

# STÉRÉOCHIMIE.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,  
Quai des Grands-Augustins, 55.

# STÉRÉOCHIMIE.

---

EXPOSÉ DES THÉORIES DE LE BEL ET VAN'T HOFF

COMPLÉTÉES PAR LES TRAVAUX

DE

MM. FISCHER, BÉYER, GUYE ET FRIEDEL,

PAR

**ÉDOUARD-GABRIEL MONOD,**

AVEC UNE PRÉFACE DE M. C. FRIEDEL.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES  
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,  
Quai des Grands-Augustins, 55.

1895

(Tous droits réservés.)

|

## PRÉFACE.

---

La branche de la science chimique à laquelle on a donné le nom de *Stéréochimie* ou *Chimie dans l'espace* est de date toute récente. Elle a été créée par MM. A. Le Bel et Van't Hoff, qui ont trouvé, indépendamment l'un de l'autre et en même temps, le moyen d'interpréter et de prévoir, par des considérations simples et logiques, toute une série d'isoméries qui échappaient aux formules de saturation fondées sur l'hypothèse de Kékulé, et construites dans le plan.

Les vues des deux savants chimistes, appuyées solidement dès l'abord par leurs travaux personnels, ont reçu de nombreuses confirmations et des développements naturels par les recherches de beaucoup de savants des plus distingués. Elles doivent entrer désormais dans l'enseignement courant de la Chimie organique.

À l'étranger, les publications d'ensemble faites pour répandre ces notions ne manquent pas. Il n'en est pas de même en France, et le petit volume dans lequel M. Éd. Monod a exposé d'une manière élémentaire les principes de la Stéréochimie du carbone et rappelé les principaux faits qui ont servi de point de départ ou de vérification rendra service à ceux qui veulent s'initier à cet ordre de considérations, et se mettre à même de lire les nombreux Mémoires dans lesquels l'interprétation des faits est traduite par des formules construites dans l'espace.

C. FRIEDEL.

## BIBLIOGRAPHIE.

LE BEL. — *Bull. Soc. chim.* Tome XXII, p. 337; 1874.

VAN'T HOFF. — *Dix années dans l'histoire d'une théorie*, nouvelle édition, par MEYERBOFFER.

SIMON. — *La théorie du carbone asymétrique* (*Moniteur scientifique*, 4<sup>e</sup> série. Tome VII. Livraisons 614-615).

BÄYER. — *Sur la constitution du benzène* (*Liebig's Annalen*, Band 245, 251, 269).

GUYE. — *Conf. Soc. chim.* (*Sur la Dissymétrie moléculaire*); 1891.

FRIEDEL. — *Bull. Soc. chim.*, 9 janv. 1891 (*Sur les hexachlo-  
rures de benzène*).

WISLIZENUS. — *Liebig's Annalen*, Band 246, p. 68.

# STÉRÉOCHIMIE.

---

## INTRODUCTION.

---

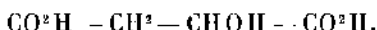
### ORIGINE DE LA STÉRÉOCHIMIE.

L'origine des conceptions stéréochimiques a été celle de toutes les hypothèses :

L'impossibilité d'expliquer certains phénomènes à l'aide des théories existantes. Les formules développées dans le plan sont, en effet, insuffisantes pour rendre compte de deux genres d'isoméries bien définies :

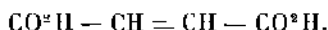
1° Les isoméries des corps actifs.

Ainsi, l'on n'a qu'une formule pour représenter les deux acides maliques actifs :



2° Les isoméries de certains dérivés éthyléniques.

Par exemple, les acides fumarique et maléique désignés par le seul symbole



Ces isoméries ne pouvant être expliquées par les formules planes, on a cherché à se faire une conception du groupement *dans l'espace* des atomes de la molécule. Des corps de formules identiques, mais de propriétés différentes, ne doivent évidemment se distinguer que par des différences de structure dans l'espace; nous chercherons donc à déterminer ces différences, et nous emploierons pour cela une notation nouvelle, la notation *stéréochimique*.

Cette notation devra :

1° Faire prévoir le même nombre d'isoméries que la notation ancienne, dans tous les cas où celle-ci cadre avec les faits;

2° Faire prévoir un nombre d'isoméries, moins ou plus considérable, dans tous les cas où la notation ancienne n'est plus suffisante.

Nous montrerons comment la Stéréochimie remplit ces conditions; mais, avant tout, insistons sur ce point, à savoir que la Stéréochimie n'est rien autre chose qu'un système de notation commode. Jamais on n'a prétendu avoir trouvé la forme réelle, exacte, d'une molécule; on a seulement pris, pour la représenter, un symbole nouveau; et tout ce que l'on peut affirmer, c'est que ce symbole est plus rapproché de la réalité que l'ancien, puisqu'il est plus d'accord avec les phénomènes connus.

En d'autres termes, nous proposons de représenter la molécule par un *schéma*, qui nous permette d'interpréter et d'expliquer les phénomènes que nous ne comprenions pas; mais il faut nous garder de donner à ce schéma une trop grande importance en tant que réalité objective.





---

# PREMIÈRE PARTIE.

---

## CHAPITRE I.

### LE CARBONE ASYMÉTRIQUE.

---

#### I. — POUVOIR ROTATOIRE ET DISSYMMÉTRIE MOLÉCULAIRE.

Les travaux de M. Pasteur ont établi d'une manière complète la corrélation intime qui existe entre la dissymétrie dans la structure des cristaux et leur pouvoir rotatoire. Tous les corps cristallisés actifs sont, en effet, hémihédres à droite ou à gauche, à quelques exceptions près.

Ceci explique leur activité, car l'Analyse mathématique montre que, si un rayon lumineux traverse un milieu dissymétrique, il subit le phénomène de la polarisation rotatoire.

Mais les solides n'ont pas seuls cette propriété : les dissolutions de certains corps organiques, certains alcools, présentent cette particularité; il en est aussi de même de quelques vapeurs. Or, dans un liquide ou une vapeur, les molécules ne peuvent être orientées d'une façon spéciale : la dissymétrie n'est donc pas dans l'ensemble du corps, elle doit être dans chaque molécule; elle n'existe plus dans la molécule cristalline, elle existe dans la molécule *chimique*.

Nous allons alors chercher quelle est la condition nécessaire et suffisante pour qu'une molécule soit dissymétrique. Nous ne prendrons pas une molécule quelconque, mais la molécule type, de laquelle on peut faire dériver celles de tous les composés actifs. Cette molécule est  $CX^3$ , symbole dans

lequel X représente essentiellement un radical monoatomique. Les corps actifs en dérivent par la substitution à X de radicaux divers, X, Y, Z, V, ....

X, Y, Z, V, ..., représenteront donc toujours des radicaux monoatomiques; c'est une convention que nous faisons une fois pour toutes.

## II. — LE CARBONE ASYMÉTRIQUE. PRINCIPE FONDAMENTAL.

Une molécule est un système de forces en équilibre; la figure formée dans l'espace par un atome tétratomique C, et quatre atomes ou radicaux monoatomiques X, dépendra donc de la nature de ces forces. Or, dans une molécule  $CX^4$ , une force C fait équilibre à quatre forces *égales*, X, X, X, X; et ces quatre radicaux X exercent, en outre, entre eux, des actions d'attraction ou de répulsion *égales entre elles*; il est donc probable que l'ensemble  $CX^4$  possédera une certaine symétrie; en effet, l'ensemble  $CX^4$  sera superposable à son symétrique par rapport à un plan quelconque. Il doit donc admettre au moins un plan de symétrie. La molécule  $CX^4$  devra donc être inactive; et c'est, en effet, ce que l'expérience vérifie toujours.

Mais remplaçons trois des radicaux X par des radicaux monoatomiques différents Y, Z, V.

Sans même faire appel à la déformation introduite dans la molécule par suite de l'inégalité des forces Y, Z, V, nous voyons que la figure formée par C et ses quatre radicaux différents X, Y, Z, V ne sera plus superposable à son image symétrique comme l'était  $CX^4$ ; alors elle n'admettra plus de plans de symétrie et sera dissymétrique; partant elle devra présenter le pouvoir rotatoire. Or, en effet, l'expérience vérifie encore que toute molécule CXYZV est active.

Pour que la molécule d'un corps carboné présente le pouvoir rotatoire, il faudra donc qu'elle contienne un atome de C uni à quatre radicaux différents. C'est cet atome que l'on appelle un *carbone asymétrique*, et le principe que nous venons d'énoncer est le principe fondamental de notre théorie.

*Réciproquement*, de l'activité d'une molécule à carbone asymétrique, nous concluons à sa dissymétrie, et de là à la

symétrie de la molécule  $CX^4$ , qui en est une conséquence évidente.

*La condition nécessaire et suffisante de l'activité d'une molécule est donc la présence d'un atome de carbone asymétrique.*

### III. — PLANS DE SYMÉTRIE DE LA MOLÉCULE $CX^4$ .

Nous pouvons nous faire une idée encore plus nette de la symétrie de la figure  $CX^4$  en recherchant le nombre de ses plans de symétrie.

Dans notre type fondamental  $CX^4$ , substituons à X seulement deux radicaux différents, Y et Z. La molécule devient  $CX^2YZ$ . Si la molécule primitive avait un plan de symétrie par rapport aux deux radicaux X qui n'ont pas été remplacés, ce plan restera plan de symétrie après la substitution, et le corps obtenu sera inactif, d'après le principe fondamental. Or, c'est ce qui arrive toujours. La molécule  $CX^4$  doit donc avoir un plan de symétrie pour chaque groupe de deux radicaux X; le nombre de ces plans de symétrie sera, par conséquent, égal à  $c_4^2$ , nombre des combinaisons de quatre objets deux à deux, soit 6.

Et si nous substituons à X successivement un, deux, trois, radicaux monoatomiques différents, nous voyons alors que les molécules qui en résultent



ont respectivement

$$6, \quad 2, \quad 1, \quad 0$$

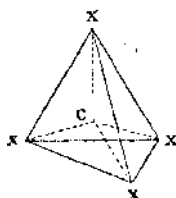
plans de symétrie.

Nous pouvons désormais prévoir, par exemple, si un dérivé d'un corps actif possédera ou non le pouvoir rotatoire. En effet, soit la molécule active  $CXYZV$ . Si, par une substitution, les radicaux unis au C restent tous différents, le dérivé continuera à être actif; mais, si deux seulement des radicaux deviennent égaux, un plan de symétrie naît immédiatement par rapport à ces deux radicaux, et le dérivé est inactif. Nous

donnerons plus loin toute une série d'exemples qui vérifient d'une manière remarquable ce principe fondamental.

#### IV. — SCHEMA REPRESENTATIF DES MOLÉCULES $CX_4$ ET $CXYZV$ .

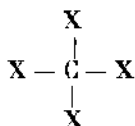
Les raisonnements des pages précédentes nous donnent la forme de la molécule  $CX_4$  : elle est régulière et elle a six plans de symétrie ; la forme la plus simple qui correspond à ces données est le tétraèdre régulier :



Le carbone occupe le centre du tétraèdre, et les radicaux X en occupent les quatre sommets.

Remarquons, d'ailleurs, que ceci est parfaitement *rationnel* : les quatre radicaux X sont ainsi équidistants entre eux, et à une même distance du carbone.

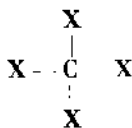
Au contraire, dans le schéma plan ordinaire,



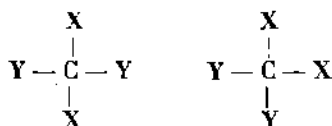
l'un quelconque des radicaux X est plus rapproché de deux des autres que du troisième, et cela sans raison aucune.

Van't Hoff arrive à des conclusions identiques en partant d'un point de vue uniquement chimique :

La notation atomique donne pour  $CX_4$  le schéma



On pourrait déduire de ce schéma qu'un composé tel que  $CX^2Y^2$  pourrait se présenter sous deux formes isomériques différentes



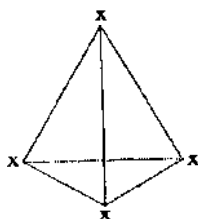
et qu'un corps tel que le chlorure de méthylène  $CH^2Cl^2$  devrait avoir un isomère. Or cela n'est pas. Pour échapper à cette prévision d'un nombre d'isomères trop élevé, il n'y a qu'une supposition possible : celle des quatre radicaux unis au carbone, occupant les sommets d'un tétraèdre régulier, au centre duquel se trouve l'atome de carbone.

Étudions pourtant la question de plus près et précisons davantage. Tout le monde admet que dans la molécule il n'y a pas qu'un seul genre de forces à considérer, mais deux : les forces d'attraction et les forces de répulsion. L'attraction des molécules cesse quand elles se rapprochent suffisamment, et, en effet, il faut bien qu'une force répulsive se développe, sans quoi la matière se condenserait indéfiniment.

On est arrivé à admettre qu'un point est attiré par un atome jusqu'à ce qu'il soit à la surface d'une sphère en dedans de laquelle il se développe des répulsions très vives, et qui est la *sphère répulsive* de l'atome. Or l'atome de carbone est quadrivalent. On s'approcherait alors plus de la réalité en se figurant l'atome de carbone comme formé d'un centre autour duquel existerait une action répulsive s'étendant jusqu'à un rayon donné, et de quatre sphères d'attraction placées régulièrement autour de la première, comme les quatre sommets d'un tétraèdre régulier. Ces sphères d'attraction exercent autour d'elles leurs actions à une distance moindre que le rayon de la sphère répulsive, mais telle néanmoins que celle-ci soit coupée par les sphères attractives suivant quatre cercles, que l'on peut du reste imaginer aussi petits qu'on voudra, se réduisant même à des points. L'atome de C forme donc le tétraèdre tout entier; mais on voit en même temps que l'on revient au symbole tétraédrique qui est plus commode à manier.

Cette conception est due à M. Friedel.

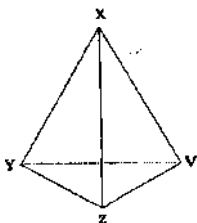
Nous représenterons alors la molécule  $CX_4$  par un tétraèdre régulier, aux sommets duquel se trouvent les quatre radicaux X, mais sans préciser la place de l'atome de carbone, puisque le résultat est le même, que l'on parte de l'une quelconque des hypothèses.



**Cas du carbone asymétrique.** — Lorsque le carbone devient asymétrique, sa sphère répulsive reste la même, mais les centres d'attraction ont à faire équilibre à quatre forces inégales qui agissent en outre les unes sur les autres. Les centres d'attraction seront alors distribués d'une manière irrégulière autour du centre de la sphère répulsive, et le tétraèdre obtenu est irrégulier ou dissymétrique.

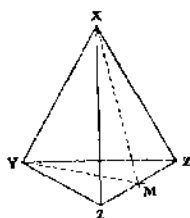
Il est fort aisé, à l'aide de ce schéma, de comprendre comment un plan de symétrie naît immédiatement si deux des radicaux deviennent égaux.

Soit la molécule active  $CXYZV$ .



Faisons  $Z = V$ ; nous voyons de suite que la molécule  $CXYZ^2$  admet le plan de symétrie  $XYM$  qui passe par l'arête  $XY$  et le

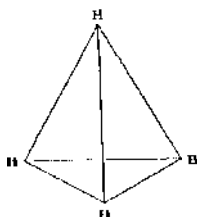
milieu  $M$  de l'arête opposée.



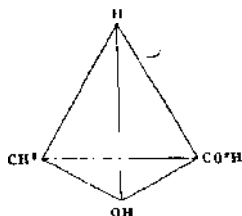
#### V. — EXEMPLES.

Passons rapidement en revue les types principaux de la série grasse :

**Groupe lactique.** — L'acide lactique dérive du gaz des marais  $\text{CH}_4$ ,



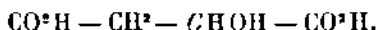
par la substitution à l' $\text{H}$  des trois radicaux différents  $\text{OH}$ ,  $\text{CO}^2\text{H}$ ,  $\text{CH}^3$ .



Ce corps doit donc être actif; c'est ce que l'expérience vérifie.

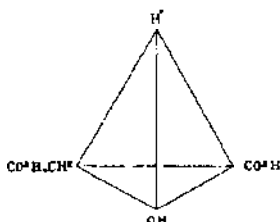
**Groupe malique.** — L'acide malique présente une dispo-

sition tout à fait analogue; sa formule est

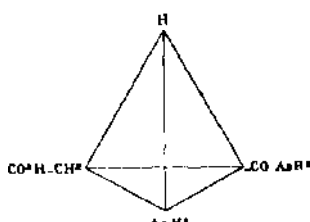


Le carbone asymétrique est indiqué en caractère penché.

