0	7,1	6,8	6,8	6,50
Azote. . . . .	17,9	17,7	17,6	16,6	17,2	17,55
Soufre. . . . .	5,0	3,4	»	5,1	»	»
Oxygène. . . . .	»	»	»	»	»	»

*Constitution.* — Comme toujours, c'est aux réactions analytiques qu'il convient de s'adresser pour arriver à une notion approchée de la constitution. Le problème ici paraît plus complexe que dans la plupart des cas. La réaction qui fournit les résultats les plus nets est fondée sur l'influence qu'exercent les alcalis caustiques en présence de l'eau, à des températures comprises entre 150 et 200°, et par conséquent en vase clos.

On choisit de préférence l'hydrate de baryte, à cause de la facilité que l'on a pour isoler la totalité du réactif, une fois que les transformations que l'on veut étudier sont effectuées.

L'opération est conduite de la façon suivante :

La matière protéique comptée sèche est chauffée entre 150 et 200° avec trois à quatre fois son poids d'hydrate de baryte cristallisé et 5 à 4 parties d'eau dans un autoclave en acier, fermant hermétiquement. On maintient la température pendant 48 heures au moins. Après refroidissement, on constate dans le liquide la présence de l'ammoniaque libre, que l'on sépare par distillation et que l'on dose alcalimétriquement ou sous forme de chloroplatinate. Au fond du vase se trouve toujours un dépôt pulvérulent, blanc, formé d'un mélange de carbonate, d'oxalate et de sulfate de baryte. On dose successivement l'acide carbonique, l'acide oxalique et l'acide sulfurique.

Pendant la distillation de l'ammoniaque, il passe des produits pyrroliques, dont la dose ne dépasse pas 1 à 2 grammes par kilogramme de matière et dont il n'y a pas à tenir compte ici.

Le liquide privé d'ammoniaque, séparé par filtration du carbonate et de l'oxalate, est débarrassé de baryte par précipitation au moyen de l'acide carbonique et de l'acide sulfurique.

On distille l'eau dans un appareil où l'on maintient le vide au moyen d'une trompe, afin que l'ébullition se fasse à basse température et à l'abri de l'air. Il passe de l'eau chargée d'un peu d'acide acétique que l'on dose; le résidu de cette évaporation, séché dans le vide à 100°, constitue ce que nous appellerons *résidu fixe*. Il est pesé et soumis ensuite à l'analyse élémentaire et à l'analyse immédiate, afin de déterminer les proportions de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène et la nature des principes qu'il renferme.

Avec ces données on peut établir un bilan de la réaction qui conduit à une notion assez approchée sur la constitution des albuminoïdes et des matières protéiques.

Nous résumons dans les pages suivantes les résultats les plus généraux acquis par ce mode d'investigation :

I. Quelle que soit la matière protéique mise en expérience, les phénomènes sont du même ordre.

II. La matière organique fixe les éléments de l'eau et se dédouble en termes de composition et de constitution plus simple.

III. Une partie de l'azote, partie qui ne dépasse pas le quart de l'azote total, se sépare sous forme d'*ammoniaque simple*. Le reste se retrouve dans le résidu fixe et sert à constituer les produits amidés dont ce résidu est *exclusivement* composé.

IV. Le carbone de la matière protéique se répartit entre une fraction relativement faible de composés acides, non azotés, binaires ou ternaires, tels que les acides carbonique, oxalique, acétique d'une part, et les produits amidés du résidu fixe d'autre part.

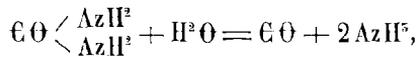
V. Il existe une relation numérique très nette et très générale entre les doses d'ammoniaque obtenues et les quantités des acides bibasiques non azotés isolés dans une même réaction (acides carbonique et oxalique).

A chaque molécule d'acide carbonique et d'acide oxalique correspondent 2 molécules d'ammoniaque.

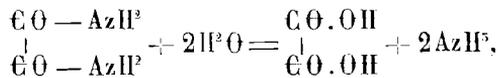
Généralement l'acide oxalique et l'acide acétique se trouvent dans les rapports moléculaires.