Il en est de même de l'asparagine, qui dérive de l'acide malique par la substitution de  $\text{AzH}^2$  à deux des oxhyriles de celui-ci.

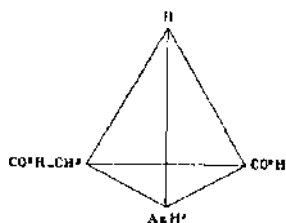


Acide malique.

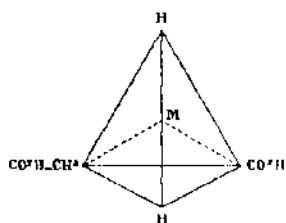


Asparagine.

Enfin l'acide aspartique qui est encore actif contient un seul  $\text{AzH}^2$ ; mais, si nous remplaçons cet  $\text{AzH}^2$  par  $\text{H}$ , nous tombons sur l'acide succinique, qui est inactif :



Acide aspartique.



Acide succinique.

**Cas d'exception.** — Il peut y avoir deux cas d'exception au principe fondamental :

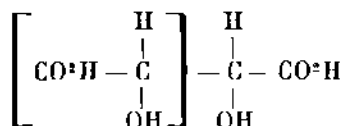
1° Les quatre atomes  $\text{X}$  sont dans un même plan.

Alors la substitution de ces atomes, par des radicaux différents, n'altérera en rien la symétrie de la molécule par rapport à ce plan, et la molécule sera inactive. Nous verrons plus loin que ce cas se présente dans les dérivés éthyléniques.

2° Il peut arriver que le dernier radical, substitué au troisième radical  $\text{X}$ , soit composé de mêmes éléments que le groupement dans lequel il entre, et d'une manière identique.



Par exemple, l'acide tartrique



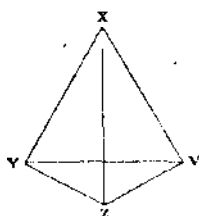
Alors, ou bien les actions de ces groupements seront de même sens et s'ajouteront, le corps sera actif; ou bien, les actions seront de sens contraires et le composé correspondant sera inactif.

Nous étudierons ce cas, à sa place, c'est-à-dire au Chapitre II.

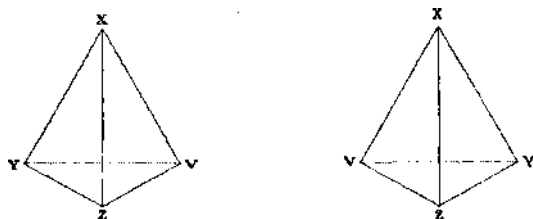
#### VI. — PRÉVISION D'ISOMÉRIE.

Les isoméries des corps actifs sont rebelles aux explications habituelles. Nous allons voir qu'avec nos schémas le problème se résout sans difficulté.

Soit en effet la molécule dissymétrique CXYZV :

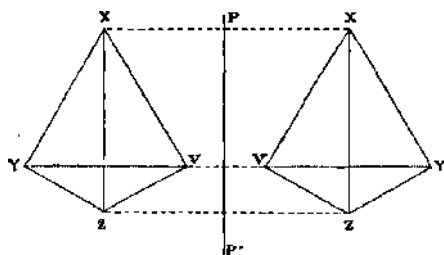


Nous voyons que l'on obtient deux dispositions différentes, et deux seulement, en permutant les positions de deux groupes, Y et V par exemple,



Il est facile de se rendre compte que la seconde figure est

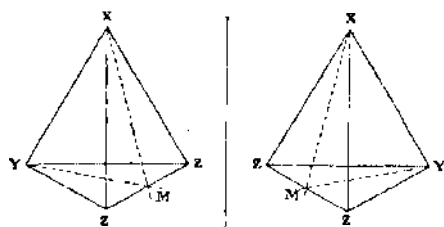
bien réellement différente de la première. En effet, tout d'abord, les deux figures sont dissymétriques, c'est-à-dire n'admettent aucun plan de symétrie; puis, elles sont *symétriques* L'UNE DE L'AUTRE, par rapport à un certain plan. Dans le cas de la figure, ce plan serait perpendiculaire au plan du Tableau et aurait une trace telle que  $P P'$ .



Mais, à cause de leur dissymétrie propre, ces deux figures ne seront jamais superposables; ceci est démontré mathématiquement en Géométrie, dans la théorie des trièdres. Les deux édifices sont donc bien réellement différents l'un de l'autre.

De plus, on ne peut, quelque autre permutation de radicaux que l'on effectue, trouver une disposition différente des deux précédentes. Il y a donc deux isomères  $CXYZV$  et deux seulement.

Que faudrait-il pour que les deux tétraèdres puissent devenir superposables? Il faudrait qu'ils admissent tous deux un plan de symétrie, par exemple  $XYM$ , et pour cela que les deux radicaux  $Z$  et  $V$  fussent devenus égaux. On voit alors, en effet, que l'on peut faire coïncider les deux figures



en portant la seconde sur la première, de façon que les arêtes XY coïncident et l'un des points Z.

Les deux édifices moléculaires n'en forment plus qu'un et l'isomérisie disparaît.

#### VII. — CARACTÈRES DISTINCTIFS DES ISOMÈRES A CARBONE ASYMÉTRIQUE.

La présence du carbone asymétrique dans une molécule chimique, entraînant avec elle des différences de structure, doit se traduire d'une manière particulière dans les propriétés physiques de la molécule.

1° *Pouvoir rotatoire.* — Nous savons déjà que la condition nécessaire et suffisante de l'activité d'une molécule est la présence d'un atome de carbone asymétrique. Les deux isomères CXYZV seront donc actifs. Mais, de plus, ces deux isomères sont symétriques l'un de l'autre : leurs dissymétries sont donc égales et de signes contraires ; les deux isomères CXYZV auront donc un pouvoir rotatoire égal, mais opposé. C'est, en effet, ce que l'expérience vérifie.

2° *Forme cristalline.* — La dissymétrie peut se manifester même dans la forme extérieure et sensible de la molécule, si celle-ci est capable de cristalliser. Souvent le cristal sera actif, et nous remarquerons de plus que les cristaux des deux isomères sont, en général, hémédres tous deux, chacun dans un sens différent, formant deux images symétriques l'une de l'autre, mais non superposables. De telles formes cristallines sont dites *énantiomorphes* (de ἐναντιος, vis-à-vis de, opposé, et μορφή, forme).

Ainsi, en résumé :

1° La présence du carbone asymétrique a pour conséquences :

Deux isomères ;

Ces isomères ont un pouvoir rotatoire égal et opposé ;

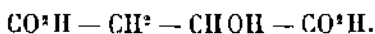
Leurs cristaux sont, en général, énantiomorphes.

2° Dès que deux des radicaux, combinés au carbone, deviennent égaux, un plan de symétrie naît, les deux isomères deviennent superposables et l'isomérisie disparaît, ainsi que l'activité optique.

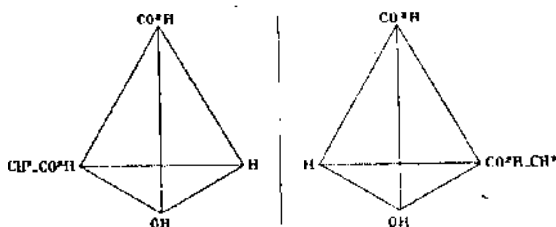
## VIII. — EXEMPLES.

Les exemples abondent. Donnons-en quelques-uns.

Nous n'avons pour les deux acides maliques actifs que la formule

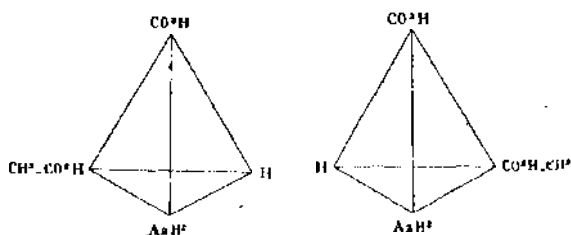


Nos schémas donnent

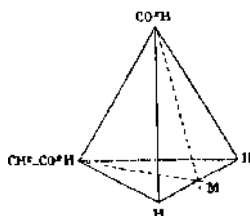


Ces deux isomères ont bien des pouvoirs rotatoires égaux et de sens contraires.

On connaît aussi deux acides aspartiques,



mais un seul acide succinique, d'ailleurs inactif :



*Remarque.* — Il existe bien un troisième acide malique, qui est de plus inactif; mais ce n'est pas un isomère des deux précédents. En effet, il en est la combinaison à parties égales, et ne peut être considéré comme un corps spécial, puisque sa formule est double. Il est inactif par compensation; on a pu d'ailleurs le dédoubler en ses deux isomères actifs, et en faire la synthèse en combinant ces deux isomères. Il faut se garder de confondre cet acide avec les *inactifs non dédoublables*, que nous étudierons dans le Chapitre suivant.

#### IX. — POSITIONS RELATIVES DANS LES STÉRÉOISOMÈRES.

On entend par *stéréoisomères* les isomères qui ne s'interprètent que par des différences de structure dans l'espace.

La question des *positions relatives* des radicaux dans les stéréoisomères est celle-ci : Étant données les formules stéréochimiques des deux isomères CXYZV, à laquelle correspond le corps droit, à laquelle le corps gauche?

Dans le cas des corps à un seul carbone asymétrique, la question est encore irrésolue. Nous savons, connaissant la formule de l'un des deux acides maliques, en déduire la formule de l'autre, mais nous ne pouvons dire à laquelle des deux correspond le corps droit ou le corps gauche.

Nous verrons plus loin que le problème est beaucoup mieux déterminé pour les composés à deux carbones asymétriques, et tout à fait déterminé pour les composés à trois, quatre carbones asymétriques, les composés éthyléniques et cycliques.

## CHAPITRE II.

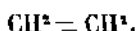
LA LIAISON SIMPLE DU CARBONE.  
  
— — — — —

**Définition.** — On dit qu'une molécule contient deux carbones *simplement liés*, lorsque ces deux carbones n'échangent entre eux qu'une valence.

Par exemple, le diméthyle



Nous aurions une *liaison double*, dans le cas de deux valences échangées, comme dans l'éthylène :



Nous aurions une *liaison triple*, dans le cas de l'acétylène

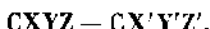


Nous étudierons surtout parmi les corps à liaison simple ceux qui contiennent 2, 3 et 4 carbones asymétriques.  
  
— — — — —

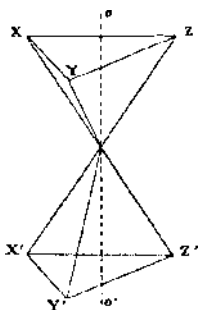
## CORPS A DEUX CARBONES ASYMÉTRIQUES SIMPLEMENT LIÉS.

## I. — SCHÉMA REPRÉSENTATIF.

La formule générale des corps à deux carbones simplement liés est



Le schéma représentant cet ensemble devra se composer de deux tétraèdres se touchant en un ou plusieurs points de manière à garder trois sommets libres chacun. On obtient alors la figure suivante :



## II. — LIAISON MOBILE.

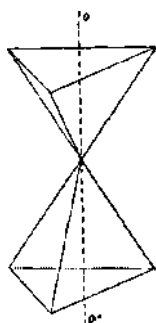
La liaison simple de deux carbones a de plus un caractère particulier : c'est une liaison *mobile*.

Chaque carbone central peut, avec le groupe d'atomes qui l'accompagne, pivoter autour de son point d'attache avec le carbone voisin; en d'autres termes, les deux tétraèdres sont

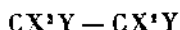
M.

2

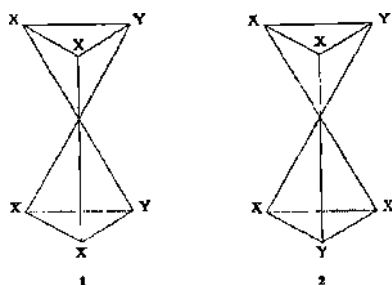
mobiles autour de leur axe de figure  $oo'$ .



Cette hypothèse est importante pour limiter un nombre trop grand d'isoméries que l'on pourrait prévoir. En effet, si la molécule était complètement rigide, un corps tel que



pourrait avoir deux isomères,



suivant que les radicaux Y sont en positions opposées (1) ou croisées (2). Le chlorure d'éthylène  $CH^2Cl - CH^2Cl$  devrait alors exister sous deux formes isomériques, ce qui n'est pas; et en général il n'y a jamais qu'un dérivé de formule





Ceci s'explique immédiatement avec l'hypothèse de la liaison mobile.

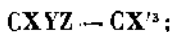
De même, le diméthyle  $\text{CH}_3-\text{CH}_3$ , et en général tout corps  $\text{CX}_3-\text{CX}_3$ , fournirait au moins trois isomères par double substitution, si la molécule était rigide. Or, il n'en existe que deux, et cela parce qu'il y a une liaison mobile entre les deux méthyles.

Cette hypothèse, qui réduit le nombre des isomères prévus à ce qu'il est réellement, a été appelée *hypothèse restrictive*; c'est en quelque sorte une conséquence forcée des données de l'expérience.

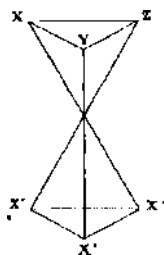
Il est certain alors que la dissymétrie ne peut résulter que de la structure asymétrique de l'un ou des deux carbones centraux; et elle existera forcément, si l'un ou ces deux carbones sont asymétriques.

### III. — PRÉVISION D'ISOMÉRIE.

1° *Un seul carbone est asymétrique.* — Soit la molécule à un seul carbone asymétrique

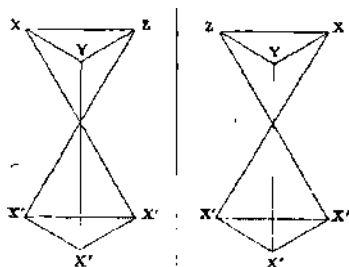


son schéma est



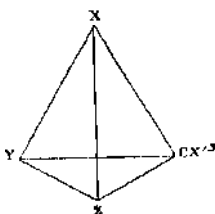
Nous voyons qu'en permutant les positions de deux des radicaux, Y et Z par exemple, nous obtenons deux isomères, et deux seulement, dissymétriques chacun en particulier, mais symétriques l'un de l'autre par rapport à un plan *parallèle à leur axe de figure*, c'est-à-dire à la droite qui joint les centres

de gravité des deux tétraèdres.



Il ne peut exister plus de deux isomères. En effet, si nous permutons encore deux radicaux quelconques dans la seconde formule, nous retombons sur la première figure.

On peut d'ailleurs ramener ce cas au cas d'un corps à un seul carbone : il est inutile en effet de représenter explicitement le groupe  $CX^3$ , symétrique, qui ne peut jamais par conséquent modifier la dissymétrie de la molécule. Celle-ci est alors

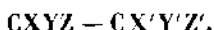


et nous savons qu'un corps pareil peut exister sous deux formes isomériques et deux seulement.

Nous voyons de plus immédiatement que ces isomères seront à pouvoirs rotatoires égaux et opposés et à formes cristallines énantiomorphes.

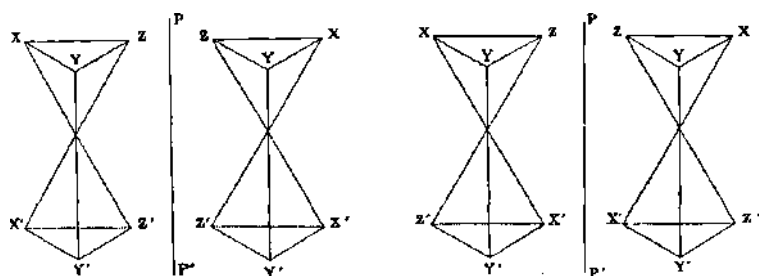
Le problème des positions relatives dans les stéréoisomères est aussi encore indéterminé.

2<sup>o</sup> Les deux carbones sont asymétriques. — La molécule a pour formule



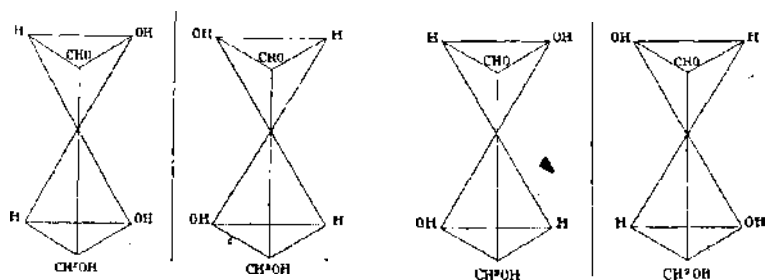
Chacun des deux tétraèdres qui la constituent pouvant

affecter deux dispositions différentes, nous aurons en les combinant quatre isomères, dont les schémas sont très aisés à obtenir :



Nous remarquons de plus que ces isomères, chacun dissymétrique, se groupent par deux, symétriques l'un de l'autre. Ils auront donc deux à deux des pouvoirs rotatoires égaux et opposés, et des cristaux énantiomorphes.

Comme exemples, citons les tétroses de Fischer, dont les acides correspondants sont les acides tartriques :



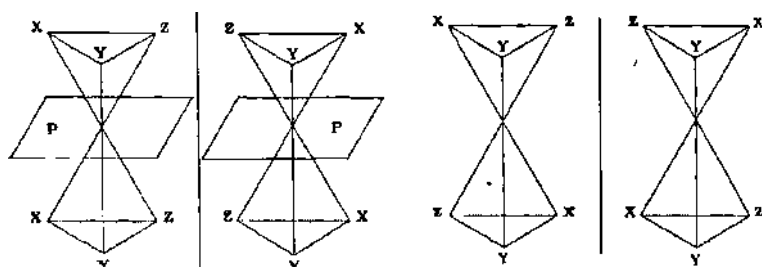
#### IV. — CAS PARTICULIER. ABAISSMENT DU NOMBRE DES ISOMÈRES.

Nous avons vu au Chapitre I, que, d'une manière générale, deux figures géométriques, symétriques l'une de l'autre, mais non superposables, le deviennent dès qu'un plan de symétrie naît dans chacune d'elles, et ne forment plus alors qu'une figure unique. Nous allons retrouver ici un nouvel exemple de ce fait.

En effet, un cas particulier très intéressant, amenant une simplification qui réduit le nombre des isomères de quatre à trois, se présente lorsque les groupes attachés aux carbones centraux sont les mêmes pour chacun deux, c'est-à-dire dans les corps de formule

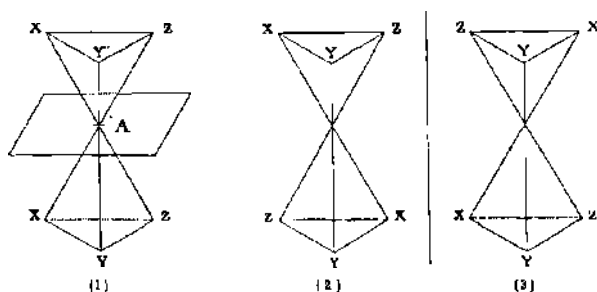


Nos schémas deviennent



Les deux premiers admettent un plan P de symétrie et deviennent identiques. Il n'y a plus qu'un corps et il est inactif. Les deux autres isomères sont actifs.

Dans ce cas, il y a donc trois isomères :



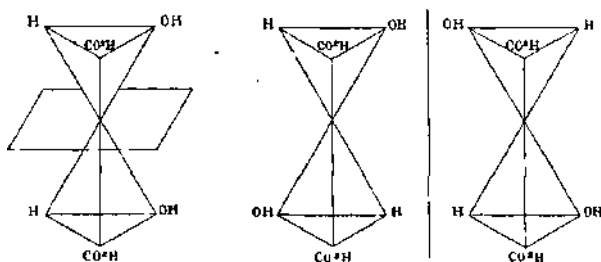
(2) et (3) sont actifs et symétriques l'un de l'autre, leurs pouvoirs rotatoires sont égaux opposés, et leurs cristaux énantiomorphes.

Dans (1), par suite de la répétition des parties dissymétriques, il s'est formé un plan de symétrie dans la molécule. Ce plan passe en A et est perpendiculaire en ce point à la droite qui joint les centres de gravité des deux tétraèdres.

Ce composé sera donc forcément inactif. Il est défini et indédoublable : c'est un *type inactif indédoublable*.

*Remarque.* — Nous sommes précisément dans le second cas d'exception au principe fondamental, et nous voyons, en effet, que les corps prévus par la nouvelle théorie sont ou actifs ou inactifs, comme nous l'avions prévu à ce moment.

*Exemples.* — Un exemple bien connu nous est fourni par l'acide tartrique, qui dérive de la tétrose de Fischer, par oxydation, en remplaçant les groupes  $\text{CH}^2\text{OH}$  et  $\text{CHO}$  par  $\text{CO}^2\text{H}$ . La théorie nous indique les trois isomères suivants :



Nous allons montrer qu'ils correspondent exactement à la réalité. On connaît quatre acides tartriques :

- Un acide racémique;
- Un acide gauche;
- Un acide droit;
- Un acide inactif indédoublable.

L'acide racémique doit tout de suite être éliminé, car il a une formule double, étant un inactif par compensation et dédoublable.

L'acide gauche et l'acide droit sont bien indiqués par le deuxième et le troisième schémas, qui sont dissymétriques, et en sens inverses l'un de l'autre.

L'acide inactif est bien indiqué par le premier schéma, qui admet un plan de symétrie.

Nous voyons quels renseignements précis nous donne la Stéréochimie.

## V. — POSITIONS RELATIVES DANS LES STÉRÉOISOMÈRES.

Les raisonnements qui précèdent nous donnent, outre les propriétés physiques des isomères, la solution approchée du problème des positions relatives; nous avons, en effet, déterminé exactement la formule du type inactif.

Pour les deux autres schémas, on convient de prendre arbitrairement, le (2) pour l'acide gauche, et le (3) pour l'acide droit.

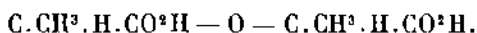
Nous pouvons citer un autre exemple, l'érythrite,



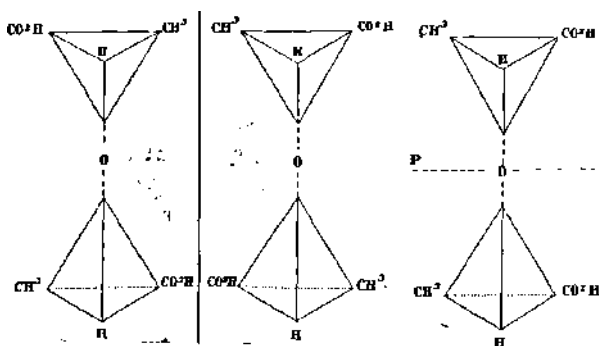
qui a une structure entièrement analogue à celle de l'acide tartrique, et dont la synthèse a été réalisée, pour la première fois, par M. Griner, au laboratoire de M. Friedel.

Etc. . . .

*Remarque.* — Il n'est même pas nécessaire, pour pouvoir appliquer le principe fondamental, que les deux tétraèdres asymétriques soient unis directement. Ainsi il est prouvé que l'on doit attribuer à l'acide difactique la constitution



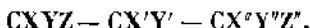
On trouvera alors pour cet acide trois isomères, l'un inactif indédoublable, deux autres inverses optiques, comme suit :



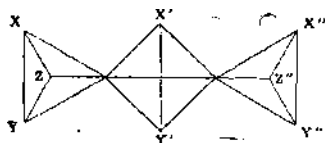
## CORPS A TROIS CARBONES ASYMÉTRIQUES SIMPLEMENT LIÉS.

## I. — SCHÉMA REPRÉSENTATIF.

La formule générale d'une molécule à trois carbones simplement liés est



La représentation graphique se fait aussi aisément que dans le cas de deux carbones. Nous avons trois tétraèdres; les deux extrêmes ont trois sommets de libres, celui du milieu deux seulement :

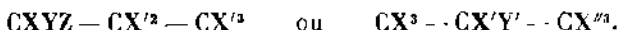


Les liaisons sont toujours mobiles et pour qu'il y ait dissymétrie, il faut qu'il y ait un, deux ou trois carbones asymétriques.

Nous allons examiner ces trois cas d'asymétrie. Les deux premiers se ramenant à l'isomérisie des corps à un seul carbone et à deux carbones simplement liés, nous énoncerons les résultats sans donner toujours d'exemples. Nous ne développerons complètement que le troisième cas, avec des exemples et tous les cas particuliers qu'il comporte.

## II. — PRÉVISION D'ISOMÉRIE.

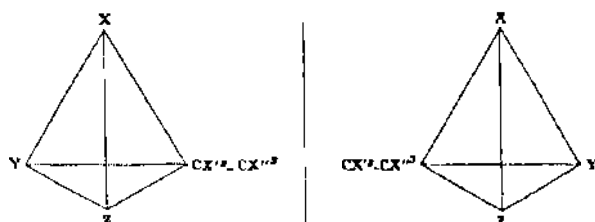
1° UN SEUL CARBONE EST ASYMÉTRIQUE. — Suivant que le carbone asymétrique est l'un des deux carbones extrêmes, ou le carbone médian, nous avons la première ou la seconde des formules générales suivantes :



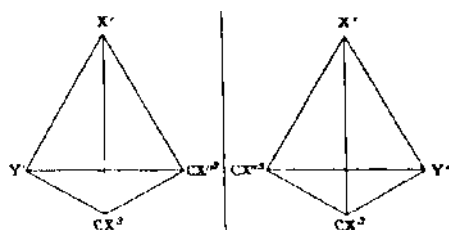
Dans les deux cas, il suffit d'explicitier seulement le car-

bone asymétrique, et l'on trouve, d'après le Chapitre I, deux isomères.

Pour la première formule, on a

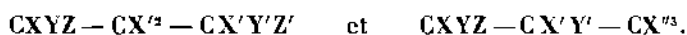


Pour la seconde formule, on a :

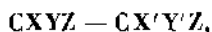


Ces isomères sont deux à deux à pouvoirs rotatoires égaux et opposés, et à formes cristallines énantiomorphes.

2° DEUX CARBONES SONT ASYMÉTRIQUES. — Nous avons encore deux formules générales à examiner suivant que les carbones asymétriques sont les deux carbones extrêmes, ou un carbone extrême et un carbone médian.



*Première formule.* — Pour trouver le nombre d'isomères correspondant à cette formule, il suffit de remarquer qu'elle est identique à la formule

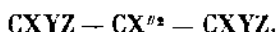


vue plus haut, avec cette différence que les deux tétraèdres  $CXYZ$ ,  $CX'Y'Z'$ , au lieu d'être en contact direct, sont réunis par l'intermédiaire du noyau symétrique  $CX''$ , ce qui ne change en rien la dissymétrie totale de la molécule. Nous obtiendrons alors immédiatement les quatre isomères.

Nous aurons même un cas particulier analogue au cas des



acides tartriques, lorsque les deux groupes unis aux carbones extrêmes seront identiques :

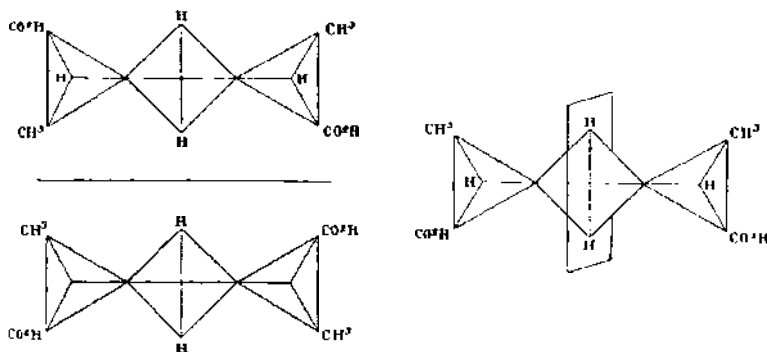


Nous aurons dans ce cas trois isomères : deux actifs en sens contraires et énantiomorphes ; le troisième, inactif non dédoublable.

On connaît des exemples de pareils corps : ainsi les acides diméthylglutariques. Leur schéma plan est

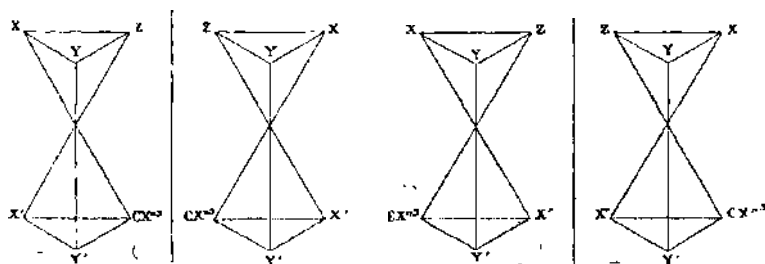


Notre théorie nous donne :



c'est-à-dire deux actifs et un inactif, ce qui est exact.

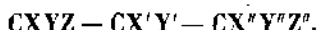
*Deuxième formule.* — Pour la seconde formule, il n'y a qu'à expliciter seulement les deux carbones asymétriques, et à appliquer les résultats trouvés précédemment. On a



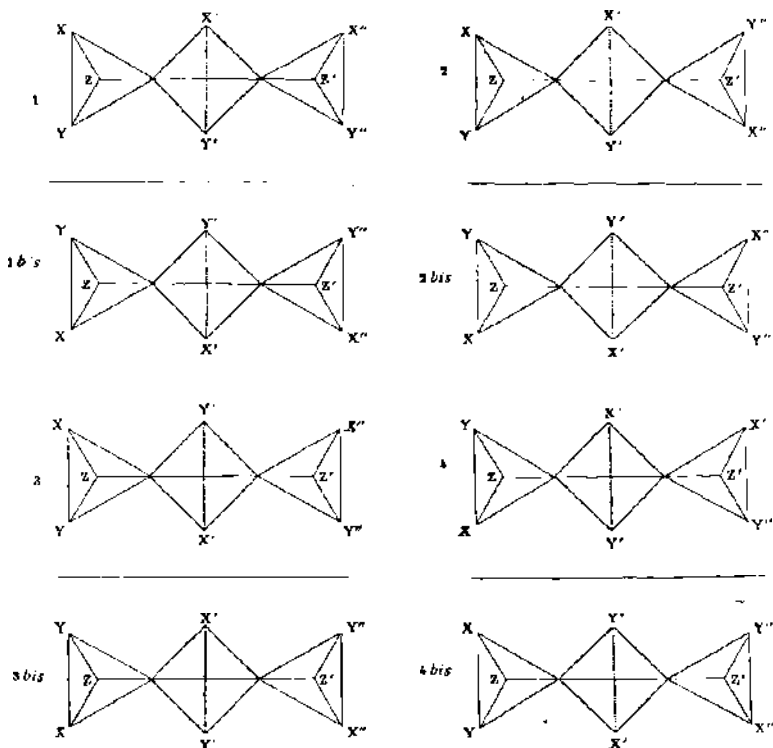
Ces isomères ont, deux par deux, des pouvoirs rotatoires égaux et opposés, et des cristaux énantiomorphes (1).

Passons enfin au cas général.

3° LES TROIS ATOMES DE CARBONE SONT ASYMÉTRIQUES. — Dans le cas de trois atomes de carbone asymétrique, la formule générale est



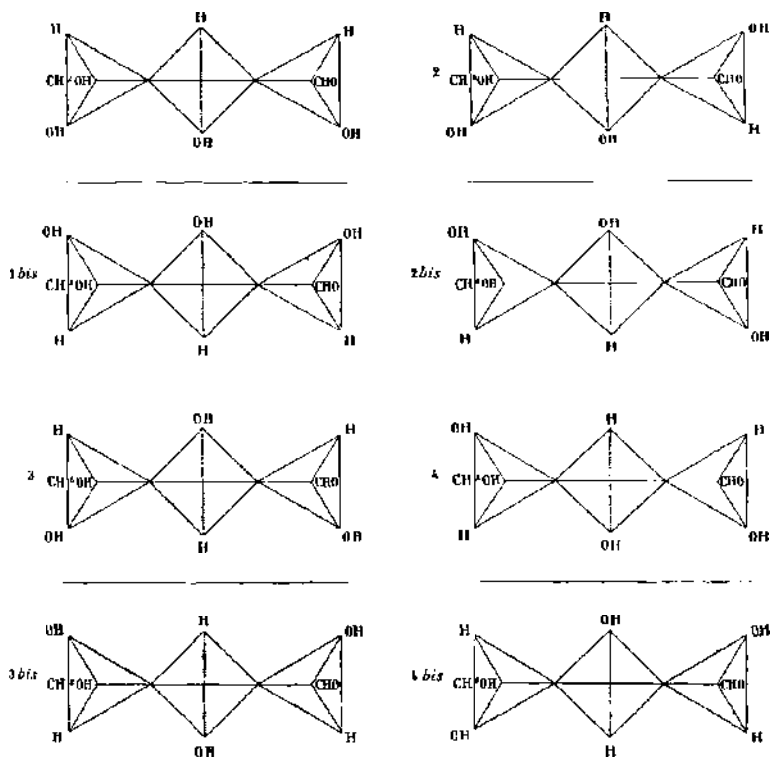
Les schémas nous montrent alors l'existence de 8 isomères :



(1) La formule  $CXYZ - CX'Y' - CX''Y''Z''$  étant générale, l'étude de ces deux cas simples était une conséquence de sa discussion, mais pour un premier Chapitre nous avons préféré suivre la marche inverse, en allant du particulier au général.