On déduit immédiatement de ces résultats que l'azote est contenu sous deux états dans la molécule protéique :

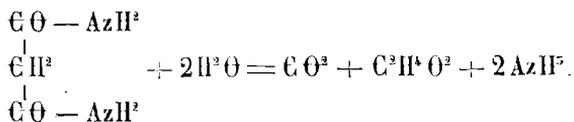
1° Sous forme d'amide, les groupes  $AzH^2$  ou  $AzR^2$  étant liés à un groupe carbonyle  $CO$ , de manière à faire aisément double décomposition avec l'eau, comme dans l'urée (carbamide) et les uréides, donnant par hydratation :



comme dans l'oxamide donnant par hydratation



ou comme dans l'amide malonique donnant par hydratation



2° Sous forme de composés amidés, les groupes  $\text{AzH}^2$  ou  $\text{AzR}^3$  étant liés directement au carbone, comme dans l'éthylamine  $\text{C}^1\text{H}^2(\text{AzH}^2) \cdot \text{C}^1\text{H}^5$ , le glycoColle  $\text{C}^1\text{H}^3(\text{AzH}^2) \cdot \text{C}^1\text{O} \cdot \text{O}^1\text{H}$ . Dans ce dernier cas, on sait que l'élimination de l'azote ne s'effectue pas aisément sous forme d'ammoniaque, par voie d'hydratation opérée par les alcalis.

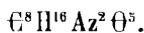
VI. Les composés amidés du résidu fixe sont, à peu d'exceptions près<sup>1</sup>, de la forme  $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}\text{AzO}^2$  ( $n=2, 3, 4, \dots, 6$ ), ou de la forme  $\text{C}^m\text{H}^{2m}\text{Az}^1\text{O}^3$  ( $m=12, \dots, 20$ ).

Les composés amidés de la première catégorie ne sont autres que les dérivés amidés des acides gras  $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}^2$ . Nous les désignerons sous le nom général de *leucines*. Ceux que l'on obtient aux dépens des matières protéiques sont :

La leucine acétique ou glycoColle, sucre de gélatine. . . . .	$\text{C}^2\text{H}^4(\text{AzH}^2) \cdot \text{C}^1\text{O}^2\text{H}$ ;
La leucine propionique ou alanine. . . . .	$\text{C}^3\text{H}^6(\text{AzH}^2) \cdot \text{C}^1\text{O}^2\text{H}$ ;
La leucine butyrique. . . . .	$\text{C}^4\text{H}^8(\text{AzH}^2) \cdot \text{C}^1\text{O}^2\text{H}$ ;
La leucine valérique ou butalanine. . . . .	$\text{C}^5\text{H}^{10}(\text{AzH}^2) \cdot \text{C}^1\text{O}^2\text{H}$ ;
La leucine caproïque ou leucine proprement dite . . . . .	$\text{C}^6\text{H}^{12}(\text{AzH}^2) \cdot \text{C}^1\text{O}^2\text{H}$ .

Les termes de la forme  $\text{C}^m\text{H}^{2m}\text{Az}^1\text{O}^3$ , que nous appellerons *glucoprotéines*<sup>2</sup>, ont une constitution plus compliquée. Les expériences suivantes permettent de l'établir :

1° Une action prolongée pendant huit jours d'un excès d'hydrate de baryte, à une température de 200 à 220°, les scinde par suite d'une nouvelle hydratation en leucines  $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}\text{AzO}^2$  et en un composé amidé très soluble dans l'eau, déliquescent, amer et styptique, se desséchant en une masse vitreuse, incolore et transparente. La composition de ce corps, que l'on rencontre toujours en proportions variables dans le résidu fixe, est représentée par la formule



Nous lui donnons le nom de *leucéine*.

Fixons les idées par un exemple :

Parmi les produits du dédoublement de l'albumine, dans des conditions moyennes de température et de durée (170° pendant 48 heures),

1. La tyrosine  $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{AzO}^5$ , l'acide aspartique  $\text{C}^4\text{H}^7\text{AzO}^4$ , l'acide glutamique  $\text{C}^5\text{H}^9\text{AzO}^4$ , que l'on retrouve d'une façon assez constante parmi les produits du dédoublement par hydratation, ne constituent qu'une très faible fraction de la masse totale et en les négligeant nous n'altérons que fort peu les conclusions que l'on est en droit de tirer des résultats.