Nous voyons que ces isomères se groupent toujours par paires, chacun dissymétrique, mais les deux corps d'une paire symétriques l'un de l'autre. Ils sont donc à pouvoirs rotatoires égaux et opposés, et à formes cristallines énantiomorphes.

Comme exemples citons les pentoses de Fischer. Les schémas sont :



1 bis est bien connu, c'est le ribose.

2 bis aussi, c'est l'arabinose.

3 aussi, c'est le xylose.

4 aussi. Ces derniers temps M. Fischer est arrivé à trouver tous les inverses optiques de ces quatre pentoses, et à donner

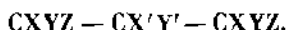
ainsi une vérification très belle de la théorie du carbone asymétrique.

Nous allons voir de plus, un peu plus loin, que la théorie indique quatre acides correspondant à ces pentoses, deux actifs, deux inactifs. Ils ont aussi été trouvés.

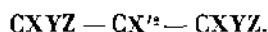
### III. — CAS PARTICULIERS.

Comme pour les corps à deux carbones simplement liés, nous rencontrons ici des cas particuliers amenant une simplification. Ce phénomène se produit par suite de la naissance dans la molécule de plans de symétrie, lorsque les groupes unis aux carbones extrêmes sont identiques, et encore plus si les deux radicaux unis au carbone médian sont aussi égaux entre eux.

Nous avons donc ici deux groupes de corps à examiner. Les composés du premier ont pour formule générale

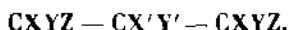


et les composés du second



Ceux-ci ont été vus au commencement de ce Chapitre (acides diméthylglutariques) : nous n'avons donc plus à y revenir.

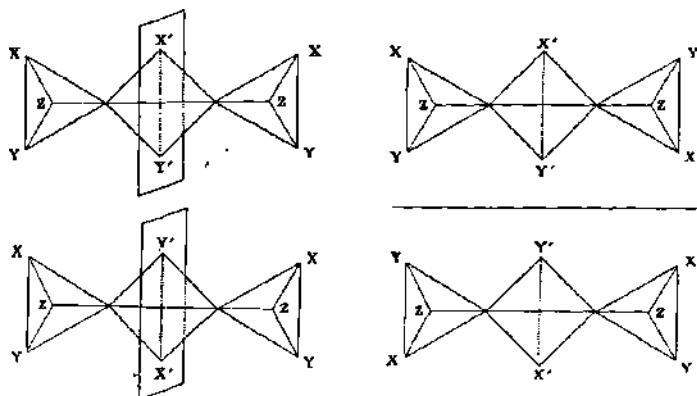
*Premier groupe.* — Soient les corps de formule



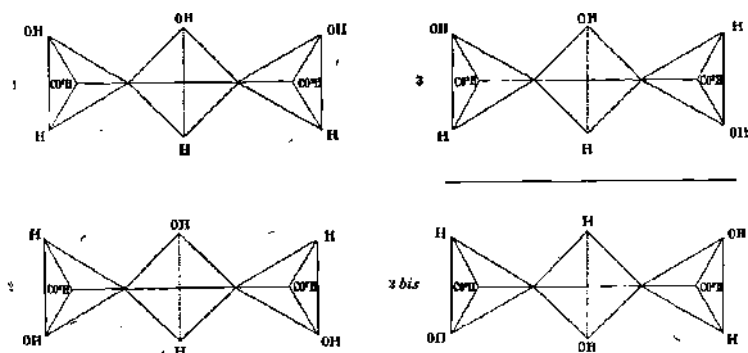
Le nombre des isomères qui était 8 va descendre à 4, par suite de la formation de deux composés inactifs non dédoublables.

Si l'on fait dans les schémas  $CXYZ - CX'Y' - CX''Y''Z''$ ,  $X = X''$ ,  $Y = Y''$ ,  $Z = Z''$ , les schémas 1 et 1 *bis*, 3 et 3 *bis* admettent un plan de symétrie et deviennent superposables; les schémas 4 et 4 *bis* deviennent identiques à 2 et 2 *bis*.

On a alors :



Comme exemple de ces corps nous avons les quatre acides trioxylglutariques, correspondant aux huit pentoses précédentes; ils sont dus à M. Fischer et achèvent d'une manière remarquable la vérification du principe fondamental :



1 est l'acide de la ribose, inactif;

2 l'acide inactif de la xylose;

3 et 3 bis, l'acide actif de l'arabinose et son inverse optique.

Il y aurait encore d'autres exemples, mais ils sont analogues aux précédents, et d'ailleurs nous avons donné les plus remarquables.

IV. — TRANSFORMATION D'UN ISOMÈRE STÉRÉOCHIMIQUE  
EN UN AUTRE.

Pasteur a montré le premier que la chaleur transforme l'un quelconque des tartrates actifs de cinchonine en un mélange de tartrates, inactifs par nature, et par compensation.

La question a été reprise par Fischer, et M. Simon dans son exposé des travaux de ce chimiste (1), énonce ainsi le principe unique et général du phénomène :

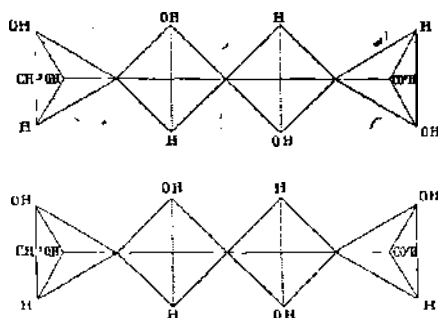
*Deux acides stéréoisomères sont transformables l'un dans l'autre, sous l'action de la chaleur, d'une manière réversible et par conséquent limitée, lorsque leurs formules ne diffèrent que par la disposition des radicaux monovalents autour du carbone asymétrique le plus voisin du groupement fonctionnel acide.*

Cette mobilité autour du dernier carbone asymétrique est curieuse. Prenons un exemple.

L'arabinose



sous l'influence de l'acide cyanhydrique, donne naissance aux acides *l* mannonique et *l* gluconique :



D'après le mode de production, on est bien certain que ces

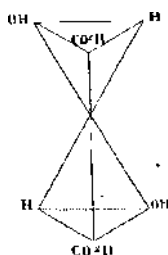
(1) *Moniteur scientifique*, t. VII, livraisons 614-615.

deux acides ne peuvent différer que par la disposition des radicaux autour du dernier atome de carbone asymétrique.

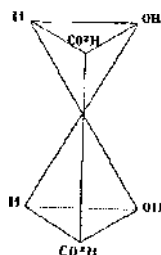
Or Fischer a établi que ces deux acides sont transformables l'un en l'autre lorsqu'on les chauffe vers  $140^{\circ}$  en présence d'une base organique, la quinoléine ou la pyridine.

On ne peut d'ailleurs pas s'expliquer autrement l'expérience primitive de Pasteur :

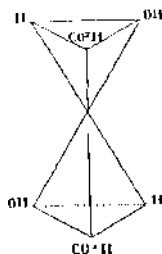
L'acide tartrique droit :



donne, par modification de la disposition des radicaux autour d'un seul atome de carbone asymétrique, l'acide inactif :



et par modification plus complète autour des deux atomes de carbone asymétrique, l'acide tartrique gauche



Ce principe est d'une certaine utilité pour la détermination des positions relatives.

#### V. — POSITIONS RELATIVES DANS LES STÉRÉOISOMÈRES.

Pour les pentoses, nous ne pourrions déterminer ce problème et en obtenir la solution qu'après avoir étudié les corps à quatre carbones asymétriques. Nous renvoyons donc le lecteur à la fin de la dernière Partie de ce Chapitre.

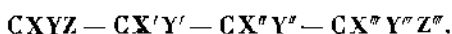
---



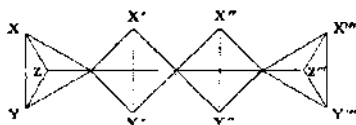
## CORPS A QUATRE CARBONES ASYMÉTRIQUES SIMPLEMENT LIÉS.

## I. — SCHÉMA REPRÉSENTATIF.

La formule générale des corps à quatre carbones simplement liés est



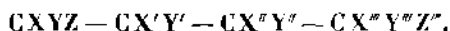
Le schéma représentatif doit consister en quatre tétraèdres : les deux tétraèdres extrêmes ont trois sommets de libres ; les deux tétraèdres du milieu, deux ; on obtient alors très aisément la figure suivante :



Les liaisons sont toujours mobiles, et pour qu'il y ait dissymétrie il faut qu'il y ait un, deux, trois ou quatre carbones asymétriques.

S'il y a un, deux ou trois carbones asymétriques, la formule peut se ramener à celle d'un corps à un carbone, à deux ou à trois, c'est-à-dire être ramenée à un cas précédemment étudié. Il y aura donc deux, quatre, huit isomères, avec des cas particuliers réduisant le nombre des isomères à un, trois ou quatre.

Nous ne nous occuperons donc pas de ces corps et aborderons de suite l'étude des corps à quatre carbones tous asymétriques



## II. — PRÉVISION D'ISOMÉRIE.

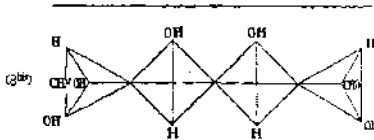
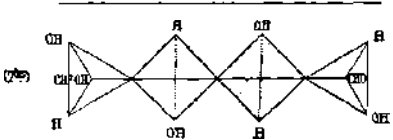
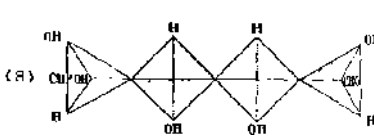
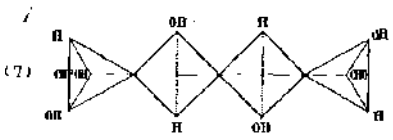
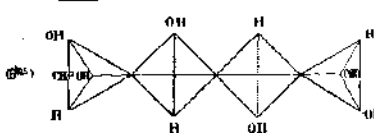
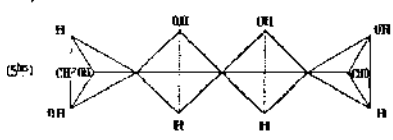
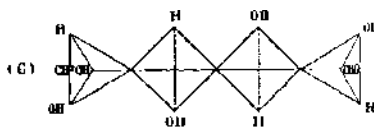
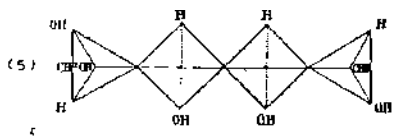
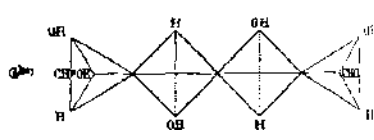
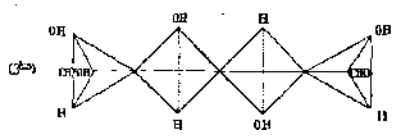
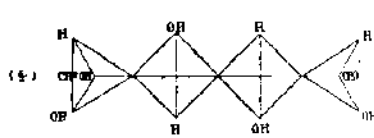
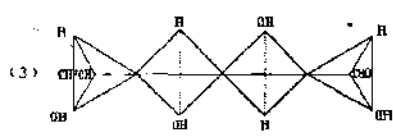
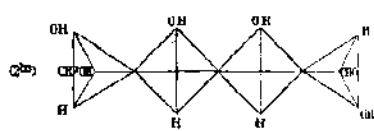
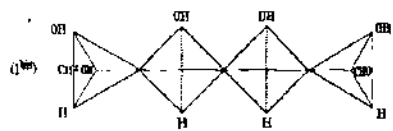
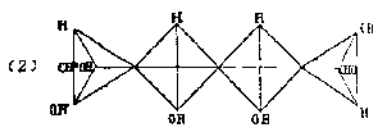
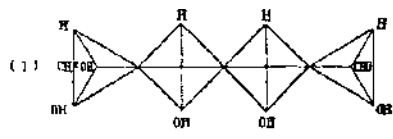
Les schémas prévoient l'existence de seize isomères, dessinés sur la page ci-contre.



Nous voyons que ces isomères se groupent par huit paires ayant deux à deux un pouvoir rotatoire égal et opposé.

Comme exemple nous citerons seize hexoses dont dix ont déjà été obtenues par Fischer :

TABLEAU I.



- 1, 1 *bis*, 2, 2 *bis* restent à découvrir.  
 3, 3 *bis* représentent la *d*-glucose et la *l*-glucose.  
 4, 4 *bis* représentent la *l*-gulose et la *d*-gulose.  
 5, 5 *bis* représentent la talose- $\beta$ , et la talose- $\alpha$ .  
 6, 6 *bis* représentent la *d*-mannose et la *l*-mannose.  
 7, 7 *bis* sont encore inconnus.  
 8, 8 *bis* représentent la galactose- $\beta$  et la galactose- $\alpha$ .

Si quatre hexoses restent à découvrir, nous allons voir qu'en revanche les dix acides correspondant à ces seize hexoses ont tous été trouvés, comme la théorie le prévoyait.

### III. — CAS PARTICULIERS.

Le nombre des isomères s'abaisse de seize à dix, si les groupes unis aux carbones extrêmes deviennent égaux entre eux, ainsi que les groupes unis aux carbones médians, c'est-à-dire dans les corps de formule



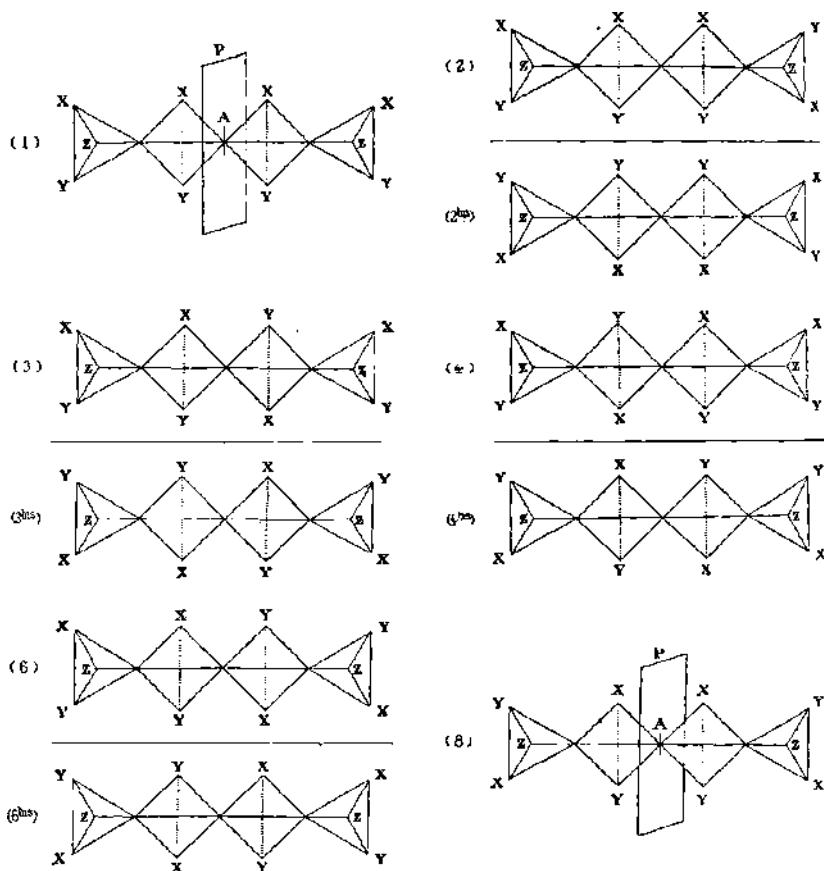
Pour le voir, il suffit de faire dans nos premiers schémas

$$\text{X} = \text{X}'' , \quad \text{Y} = \text{Y}'' , \quad \text{Z} = \text{Z}'' , \quad \text{X}' = \text{X}'' , \quad \text{Y}' = \text{Y}'' ;$$

on voit alors que :

1 et 1 <i>bis</i> donnent un type inactif.....	1
2 et 2 <i>bis</i> donnent deux isomères actifs.....	2
3 et 3 <i>bis</i> donnent deux isomères actifs.....	2
4 et 4 <i>bis</i> donnent deux isomères actifs.....	2
5 et 5 <i>bis</i> sont identiques à 2 et 2 <i>bis</i> .....	0
6 et 6 <i>bis</i> donnent deux isomères actifs.....	2
7 et 7 <i>bis</i> sont identiques à 4 et 4 <i>bis</i> .....	0
8 et 8 <i>bis</i> donnent un type inactif.....	1
	10

Les schémas deviennent alors :



Comme exemple nous citerons les dix acides correspondant aux seize hexoses vues précédemment, qui sont tous connus :

Acide allomucique inactif.

Acide talomucique- $\alpha$  et talomucique- $\beta$ .

Acide *d*-saccharique et *l*-saccharique.

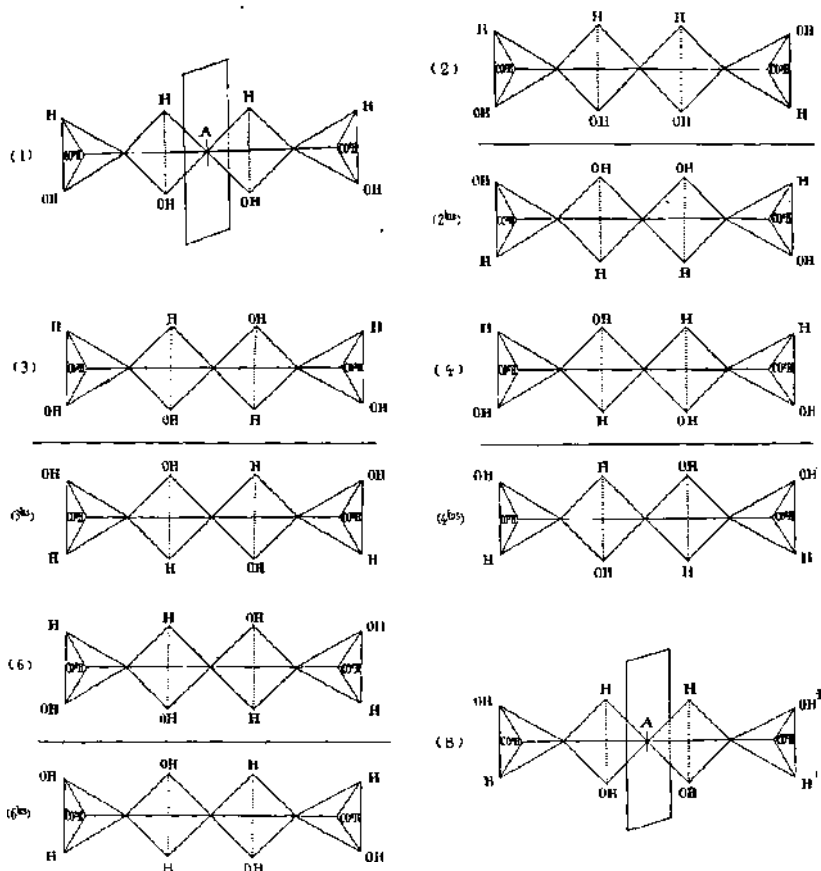
Acide *l*-isosaccharique et *d*-isosaccharique.

Acide *d*-mannosaccharique et *l*-mannosaccharique.

Acide mucique inactif.

Leurs schémas respectifs sont :

TABLEAU II.



L'existence de ces acides assure celles des hexoses inconnues, confirmant ainsi ce qu'avait prévu notre théorie.

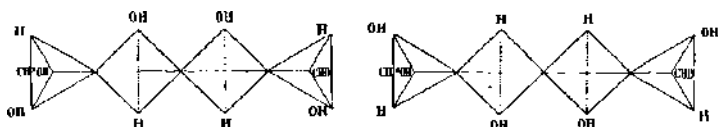
#### IV. — FORMATION DES ACIDES DÉRIVÉS.

Ces schémas nous indiquent, de plus, des rapports importants entre les hexoses et leurs dérivés acides, que M. Simon a fort bien mis en lumière (\*).

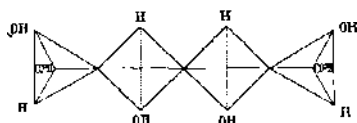
(\*) *Moniteur scientifique*, t. VII, livraisons 614-615.

Il y a trois manières dont ces acides se produisent :

1° Considérons les deux galactoses  $\alpha$  et  $\beta$ . Leurs schémas sont :



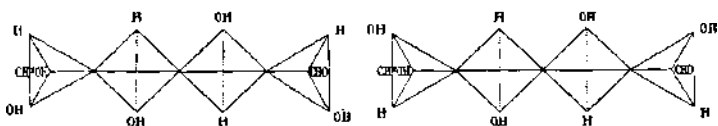
Oxydons-les, ils donnent naissance à deux schémas qui sont identiques, par conséquent à un seul acide



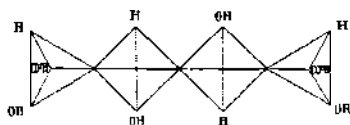
Cet acide est inactif : c'est l'acide mucique.

Les deux hexoses choisis étaient inverses optiques. Leur produit commun d'oxydation est inactif indécomposable.

2° Considérons deux hexoses qui ne sont pas inverses optiques, la *d*-glucose et la *d*-gulose :

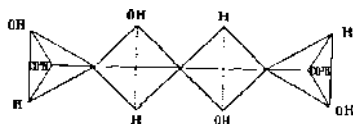


Si nous les oxydons, les deux édifices obtenus seront superposables. D'où production d'un acide unique :



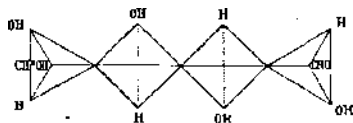
Il est d'ailleurs actif. C'est en effet l'acide *d*-saccharique.

3° Considérons enfin un autre acide, l'acide *l*-mannosaccharique





Il provient de l'oxydation de la *l*-mannose, et de cette hexose uniquement :



En résumé, parmi les acides bibasiques provenant des hexoses :

- 1° Il en est d'inactifs indédoublables, issus de deux hexoses inverses optiques ;
- 2° D'actifs issus de deux hexoses actives, mais non inverses ;
- 3° Il en est d'actifs provenant d'une seule hexose.

Nous pouvons maintenant opérer d'une manière inverse, et réduire les acides bibasiques.

1° La réduction d'un acide inactif devra fournir les deux hexoses actives inverses qui y correspondent et en quantités égales, puisque la molécule de cet acide est symétrique. Ainsi, l'acide mucique a pu fournir les deux galactoses.

2° La molécule d'un acide actif n'étant plus symétrique, la réduction pourra amener la production, en quantités inégales, des deux hexoses qui le fourniraient par oxydation ; il pourra même se faire qu'on ne puisse isoler qu'une des hexoses.

La réduction de l'acide *d*-saccharique a ainsi permis à Fischer de découvrir la *d*-gulose ; mais il n'a pas isolé en même temps de glucose, qui cependant, donne aussi par oxydation de l'acide *d*-saccharique.

3° Enfin, lorsqu'un acide actif correspond à une seule aldose, la réduction ne peut donner naissance qu'à cette aldose, ou, si la réduction est incomplète, à l'acide monobasique intermédiaire.

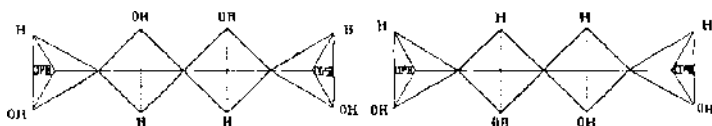
Ces remarques sont utiles dans la détermination des positions relatives dans les stéréoisomères.

#### V. — TRANSFORMATION D'UN ISOMÈRE STÉRÉOCHIMIQUE EN UN AUTRE.

Un dernier genre de réactions utile aussi à considérer, ce sont les transformations des isomères.

Le principe que nous avons énoncé plus haut est : Deux acides stéréoisomères sont transformables l'un dans l'autre, sous l'action de la chaleur, lorsque leurs formules ne diffèrent que par la disposition des radicaux monovalents autour du carbone asymétrique le plus voisin du groupement fonctionnel acide.

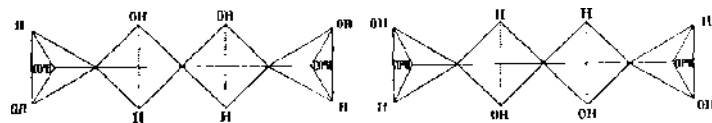
Parmi les acides hexoniques bibasiques, nos schémas en indiquent deux d'inactifs indédoublables. Ces acides sont les acides mucique et allomucique :



Ces formules diffèrent l'une de l'autre par la disposition des radicaux autour des *deux* carbones asymétriques extrêmes.

Or, l'expérience a prouvé que l'un ou l'autre de ces acides soumis, en présence de la pyridine, et en vase clos, à l'action d'une température de  $140^{\circ}$ , donne finalement un mélange des deux.

Mais, en outre, on conçoit *a priori* l'existence d'acides dont les formules seraient, en quelque sorte, intermédiaires entre celles des acides mucique et allomucique :



Or ces acides, on les connaît actuellement : ce sont les acides talomucique  $\alpha$  et  $\beta$ , et Fischer a vérifié qu'en effet, en chauffant l'un de ces acides, il se transformait partiellement en acide mucique.

Ces résultats sont fort remarquables.

#### VI. — POSITIONS RELATIVES DANS LES STÉREISOIMÈRES.

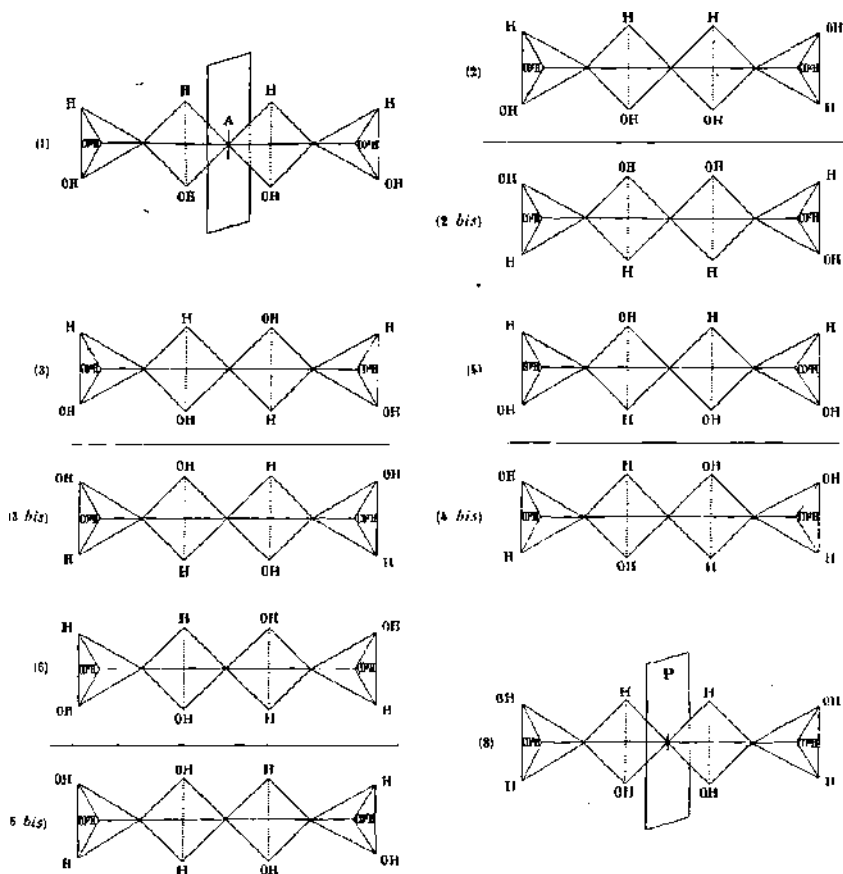
M. Simon indique encore comment M. Fischer est arrivé à déterminer les formules des principaux sucres.

Aux faits d'expérience énoncés plus haut, il suffit d'ajouter les suivants pour être en mesure de fixer les formules de la plupart des matières sucrées.

1° Les acides *L*-mannosaccharique et *L*-saccharique s'obtiennent expérimentalement sous l'influence de l'acide cyanhydrique sur l'arabinose, et saponification ultérieure des nitriles formés.

Les acides de la série *d* présentent la même particularité.

TABLEAU II.



2° La *l*-glucose dérive de l'arabinose dont l'acide trioxyglutarique d'oxydation est actif.

La *l*-gulose dérive de la même manière de la xylose, dont, au contraire, l'acide trioxyglutarique est inactif.

Nous allons donner deux groupes d'exemples de la détermination des formules.

1° La détermination de la formule de l'acide *d*-saccharique.

2° La détermination des formules des glucoses et guloses, arabinose et xylose.

On obtiendrait d'une manière analogue les formules des acides mucique, allomucique, ce que nous ne développerons pas.

**Formule de l'acide *d*-saccharique.** — Les acides bibasiques sont au nombre de 10. Il y en a deux du type inactif indédoublable 1, 8. Les autres sont actifs et se groupent deux par deux (2, 2 *bis*), (3, 3 *bis*), (4, 4 *bis*), (6, 6 *bis*).

Les deux groupes (4, 4 *bis*), (6 et 6 *bis*) correspondent à des acides provenant d'une seule hexose.

L'acide *d*-saccharique étant actif et provenant de deux hexoses, il n'y a pour fixer sa formule qu'à décider entre le groupe (2, 2 *bis*) et le groupe (3, 3 *bis*).

Mais si l'on envisage dans ce <sup>premier (2, 2 bis)</sup> dernier groupe la disposition des radicaux autour des carbones asymétriques extrêmes, on constate que toutes les modifications qu'on pourra faire subir à cette disposition aboutiront aux formules du groupe (1, 8) des acides inactifs.

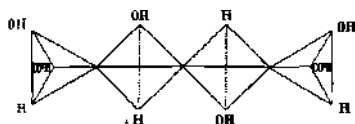
Cette remarque est incompatible avec le fait expérimental que l'acide *d*-saccharique ne diffère que par la disposition des radicaux autour d'un carbone extrême de l'acide mannosaccharique *actif*.

Il ne reste donc que les formules 3 et 3 *bis* pour représenter les acides sacchariques.

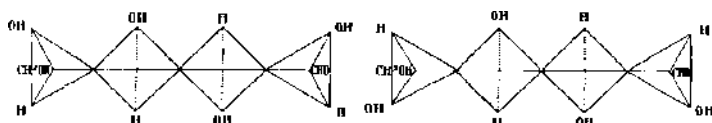
Nous choisirons arbitrairement la formule 3 pour représenter l'acide *d*, et la formule 3 *bis* appartiendra à l'acide *l*.

**Formules des glucoses, guloses, arabinose, xylose.** — Si

la formule 3 bis du Tableau II



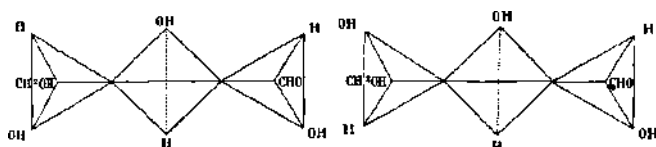
représente l'acide *l*-saccharique, les formules 3 bis et 4 du Tableau I



représenteront les hexoses qui le fournissent par oxydation, c'est-à-dire la *l*-glucose, et la *l*-gulose.

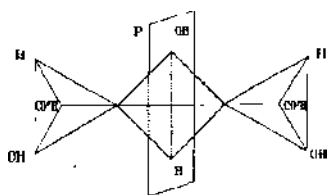
Pour préciser quelle est celle des deux formules qui revient à chacun de ces sucres, il est nécessaire de recourir aux sucres en C<sup>5</sup> dont ils dérivent, c'est-à-dire à l'arabinose et à la xylose.

Les formules entre lesquelles nous pouvons hésiter pour ces deux pentoses sont évidemment



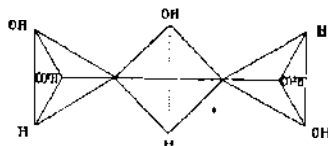
qui se déduisent bien simplement des précédentes.

La première de ces formules est celle d'une pentose dont le produit d'oxydation



serait inactif.

Le produit d'oxydation correspondant à la seconde de ces formules

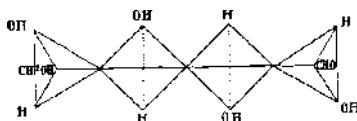


serait au contraire actif.

La première formule appartient donc à la xylose, et la deuxième à l'arabine.

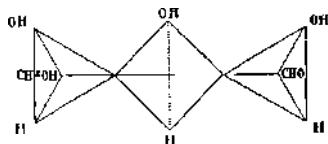
Comme alors, de la xylose, on peut faire dériver la *l*-gulose, la formule 4 correspond à la *l*-gulose et la formule 3 bis à la *l*-glucose.

La formule de la *l*-mannose qui dérive également de l'arabine est alors nécessairement



Et ainsi de suite pour les autres hexoses.