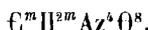
2. Pour rappeler leur origine et leur saveur sucrée.



elles que par la nature de la leucine qui s'y trouve associée. La leucéine est aux glucoprotéines ce que la glycérine est aux corps gras.

*Lorsque la nature et la constitution de la leucéine seront bien établies, on aura à sa disposition tous les éléments pour tenter la synthèse des matières protéiques.*

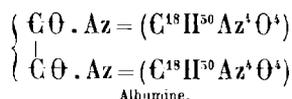
VII. La plupart des matières protéiques soumises à l'action de la baryte commencent par se dédoubler en glucoprotéines. Le résidu fixe obtenu donne à l'analyse élémentaire des nombres conduisant, à peu de chose près, à une expression de la forme



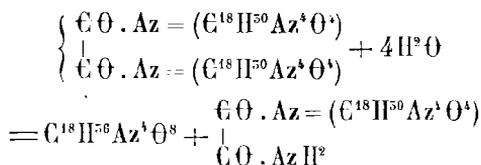
Après une action prolongée, on trouve dans le résidu fixe des leucines et de la leucéine.

VIII. Pour l'albumine et les matières albuminoïdes voisines, la détermination de la quantité d'eau fixée lors de la transformation du produit initial en glucoprotéines conduit à cette conclusion, qu'il est intervenu autant de molécules d'eau que le corps renferme d'atomes d'azote.

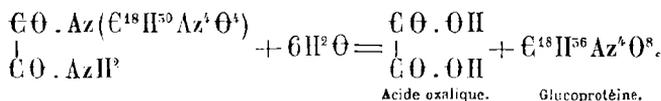
L'ensemble des déterminations faites sur l'albumine permet de la représenter par une formule de constitution du genre de celle-ci, formule qui cadre sensiblement avec les données numériques des analyses :



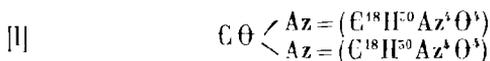
Une première hydratation donnerait



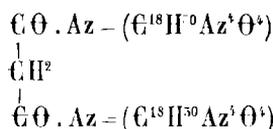
L'action se continuant et se complétant, on aurait



On ne changerait pas grand'chose aux résultats en prenant pour l'albumine les formules



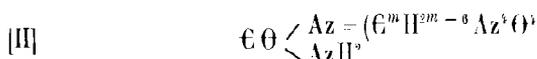
ou



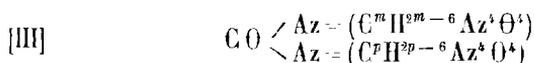
qui en font un dérivé de l'urée ou de la malonamide, au lieu d'un dérivé de l'oxamide.

IX. Avec d'autres matières protéiques on trouve que l'eau fixée est inférieure à celle que donne la relation précédente.

On conçoit, en effet, que les composés de cet ordre puissent être constitués comme l'indique la formule

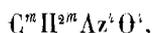


ou par un mélange de produits répondant à la formule



et de produits répondant à la formule II.

X. Suivant la nature de la matière protéique, la valeur de  $m$  dans la formule



qui représente la composition du résidu fixe, varie depuis

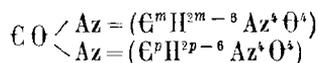
$$m = 20 \text{ jusqu'à } m = 12.$$

Ces variations sont en relation avec la quantité pour 100 de carbone que renferme la substance initiale.

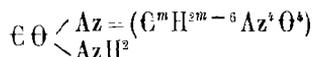
L'albumine et les protéiques du même groupe donnent en moyenne  $m$  égal à 18. La corne de cerf, la fibroïne de la soie, le poil de chèvre fournissent une valeur de  $m$  comprise entre 12 et 14.

XI. En résumé, les diverses matières protéiques résultent de l'union de groupes d'amides (carbamide, oxamide, malonamide, succinamide) avec des groupes amidés. Cette union s'effectue comme toutes celles de ce genre, avec perte des éléments de l'eau.

La constitution de ces corps se représente d'une manière générale par la formule



ou par



$m$  pouvant être égal à  $p$  ou distinct.

Les différences essentielles dépendent des facteurs  $m$  et  $p$  et des proportions respectives des deux types qui peuvent se trouver associés.