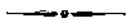
Quant à la dernière pentose, la ribose, sa formule ne pouvant différer, par le mode même de synthèse, de celle de l'arabine, que par la disposition des radicaux autour du dernier carbone asymétrique, sa formule est



La théorie nous permet donc de nous rendre compte de la constitution de tous ces corps d'une manière remarquablement complète.

*Remarque.* — La glucose droite et la glucose gauche ont été dénommées *d*-glucose et *l*-glucose. On a alors appliqué la lettre *d* et *l* aux hexoses isomères suivant leurs rapports avec la *d* ou la *l*-glucose.

Il ne faudrait pas croire que la lettre *d* ou *l* coïncidassent toujours avec le sens du pouvoir rotatoire. En général oui, mais la lévulose, par exemple, ou fructose, dont la formule se dérive et se détermine d'après celle de la *d*-glucose et de la *d*-mannose, et que l'on appellera *d*-fructose, est *lévogyre*. Il y a évidemment ici un petit défaut de notation, peu grave d'ailleurs et à l'égard duquel il suffit d'être averti.



## CHAPITRE III.

COMPOSÉS A CINQ, SIX, SEPT, . . . , DOUZE  
CARBONES ASYMÉTRIQUES.

I. Nous venons de donner ici, avec les hexoses



et les acides bibasiques hexoniques correspondants



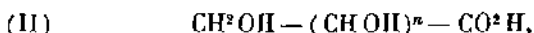
un exemple frappant de la concordance complète des phénomènes prédits par la théorie avec ceux trouvés expérimentalement.

L'œuvre de Fischer est considérable, car ce savant a, en outre, étudié les autres séries des dérivés des aldoses :

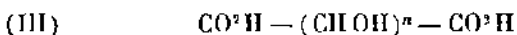
A toute aldose,



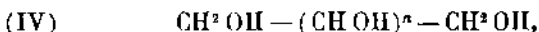
correspond une série d'acides aldoniques monobasiques,



une série d'acides aldoniques bibasiques,



une série d'alcools polyatomiques,



sans compter les composés aldéhydes-acides, acides-alcools ; aldéhydes doubles, aldéhydes-alcools.

Il est bien évident que, pour vérifier la théorie nouvelle, on peut étudier indifféremment, soit les séries I et III, soit II et IV. Nous avons exposé les résultats sur les premières



séries I et III. M. Fischer a tenu à étudier pareillement les deux autres, et est arrivé aussi à de beaux résultats.

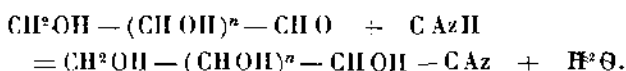
Mais, en outre, M. Fischer a découvert une méthode de synthèse *générale* fort remarquable, qu'il est impossible de passer sous silence.

Nous savons que l'étude des corps à  $n$  carbones asymétriques peut se déduire directement de l'étude des corps à  $n - 1$  carbones asymétriques, puis l'étude de ceux-ci de celle des composés à  $n - 2$  carbones,  $n - 3$ , ..., et ainsi de suite jusqu'aux composés à  $n$  carbones. En d'autres termes, connaissant les schémas d'un composé à  $n$  carbones asymétriques, on connaît de ce fait seul les schémas du composé à  $n + 1$  carbones asymétriques correspondant. Peut-on de même trouver un mode de synthèse général qui permette, étant donné un sucre à  $n$  carbones asymétriques, de trouver les sucres à  $n + 1$  carbones correspondants? La chose est possible, et voici comment :

Soit une aldose



Combinons-la avec l'acide cyanhydrique



Le nitrite obtenu,



ou



saponifié, donne un oxyacide



qui se transforme facilement en lactone et donne alors, par réduction sous l'influence de l'amalgame de sodium et de l'acide sulfurique, le sucre à  $n + 1$  carbones asymétriques



De plus, de la condensation d'un sucre à  $n$  carbones asymétriques, résultent en général les *deux* stéréoisomères à  $n + 1$  carbones correspondants. La méthode est donc parfaite, et

la réalisation des sucres à tel nombre de carbones asymétriques que l'on voudra est possible.

Nous allons en donner un exemple tout à fait intéressant en montrant, comment, parti de la *d*-glucose, Fischer est arrivé aux sucres à 6 et même 7 carbones asymétriques (1).

II. Kiliani obtint, en combinant la *d*-glucose à l'acide cyanhydrique, un composé



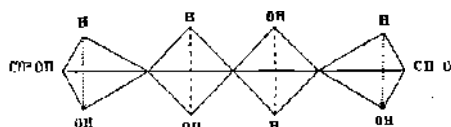
qu'il nomma *acide dextrose-carbonique*. A côté de celui-ci se place d'ailleurs, un stéréoisomère, qui peut être retiré de la solution mère à l'aide de la brucine. Ces produits furent nommés par Fischer *acides glucoheptoniques*, et désignés *acides  $\alpha$  et  $\beta$* . Leurs lactones donnent par réduction les  *$\alpha$ - et  $\beta$ -glucoheptoses*.

Le premier de ces deux composés est celui qui s'obtient le plus facilement; il fut choisi comme nouveau point de départ pour de nouvelles synthèses. Par l'action de l'acide cyanhydrique on obtint encore deux nouveaux composés stéréoisomères, les *acides  $\alpha$ - et  $\beta$ -glucooctoniques*. Avec eux l'on peut obtenir, toujours en suivant la même voie, les  *$\alpha$ - et  $\beta$ -glucooctoses*.

Enfin, à l'aide de l' *$\alpha$ -glucooctose*, on peut préparer deux *acides glucononiques*. Les derniers produits étudiés furent donc la *glucononose*, et son alcool nonovent, la *glucononite*.

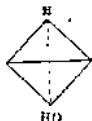
III. Schémas et positions relatives. — La constitution des nouvelles substances est une conséquence immédiate de leur synthèse.

Le glucose a pour constitution

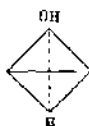


(1) E. FISCHER, *Ueber Kohlenstoffreichere Zuckerarten aus Glucose*. (*Liebigs Annalen*, B. 270, S. 64.)

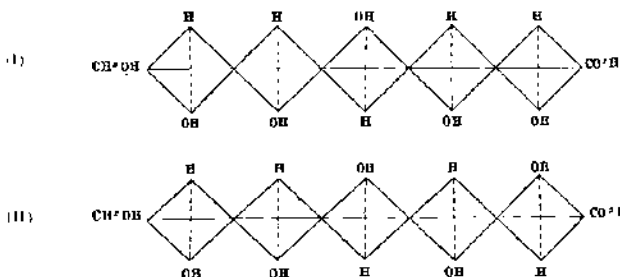
En ajoutant à ce schéma la molécule



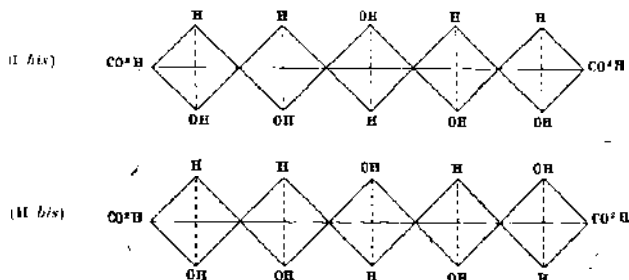
dans laquelle nous pourrons mettre les radicaux OH et H, comme cette première figure l'indique, ou comme dans la suivante,



nous obtiendrons les deux acides glucoheptoniques actifs



Du dernier acide dérivent les deux acides pentoxyprimé-  
niques



qui présentent les mêmes caractères d'isomérisie que les acides

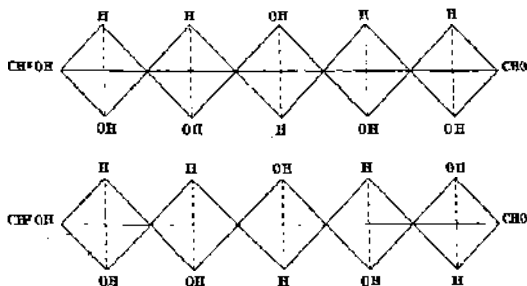
trioxyglutariques. L'acide I *bis* est optiquement *inactif*, II *bis*, au contraire, *actif*.

Pour déterminer les schémas des deux acides glucoheptoniques, il suffit alors d'obtenir par leur oxydation les deux acides bibasiques et de les vérifier optiquement. Pour la combinaison  $\alpha$ , Kiliani avait déjà fait la chose à moitié. Il avait obtenu un acide pentoxypimélinique qui donne une lactone

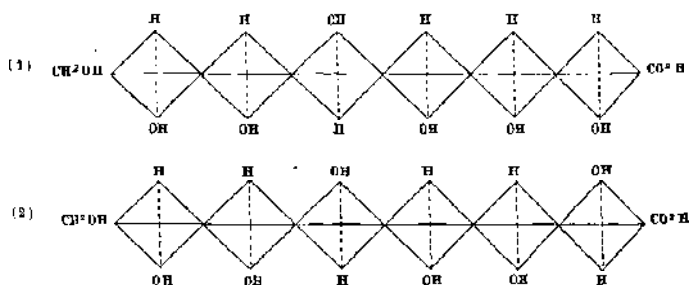


Ce produit est inactif. Fischer obtint alors de l'acide  $\beta$ -glucoheptonique un acide lactonique isomère du précédent et fortement actif. D'où l'on déduit que l'acide  $\alpha$ -glucoheptonique doit avoir la formule (I) et l'acide  $\beta$ -glucoheptonique la formule (II).

Alors on a, pour l' $\alpha$ -glucoheptose et la  $\beta$ -glucoheptose, les schémas

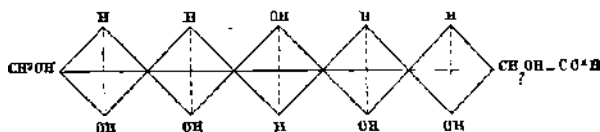


De l' $\alpha$ -glucoheptose doivent alors dériver les deux acides glucooctoniques



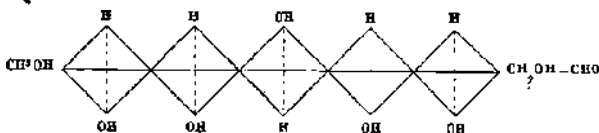
Ici, nous ne pouvons plus appliquer la méthode précédente pour déterminer auquel des schémas correspond le corps  $\alpha$ , auquel le corps  $\beta$ , parce que les acides bibasiques qui dérivent de ces composés sont tous deux actifs. C'est seulement en poussant la synthèse jusqu'à un acide *glucodéconique* que l'on arrive à un composé qui donne par oxydation un acide bibasique inactif et un autre actif.

Alors nous représenterons *pour le moment* les formules des acides glucooctoniques par

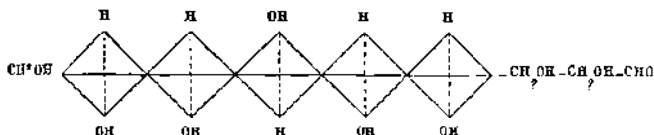


le signe ? signifiant que l'on n'a pas encore déterminé les positions relatives de H et OH autour du dernier carbone asymétrique, pour les composés  $\alpha$  et  $\beta$ .

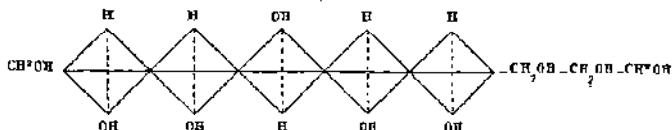
Nous aurons alors les glucooctoses



Enfin, par le même procédé, on obtiendra les gluconoses



avec l'alcool monovalent correspondant, la glucononite



Terminons enfin en disant que M. Fischer est allé jusqu'à

un acide glucodéconique et a fixé d'une façon définitive les formules de tous ces sucres.

Ces travaux sont de toute beauté. Nous ne saurions trop appeler sur eux l'attention et l'admiration.

**IV. Hexobioses.** — Enfin, une découverte permet de passer en outre, directement d'un sucre en  $C^6$  à un sucre en  $C^{12}$  : la molécule, dans certaines conditions se dédouble.

M. Fischer abandonne, à la température de  $15^{\circ}$ , une solution de  $15^{\text{gr}}$  de glucose pure dans  $400^{\text{cc}}$  d'HCl. On précipite au bout d'une douzaine d'heures par l'éther, et on lave le précipité avec un mélange d'alcool et d'éther. La matière blanche que l'on obtient ainsi est rapidement transformée à l'air en un sirop d'où l'on peut tirer un nouveau sucre en  $C^{12}$ .

Le nombre des isomères possibles est 1024, mais il est bien évident qu'il est inutile de les réaliser tous pour apercevoir combien la démonstration de la théorie du carbone asymétrique donnée par les travaux de Fischer est complète et définitive.

---

---

## DEUXIÈME PARTIE.

### ISOMÉRIES DANS LES CORPS ÉTHYLÉNIQUES ET ACÉTYLÉNIQUES.

---

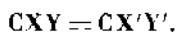
#### CHAPITRE I.

##### LA DOUBLE LIAISON DU CARBONE.

---

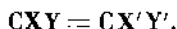
###### I. — CORPS A DEUX CARBONES.

Les corps à deux carbones doublement liés peuvent être considérés comme dérivant d'un corps type de formule générale



X, Y, X', Y' étant des radicaux monoatomiques.

La propriété la plus remarquable de ces corps, c'est l'absence du pouvoir rotatoire quelles que soient les substitutions effectuées dans la molécule, et pourtant on connaît l'existence de deux isomères de formule générale



Ces faits s'expliquent parfaitement en admettant que nous soyons dans le premier cas d'exception au principe général :

Si la molécule contient un plan passant par tous les atomes X, Y, X', Y', la substitution de ceux-ci par des radicaux différents n'altérera en rien la symétrie de la molécule par rap-

port à ce plan et une molécule telle que

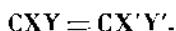


sera inactive.

La Stéréochimie va alors nous rendre compte des isoméries.

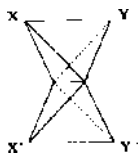
### I. — SCHEMA REPRESENTATIF.

Cherchons à obtenir le schéma représentatif de la molécule

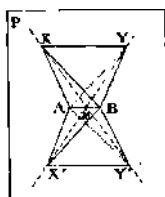


Les deux tétraèdres dont elle se compose doivent avoir quatre sommets libres seulement, et, de plus, ces quatre sommets dans un même plan.

On satisfait parfaitement à ces conditions en supposant les tétraèdres unis par une arête et l'on obtient alors la figure suivante



Il est facile de voir que cette molécule admet toujours un plan P de symétrie, et, par conséquent, est forcément inactive. Ce plan passe par le milieu M, milieu de l'arête commune

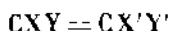


AB. Il coupe les faces ABX, ABX', ABY, ABY' suivant les droites MX, MX', MY, MY' et contient les sommets X, Y, X', Y'.



## II. — PRÉVISION D'ISOMÉRIE.

Lorsque les radicaux unis aux carbones sont différents,



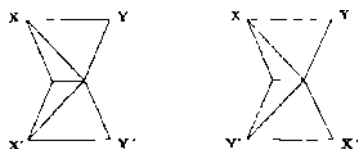
ou lorsque l'un des radicaux unis à l'un des carbones est égal à un radical de l'autre carbone, comme dans la formule générale suivante



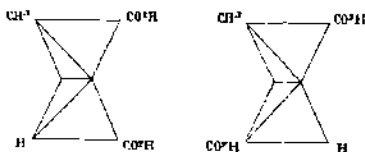
ou même lorsque les radicaux unis à l'un des carbones sont différents, mais identiques aux radicaux unis à l'autre, comme pour les corps de formule



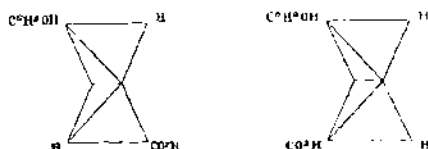
nos schémas nous indiquent l'existence de deux formes isomériques possibles qui sont, dans le cas général,



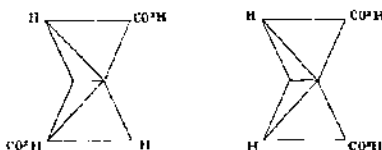
Citons, comme exemples, les acides citra- et mésoaconitiques



les acides coumarique et orthocoumarique



les acides fumarique et maléique

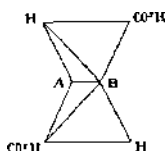


### III. — CARACTÈRES DES ISOMÈRES A LIAISON DOUBLE.

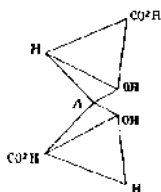
Il importe d'insister sur la nature de cette nouvelle isomérisie, parce qu'elle est très différente de celle qui résulte de la présence du carbone asymétrique. Il n'y a plus dissymétrie, partant plus d'activité optique, et aussi plus d'isomères symétriques l'un de l'autre. Alors tandis que, pour les corps actifs, deux isomères symétriques l'un de l'autre avaient toujours les mêmes propriétés, en sens inverses, ici nous devons nous attendre à une différence radicale dans les propriétés des deux molécules.

Ainsi l'acide fumarique est plus stable que l'acide maléique. De même il donne lieu, sous l'action du permanganate de potassium, à une réaction différente de celle de son isomère :

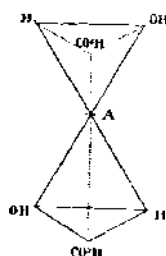
1° Soit une molécule d'acide fumarique



Ajoutons-lui de force, à l'aide du permanganate, deux oxydrides. La double liaison se rompra en B par exemple

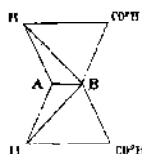


Les deux tétraèdres pivoteront autour du point A jusqu'à une nouvelle position d'équilibre,

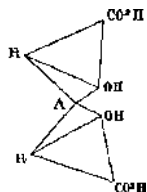


c'est-à-dire qu'il s'est formé de l'acide tartrique actif. La rupture pouvant se faire indifféremment, tantôt en A, tantôt en B, il se produira tantôt de l'acide droit, tantôt de l'acide gauche, de sorte qu'à la fin de l'expérience on aura un mélange des deux, c'est-à-dire de l'acide racémique. C'est en effet ce que l'expérience a vérifié.

2° Soit maintenant une molécule d'acide maléique

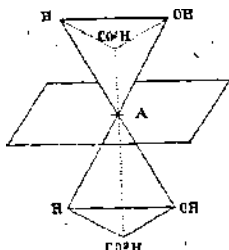


Ajoutons-lui aussi de force, par le permanganate, deux molécules d'oxydant, elle se rompra comme précédemment,



Les deux tétraèdres pivoteront autour de leur unique point

de contact, jusqu'à une nouvelle position d'équilibre,



qui correspond à l'acide inactif indédoubleable.

C'est encore ce que l'expérience vérifie.

Nous pensons qu'il est inutile de multiplier les exemples, celui-ci étant curieux et probant. Nous en rencontrerons d'ailleurs d'autres cas dans la suite.

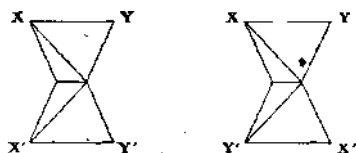
#### IV. - POSITIONS RELATIVES DANS LES STÉRÉOISOMÈRES.

La question intéressante des positions relatives dans les stéréoisomères reçoit ici une solution complète. Nous pourrions, pour la résoudre, considérer deux cas : la stabilité des composés examinés, et les réactions auxquelles ils donnent lieu.

1° *Stabilité*. — Nous avons vu plus haut que, de même que la Stéréochimie rend parfaitement compte de l'égalité des stabilités de deux isomères symétriques l'un de l'autre, elle prévoit de même une différence dans les stabilités de deux isomères éthyléniques.

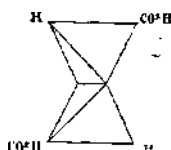
On peut supposer alors facilement que la stabilité plus ou moins grande dépendra des attractions plus ou moins prononcées des radicaux entre eux.

Ainsi, dans les schémas généraux,



si l'on peut prévoir une attraction plus forte de X pour Y' et de X' pour Y, que les attractions de X pour X' et de Y pour Y', on pourra dire d'avance que le second schéma correspondra au corps le plus stable.

C'est ainsi que l'acide fumarique, plus stable que l'acide maléique, aura pour formule

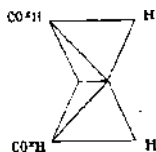


l'attraction de  $\text{CO}^2\text{H}$  et  $\text{H}$  l'un pour l'autre étant évidemment plus grande que celle de  $\text{CO}^2\text{H}$  pour  $\text{CO}^2\text{H}$ , ou de  $\text{H}$  pour  $\text{H}$ .

2° Réactions. — Les réactions auxquelles les corps peuvent donner lieu conduisent à certaines hypothèses sur la distance des groupements dans la molécule.

Si dans l'un des isomères, par exemple, deux de ses radicaux subissent facilement une transformation simultanée, tandis que l'inverse se manifeste dans l'autre, il y a lieu de supposer ces groupes plus rapprochés dans le premier cas que dans le second.

C'est ainsi que l'acide maléique, formant facilement un anhydride interne à l'aide de ses carboxyles, et se distinguant par là de son isomère d'une manière manifeste, correspondra au schéma



où ces deux carboxyles sont le plus rapprochés.

Mais c'est surtout la propriété remarquable des acides fumarique et maléique de donner respectivement, sous l'action du permanganate, de l'acide racémique, et de l'acide inactif non dédoublable, qui fixe d'une manière absolue leurs formules : il est évident, en effet, que l'acide *inactif dédoublable*

proviendra d'un acide où les groupes sont en positions *croisées*, et que l'acide *inactif non dédoublable* dérivera d'un acide où ces groupes sont en positions *opposées*.

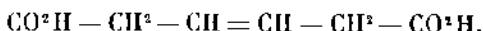
Enfin nous verrons, au Chapitre suivant, un troisième genre de réactions qui confirme encore ces résultats.

### III. — COMPOSÉS A SIMPLES ET A DOUBLES LIAISONS.

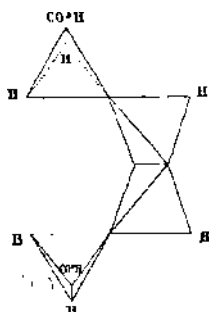
Les notions qui précèdent nous suffisent pour pouvoir déterminer dès maintenant le schéma de tel composé que nous voudrons, qui contienne à la fois des liaisons simples et des liaisons doubles. Cette détermination aura son utilité toutes les fois qu'il y aura stéréoisomérie.

Donnons des exemples :

*Exemple I.* — On connaît un acide  $\Delta^{\beta,\gamma}$  hydromuconique

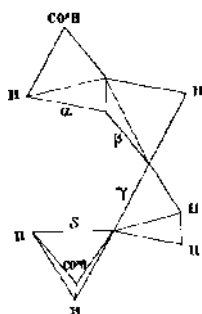


Le schéma correspondant s'obtient aisément et l'on a

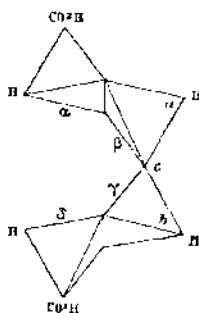


Si l'on chauffe avec une solution de soude, il se produit ce phénomène curieux que la liaison double va se dé-

placer, en sens inverse des aiguilles d'une montre, pour le schéma ci-dessous; on obtient ainsi l'acide  $\Delta^{\alpha,\beta}$  hydromuconique, isomère de position du précédent.



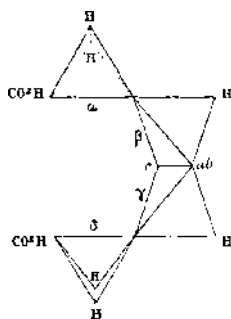
*Exemple II.* Prenons cet acide  $\Delta^{\alpha,\beta}$  hydromuconique. Enlevons-lui deux atomes d'hydrogène; les deux carbones  $\gamma$  et  $\delta$ , vont se réunir par une arête, et le schéma deviendra



C'est l'acide muconique.

Et si maintenant nous réduisons cet acide muconique, l'addition forcée d'atomes d'hydrogène aura pour effet d'ouvrir les deux doubles liaisons. En revanche, la liaison simple *c* se

transformera en liaison double *cab* et l'on aura :

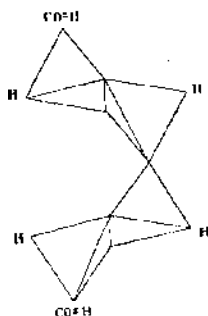


Nous sommes revenus à l'acide  $\Delta^{\beta,\gamma}$  hydromuconique, d'où nous étions parti.

L'application des schémas présente ici un grand intérêt, car elle nous fait pour ainsi dire toucher du doigt le mécanisme des transformations chimiques.

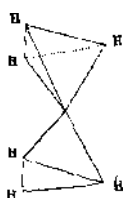
*Remarque I.* — L'étude de ces composés va nous conduire tout naturellement à celle des corps cycliques et nous donner de suite leurs schémas. Donnons-en deux exemples.

*Exemple I.* - Soit l'acide muconique

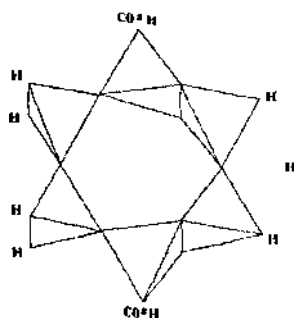




Nous pouvons compléter par un diméthyle,

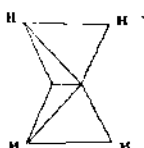


le schéma se ferme et l'on obtient :



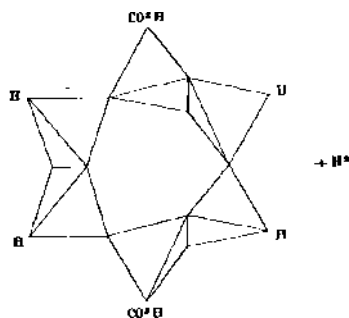
c'est-à-dire un acide à chaîne fermée; nous verrons plus loin que c'est l'acide  $\Delta^{1,3}$  dihydrotétraphthalique.

*Exemple II.* — Si au contraire nous avons complété par une molécule d'éthylène,



nous aurions obtenu un corps cyclique à trois liaisons dou-

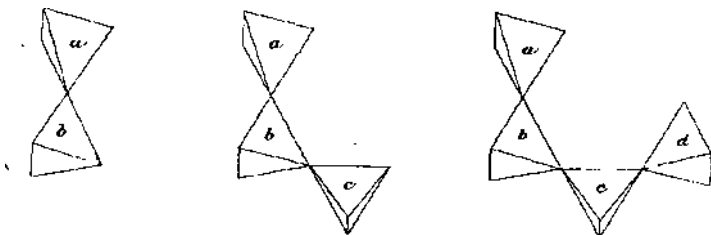
bles, l'acide téréphtalique, 1, 4.



Nous voyons ainsi comment la théorie nous conduit maintenant tout naturellement à entreprendre l'étude des corps à chaîne fermée.

*Remarque II.* — Dans la première Partie de ce travail, nous avons arrêté l'étude détaillée des corps à carbones simplement liés aux corps à quatre carbones, parce que le nombre des isomères possibles s'élevant tout de suite à 32 pour les corps à cinq carbones, les vérifications expérimentales manquent. Mais les schémas s'obtiennent sans difficulté aucune :

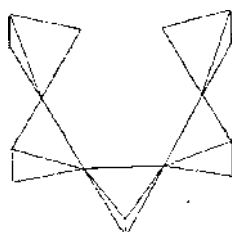
Les schémas de corps à 2, 3, 4 carbones simplement liés, *vus en perspective*, sont les suivants :



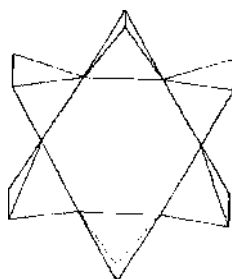
On sait qu'un schéma quelconque s'obtient en ajoutant au schéma précédent un tétraèdre et d'une manière déterminée : *d* par exemple, s'unit à *c*, exactement comme *c* est uni à *b* et *b* à *a*. La conséquence de ceci est l'égalité, en

grandeur et en *signe*, des angles que font entre elles les faces analogues des tétraèdres, *a, b, c, d*. De sorte que tout d'abord on peut être bien certain que les schémas sont tels que le dessin les montre, et en outre on peut calculer les angles faits par les faces de tétraèdres consécutifs, quand ceux-ci sont réguliers, ce qui permet parfois des remarques intéressantes, comme nous le verrons plus loin à propos du benzène.

De ces schémas, nous déduisons ceux des corps à cinq carbonés; arrêtons-nous à ce dernier schéma. Nous apercevons tout de suite que nous *pouvons* le compléter et



même fermer la chaîne à l'aide d'un nouvel atome de carbone, convenablement placé, ce qui nous donne le schéma suivant



et nous conduit encore à l'étude des composés cycliques.

Mais il est naturellement possible aussi d'ajouter un sixième atome de carbone, un septième, un neuvième, etc., sans que la chaîne se ferme. En ce cas les angles du polygone intérieur dont les sommets sont les liaisons simples de la chaîne de-

viennent tous plus obtus qu'ils ne l'étaient auparavant, sans quoi la chaîne ne pourrait rester ouverte. Les schémas s'obtiennent d'ailleurs toujours de même, nous n'y reviendrons donc pas; ce sont ceux qui correspondent aux sucres en  $C^7$ ,  $C^8$ ,  $C^9$ , etc., du paragraphe précédent.

---

## CHAPITRE II.

## LA TRIPLE LIAISON DU CARBONE.

Le cas où il s'agit d'atomes de carbone triplement liés, comme dans l'acétylène



mérite moins d'attention que les cas précédents, parce qu'il ne donne guère lieu à une divergence relative à la notation ancienne.

## I. - SCHÉMA REPRÉSENTATIF.

De la même manière dont nous avons construit le groupement de tétraèdres à double liaison, nous parviendrons à celui de la triple liaison, de l'acétylène.

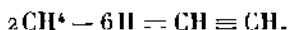


Cette molécule admet toujours au moins un plan de symétrie. Tous les dérivés acétyléniques seront donc inactifs. C'est, en effet, ce que l'expérience vérifie.

De plus, il ne peut exister d'isomères correspondant à la formule  $\text{CX} \equiv \text{CY}$ ; c'est encore ce que l'expérience confirme.

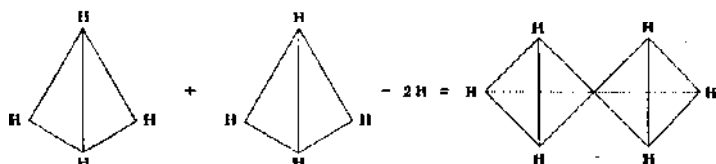
Nous pouvons, à l'occasion de l'acétylène, donner deux groupes d'exemples d'équations stéréochimiques.

*Premier groupe.* — On sait que l'acétylène peut prendre naissance dans la déshydrogénation, sous l'action de la chaleur, du méthane  $\text{CH}_4$ , d'après la formule



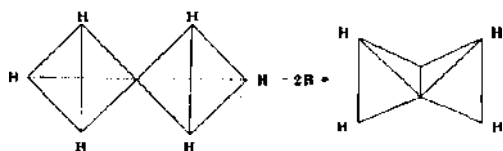
Nous pouvons supposer, ce qui vraisemblablement se passe ainsi, que la chaleur enlève d'abord 2 H, puis de nouveau 2 H, et encore 2 H.

Dans le premier cas



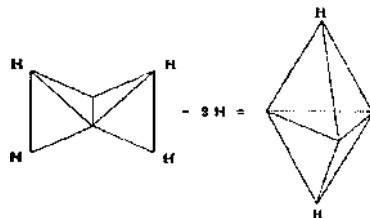
on obtient du diméthyle.

Enlevons encore 2 H :



les deux tétraèdres sont réunis par une arête, il s'est formé de l'éthylène.

Enlevons encore 2 H :



Nous avons formé de l'acétylène.

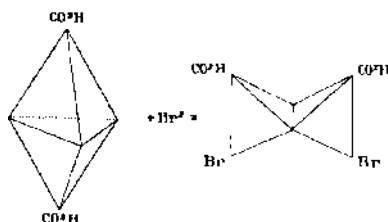
Ces réactions s'expliquent d'elles-mêmes.

*Second groupe.* — Un second groupe important nous est fourni par l'acide acétylènedicarbonique, dont les dérivés bromés conduisent aux acides fumarique et maléique, ainsi que nous l'avions annoncé. Cette étude intéressante a été entreprise par J. Wislicenus.

L'acide acétylènedicarbonique a pour schéma



Si l'on y ajoute deux molécules de brome, la liaison se rompra, et les tétraèdres ne conserveront plus qu'une arête commune de contact. De quelque manière d'ailleurs que l'on fasse cette rupture, il doit toujours résulter, de la réaction, de l'acide dibromomaléique, comme le montre la formule



Or il se forme, en général, de l'acide dibromofumarique. Comment cela? Ceci tient à ce que la réaction est beaucoup plus complexe qu'on ne le suppose d'abord.