Ces conclusions conduisent pour les matières protéiques à des poids moléculaires assez élevés; c'est aussi ce qui ressort de leurs relations avec les bases et avec les acides, lorsqu'elles sont susceptibles de se combiner avec ces corps.

L'histoire complète des matières protéiques sera faite dans les livres consacrés à la description des espèces.

FIN DU TOME TROISIÈME.

# TABLE DES MATIÈRES

## LIVRE PREMIER

### CHIMIE ORGANIQUE — GÉNÉRALITÉS

CHAPITRE I <sup>er</sup>		
APERÇU HISTORIQUE DES DOCTRINES EN CHIMIE ORGANIQUE. . . . .	1	
CHAPITRE II		
PRINCIPES GÉNÉRAUX D'UNE CLASSIFICATION DES COMPOSÉS DU CARBONE.		
Isomérisie. . . . .	43	Quatrième groupe. — Carbures acétyléniques $(C^2H^{2n-2})_n$ . . . . . 50
Classification des carbures. . . . .	46	= $C^2H^{2n+2}-H^4$ . . . . .
Première famille. — Carbures arborescents, acycliques. . . . .	46	Deuxième famille. — Carbures à cycles ou à chaînes fermées. . . . . 50
Premier groupe. — Carbures forméniques. . . . .	46	Premier groupe. — Carbures $C^2H^{2n}$ à chaîne fermée, paraffinés. . . . . 51
Deuxième groupe. — Carbures $C^nH^{2n+1}$ . . . . .	49	Deuxième groupe. — Carbures benzéniques. . . . . 51
Troisième groupe. — Carbures éthyléniques $(C^2H^{2n})_n$ . . . . .	49	Troisième groupe. — Naphtaline $C^{10}H^8$ et carbures dérivés. . . . . 53
= $C^2H^{2n+2}-H^2$ . . . . .	49	Quatrième groupe. — Anthracène $C^{14}H^{10}$ , isomères et carbures dérivés. . . . . 53
		Cinquième groupe. — Carbures divers peu connus. . . . . 53
		Sixième groupe. — Carbures térahéniques $C^{10}H^{16}$ , isomères et polymères. . . . . 55
		Alcools. . . . . 53
		Phénols. . . . . 54
		Amines. . . . . 54

## LIVRE DEUXIÈME

### HISTOIRE GÉNÉRALE DES COMPOSÉS A NOYAUX ARBORESCENTS

CHAPITRE I <sup>er</sup>		
CARBURES		
I. Carbures forméniques ou complets, $C^nH^{2n+2}$ . . . . .	55	État naturel. . . . . 64
Constitution. . . . .	55	Modes de formation. . . . . 67
Nomenclature. . . . .	56	Formation synthétique des carbures forméniques. . . . . 70
		Propriétés physiques des carbures forméniques. . . . . 83
		Propriétés chimiques. — Action de la chaleur et de l'étincelle. 85
CHIMIE GÉNÉRALE.		III. — 27

Oxydation des carbures forméniques. . . . .	86	I. Carbures arborescents. . . . .	151
Substitution à l'hydrogène d'éléments ou de résidus monovalents. — Action du chlore, du brome, de l'iode sur les carbures forméniques. . . . .	88	II. Carbures parafféniques. . . . .	159
Substitution du cyanogène dans les carbures forméniques. . . . .	93	III. Carbures benzéniques. . . . .	159
Substitution de AzH <sup>2</sup> (amidogène) dans les carbures forméniques. . . . .	95	Alcools dérivés des carbures naphthaliques et anthracéniques. . . . .	142
Substitution nitrée des carbures forméniques. . . . .	95	Alcools vrais. . . . .	142
Usages. . . . .	94	Alcools forméniques. . . . .	143
II. Carbures biatomiques ou éthyléniques, C <sup>n</sup> H <sup>2n</sup> . . . . .	97	Caractères principaux. . . . .	143
Constitution. . . . .	97	Nomenclature. . . . .	143
Nomenclature. . . . .	99	État naturel. . . . .	145
État naturel; mode de formation; synthèse. . . . .	99	Modes de formation. . . . .	145
Propriétés physiques. . . . .	100	Propriétés physiques. . . . .	150
Propriétés chimiques. — Réactions d'addition. . . . .	101	Propriétés chimiques des monalcools forméniques. . . . .	153
Addition et substitution. . . . .	103	Alcools primaires. . . . .	163
Oxydation. . . . .	103	Alcools secondaires. . . . .	165
Action de la chaleur. . . . .	104	Alcools tertiaires. . . . .	166
III. Carbures tétratomiques ou acétyléniques, C <sup>n</sup> H <sup>2n-2</sup> . . . . .	105	Action des oxydes métalliques sur les alcools. . . . .	169
Modes de formation; constitution. . . . .	105	Action des métaux alcalins sur les alcools. . . . .	170
Propriétés physiques. . . . .	111	Action des agents de déshydratation. . . . .	170
Propriétés chimiques. . . . .	112	Oxydation. . . . .	174
Oxydation. . . . .	115	Distinction des divers groupes d'alcools forméniques, d'après les caractères de leurs dérivés nitrés. . . . .	176
		Polyalcools forméniques. . . . .	176
		État naturel. — Synthèse. . . . .	180
		Propriétés physiques. . . . .	183
		Applications des alcools. . . . .	183
		Chaleurs de formation et de combustion des alcools. . . . .	183

## CHAPITRE II

## CARBURES PHOSPHORESCENTS. — DÉRIVÉS PAR SUBSTITUTION.

Substitution des éléments halogènes dans les carbures forméniques. . . . .	116
Dérivés monosubstitués. . . . .	117
Dérivés bi et polysubstitués. . . . .	119
Dérivés cyanés, cyanures et isocyanures des résidus forméniques. . . . .	120
Dérivés nitrés des carbures forméniques. . . . .	124

## CHAPITRE III

## ALCOOLS.

Caractères généraux. . . . .	150
Définition de la fonction alcoolique. . . . .	150
Relations entre les alcools et les carbures. . . . .	151

## CHAPITRE IV

## ALDÉHYDES. — ACÉTONES.

Aldéhydes. . . . .	187
État naturel, synthèse et préparation des aldéhydes. . . . .	189
Propriétés chimiques. . . . .	190
Propriétés physiques. . . . .	193
Acétones. . . . .	194
Synthèse, modes de formation. . . . .	195
Propriétés physiques. . . . .	197
Propriétés chimiques. . . . .	197

## CHAPITRE V

## ACIDES.

État naturel. . . . .	205
Modes de formation et de synthèse. — 1° Décomposition par	

la chaleur des matières organiques oxygénées. . . . .	205		
2° Oxydation des matières organiques . . . . .	209		
Carbures arborescents. . . . .	210		
Carbures benziniques, benzofornéniques benzoéthyléniques, etc. . . . .	213		
Alcools. . . . .	216		
Acides. . . . .	216		
Acides amidés. . . . .	217		
3° Action des chlorures ou bromures d'acides et des acides anhydres sur l'eau. . . . .	218		
4° Transformation des cyanures organiques en acides. . . . .	218		
Propriétés physiques. . . . .	221		
Propriétés chimiques des acides. . . . .	226		
Influence de l'isomérisie et de la nature de l'acide sur la marche de l'éthérisation. . . . .	229		
Données thermiques relatives aux acides organiques. . . . .	231		
Chlorures, bromures, iodures, cyanures d'acides. . . . .	233		
Acides anhydres. . . . .	235		
		<b>CHAPITRE VI</b>	
		<b>AMINES.</b>	
		Historique. . . . .	237
		Définition et classification. . . . .	239
		Amines monosubstituées. . . . .	240
		Monamines monosubstituées . . . . .	241
		Modes de formation. . . . .	242
		Propriétés chimiques. . . . .	248
		Propriétés physiques. . . . .	250
		Polyamines monosubstituées. . . . .	251
		Amines bisubstituées. . . . .	255
		Amines trisubstituées, amines tertiaires de Hofmann, nitriles. . . . .	259
		Propriétés physiques des principales amines trisubstituées. . . . .	263
		Phosphines. . . . .	264
		Arsines. . . . .	272
		Stibines. . . . .	280
		Composés organo-métalliques. . . . .	281
		Composés organo-zinciques. . . . .	282
		Composés organo-plombiques et organo-mercuriques. . . . .	284
		Composés organo-potassiques et organo-sodiques. . . . .	285
		Composés organo-magnésiques. . . . .	286
		Composés organo-aluminiques. . . . .	286
		Composés organo-stanniques. . . . .	286

## LIVRE TROISIÈME

## HISTOIRE GÉNÉRALE DES COMBINAISONS A NOYAUX FERMÉS OU CYCLIQUES

## SÉRIE BENZINIQUE

		<b>CHAPITRE I*</b>	
		<b>CARBURES BENZINIQUES.</b>	
Carbures monobenziniques. . . . .	298		
Carbures monobenziniques complets $C^m H^{2m-6}$ . . . . .	298		
I. Carbures monobenziniques monosubstitués, $C^6 H^5$ . $C^n H^{2n+1}$ ; $n = 0, 1, 2, \dots, n$ . . . . .	299		
Modes de formation. . . . .	300		
Propriétés chimiques. . . . .	301		
II. Carbures monobenziniques bisubstitués, $C^6 H^4$ , $C^n H^{2n+1}$ , $C^m H^{2m+1}$ . . . . .	305		
III. Carbures monobenziniques trisubstitués, $C^6 H^3$ , $C^n H^{2n+1}$ , $C^m H^{2m+1}$ , $C^p H^{2p+1}$ . . . . .	307		
		IV. Carbures monobenziniques tétra, penta et hexasubstitués	309
		Carbures monobenziniques incomplets. . . . .	310
		Dérivés nitrés des carbures monobenziniques. . . . .	311
		Dérivés mononitrés des carbures monobenziniques et de leurs produits de substitution chlorés, etc. . . . .	312
		Dérivés binitrés des carbures monobenziniques. . . . .	313
		Dérivés trinitrés des carbures benziniques. . . . .	313
		Dérivés cyanés des carbures monobenziniques. . . . .	314
		Phénols ou dérivés hydroxylés des carbures monobenziniques. . . . .	315

Monophénols monobenziniques. . . . .	319	Groupe de l'indigo. . . . .	371
Diphénols monobenziniques. . . . .	320	Oxindol. . . . .	374
Triphénols monobenziniques. . . . .	321	Dioxindol. . . . .	374
Produits de substitution des phé- nols . . . . .	321	Isatine. . . . .	375
Dérivés sulfoconjugués des carbures monobenziniques $C^m H^{2m-6} - H^x$ $+ x(SO^2 H)$ . . . . .	324	Indigotine. . . . .	375
1° Dérivés amidés des carbures monoben- ziniques $C^m H^{2m-4} - H^m + (Az H^2)^m -$ $m=1, 2$ , etc. . . . .	329	Indol. . . . .	375
2° Dérivés diamidés et triamidés. . . . .	337	Composés à noyaux benziniques mul- tiples. . . . .	375
Dérivés azoïques. . . . .	338	Phtaléïnes. . . . .	380
Dérivés diazoïques. . . . .	340	Dérivés amidés du triphénylméthane. Couleurs d'aniline. . . . .	383
Dérivés amidodiazoïques. . . . .	343	Dérivés de la rosaniline. . . . .	385
Quinones et hydroquinones. . . . .	344	Dérivés phénylés de la rosani- line. . . . .	389
Quinones. . . . .	344	Vert de tétraméthyl-diamidodtri- phénylméthane. . . . .	389
Modes de formation . . . . .	346	Matières colorantes complexes dérivées des phénols. . . . .	390
Hydroquinones. . . . .	347	Groupe naphtalique. . . . .	390
Oxyquinones. . . . .	347	Groupe de l'anthracène. . . . .	394
Alcools aromatiques. . . . .	349	Groupe du phénanthrène. . . . .	400
Propriétés physiques. . . . .	351	Groupe camphénique ou térébénique. . . . .	402
Aldéhydes et acétones. . . . .	352	Camphres. . . . .	405
Aldéhydes. . . . .	352	Matières protéïques. . . . .	407
Caractères chimiques. . . . .	355	Caractères physiques. . . . .	407
Caractères physiques. . . . .	356	Classification. . . . .	408
Acétones. . . . .	356	Caractères chimiques. . . . .	408
Acides aromatiques. . . . .	358	Composition élémentaire. . . . .	409
État naturel. . . . .	359	Constitution. . . . .	410
Modes de synthèse. . . . .	359		

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME TROISIÈME.