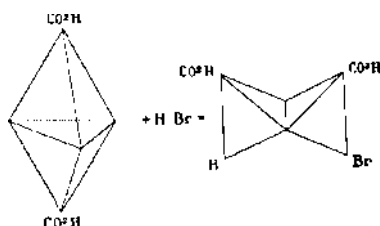
En effet, en analysant avec soin les produits de la réaction, Wislicenus reconnut tout d'abord que, *en présence de peu d'eau*, il se forme

De l'acide	dibromofumarique	} en grande quantité.
»	monobromofumarique	
»	bromhydrique	
De l'acide	carbonique	} en quantité très peu appréciable.
»	oxalique	

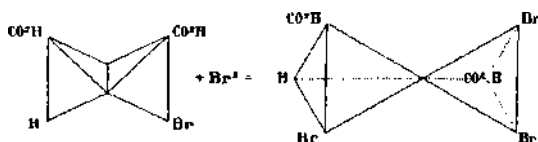
De l'acide monobromomaléique } en petite quantité.  
 » dibromomaléique }

et enfin des traces d'acide tribromosuccinique.

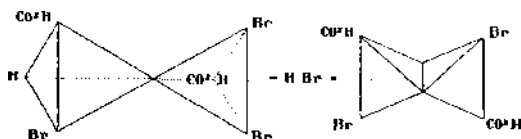
Le processus de la réaction est le suivant : de l'acide bromhydrique se forme tout d'abord presque immédiatement en assez grande quantité. Il s'unit alors à l'acide acétylènedicarbonique pour former de l'acide monobromomaléique, d'après la formule



Mais cet acide, en présence du brome, donne naissance à de l'acide tribromosuccinique, d'après la formule



et cet acide, à son tour, donne de l'acide dibromofumarique, d'après la formule



De sorte que le résultat de l'opération est de l'acide dibromofumarique.

Le brome peut d'ailleurs se combiner directement à l'acide acétylènedicarbonique pour donner de l'acide dibromomaléique, mais celui-ci, en présence de l'acide bromhydrique formé et du brome, donne encore de l'acide dibromofuma-



rique, ou donnerait naissance à un acide tétrabromosuccinique, qui, lui aussi, en se décomposant, donnerait de l'acide dibromofumarique.

En opérant d'ailleurs en présence de *beaucoup d'eau*, il se produit surtout de l'acide dibromomaléique, et cela en d'autant plus grande quantité que l'on a pris plus d'eau. La réaction cette fois est plus simple et conforme à la théorie.

On voit, ici encore, comment les anciennes équations chimiques se transforment.

Passons maintenant à l'étude des corps cycliques.





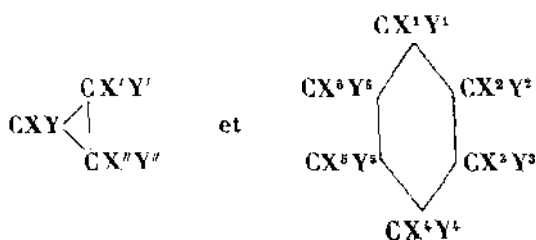
---

## TROISIÈME PARTIE.

### COMPOSÉS CYCLIQUES.

---

Le carbone peut former des chaînes fermées contenant soit 3, soit 6 atomes de carbone; les formules générales qui comprennent ces deux groupes de composés sont



Nous allons les étudier séparément, en commençant par les chaînes à trois carbones.

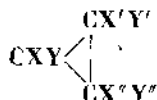
---

## CHAPITRE I.

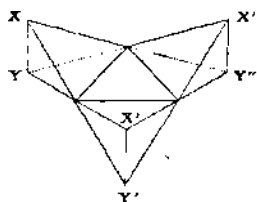
## CHAINES FERMÉES A TROIS CARBONES.

## I. — SCHÉMA REPRÉSENTATIF.

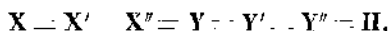
Soit un corps de formule



Le schéma stéréochimique doit indiquer trois liaisons simples et six sommets de libres, ce qui donne la figure



Comme exemple, si nous faisons



nous obtenons le schéma du triméthylène, dont on peut faire dériver par substitution tous les composés à trois carbones que nous allons examiner dans la suite.

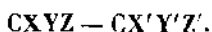
## II. — PRÉVISION D'ISOMÉRIE.

Le nombre des isomères possibles dépend essentiellement de la différence dans les groupes combinés aux carbones centraux. Nous devons donc nous attendre à retrouver tous les

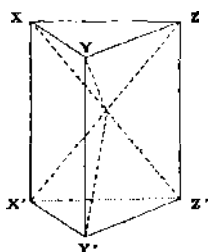
caractères des isoméries des corps actifs avec des cas particuliers concernant des types inactifs indédoublables. Nous pouvons même aller plus loin et voir, à la seule inspection du schéma, que, suivant que la molécule contiendra un, deux ou trois carbones asymétriques, nous trouverons aussi deux, quatre, huit isomères.

En effet, nous savons tout d'abord que si l'on prend, par rapport à un plan *quelconque*, le symétrique d'un édifice dissymétrique, le second édifice obtenu n'est pas superposable au premier.

Considérons alors le schéma représentant une molécule



Si nous faisons abstraction de certaines arêtes, pour ne garder que la figure formée dans l'espace par les six sommets, nous obtenons sensiblement un prisme :



Si un tétraèdre seulement est dissymétrique, il existe *deux* isomères inverses, obtenus en prenant le symétrique du solide donné, par rapport à un plan *parallèle* à son axe; ou, ce qui revient au même, en permutant la position de deux radicaux différents, portés par *une même arête*.

Si *deux* tétraèdres sont dissymétriques, il y a deux isomères de position ayant chacun leur inverse, et il suffit, pour trouver ces *quatre* isomères, de former toutes les dispositions différentes que l'on obtient en permutant, dans *chaque* tétraèdre, deux radicaux portés par *une même arête*, sans modifier en rien les positions des troisièmes radicaux.

Dans le premier cas, on utilise une arête de prisme, et l'on a deux isomères;

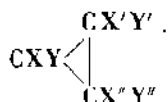
Dans le second cas, on utilise deux arêtes du prisme et l'on obtient quatre isomères.

Enfin, pour le schéma d'une molécule constituée par trois tétraèdres, il y a huit isomères.

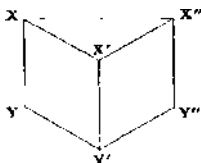
Ce que nous tenons à faire remarquer, c'est que les *arêtes utiles* sont successivement au nombre de une, deux, trois et donnent naissance à deux, quatre, huit isomères, deux à deux symétriques par rapport à un plan *parallèle* à l'axe du prisme.

Il est alors bien évident que si, dans ce même prisme, nous considérons successivement une, deux, trois *arêtes utiles perpendiculaires aux premières*, nous devons obtenir deux, quatre, huit isomères, deux à deux symétriques par rapport à un plan *perpendiculaire* à l'axe du prisme.

Or, c'est précisément ce qui se présente dans les composés de formule



Si nous prenons la figure formée par les six radicaux unis aux carbones centraux, nous obtenons aussi sensiblement un prisme :



Alors, suivant que les radicaux combinés, à un, à deux ou à trois carbones, seront différents, la molécule aura un, deux ou trois carbones asymétriques et, pour obtenir les formes isomériques, nous aurons à considérer respectivement une, deux ou trois arêtes utiles. Nous devons donc obtenir soit deux, soit quatre, soit huit isomères, deux à deux inverses.

Enfin, les arêtes utiles étant, dans ce cas, perpendiculaires aux arêtes utiles du cas précédent, les isomères inverses obtenus seront symétriques par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe du prisme.

On voit ainsi que l'on peut obtenir *a priori* tous les résul-

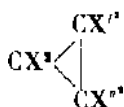
tats que l'examen des schémas va nous donner directement.

C'est ce que nous allons vérifier en étudiant tous les cas possibles.

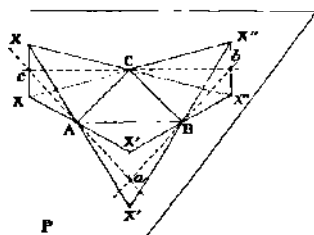
Nous ferons enfin remarquer que les tétraédres considérés étant dissymétriques, les expressions de *prisme* et d'*arêtes perpendiculaires* ne sont qu'approchées et ne doivent pas être prises dans le sens tout à fait rigoureux du mot.

PREMIER CAS. — *Les radicaux combinés aux trois atomes de carbone centraux sont égaux pour chacun d'eux.*

La formule générale de corps pareils est



La molécule admet comme plan de symétrie le plan des simples liaisons. En effet, soit une telle molécule



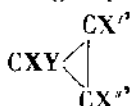
Le plan P des simples liaisons ABC a pour traces sur les faces des pyramides  $aBbCcA$ . On voit aisément que le triangle  $abc$  partage la molécule en deux parties exactement superposables.

Si l'on avait  $x = x' = x''$ , comme, par exemple, dans le triméthylène ( $\text{CH}_2$ ) $_3$ , la molécule admettrait trois autres plans de symétrie et ne pourrait *a fortiori* exister sous deux formes stéréoisomériques.

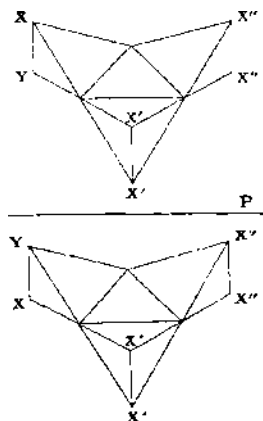
Il suit de là que ces molécules sont aussi inactives.

DEUXIÈME CAS. — *Les radicaux combinés aux carbones centraux sont égaux pour deux d'entre eux et différents pour le troisième.*

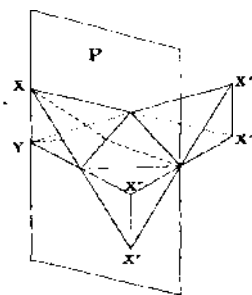
La formule générale de ce groupe de composés est



La molécule contient deux tétraédres qui admettent chacun un plan de symétrie; mais le troisième n'en admet aucun et l'ensemble est tout à fait dissymétrique. Il y a une arête utile, donc deux isomères inverses optiques. Les schémas indiquent en effet deux isomères dissymétriques, symétriques l'un de l'autre par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe de la figure ou, ce qui revient au même, parallèle au plan des liaisons simples.



*Remarque.* — Si les radicaux égaux combinés aux carbones centraux deviennent égaux entre eux,  $X' = X''$ , un plan de symétrie naît dans la molécule

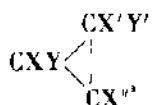




les deux figures précédentes deviennent superposables, l'isomérisie et l'activité optique disparaissent.

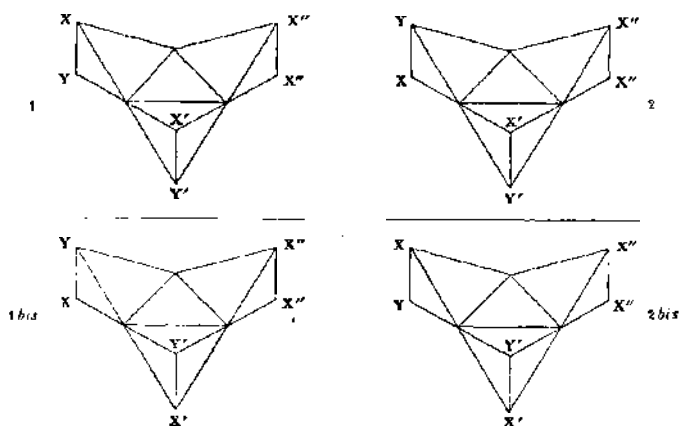
**TROISIÈME CAS.** — *Les radicaux combinés aux carbones centraux sont égaux pour l'un d'eux seulement et différents pour les deux autres.*

Les corps de cette série correspondent à la formule



Il y a deux arêtes utiles, donc quatre isomères, deux à deux inverses optiques, symétriques l'un de l'autre par rapport à un plan parallèle au plan des liaisons simples.

Nos schémas nous montrent, en effet, la possibilité de quatre isomères



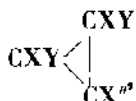
Ce cas est l'analogie des isomérisies des tétroses correspondant aux acides tartriques.

Nous allons d'ailleurs retrouver un type inactif indécomposable.

*Cas particulier.* — Si les éléments différents deviennent égaux entre eux,

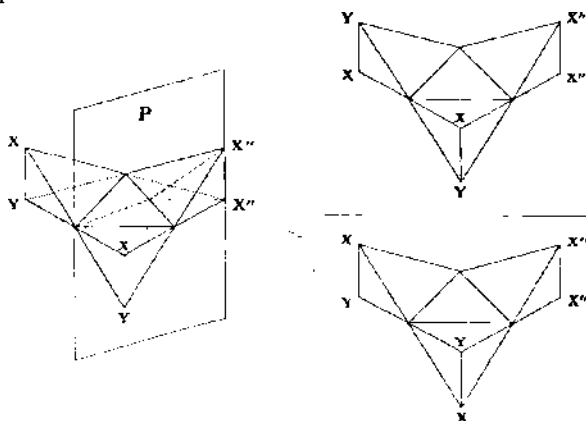


mais non égaux pour un même carbone,  $X \neq Y$ , la formule devient

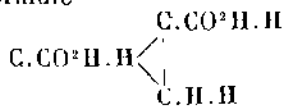


Nous voyons alors que les deux premiers schémas inverses, 1 et 1 bis, admettent un plan de symétrie tel que P, par rapport aux deux tétraèdres CXY, CXY, et deviennent identiques : c'est le type inactif indédoubleable.

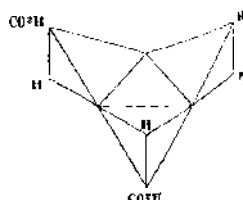
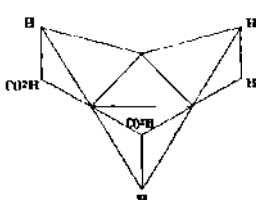
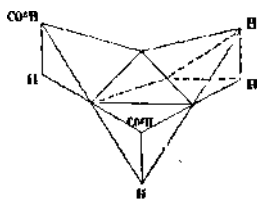
Les deux autres schémas restent dissymétriques et inverses optiques :



Comme exemple, nous citerons les acides triméthylènedicarboniques, de formule

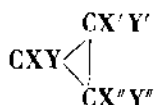


et dont les schémas sont

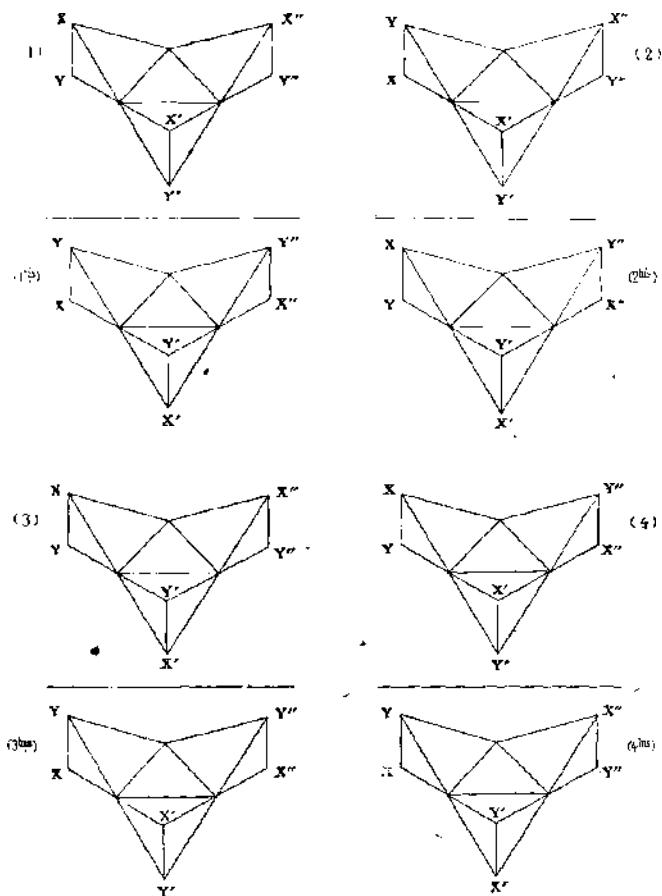


QUATRIÈME CAS. — *Les trois groupes combinés aux carbones centraux sont formés d'éléments différents.*

Les corps ainsi constitués sont compris dans la formule générale



Il y a, cette fois, trois arêtes utiles, donc huit isomères inverses optiques deux à deux. Ce sont :

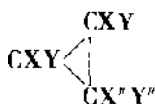


Nous ne croyons pas que l'on ait d'exemples de corps pareils. Des recherches seraient à faire dans cette voie.

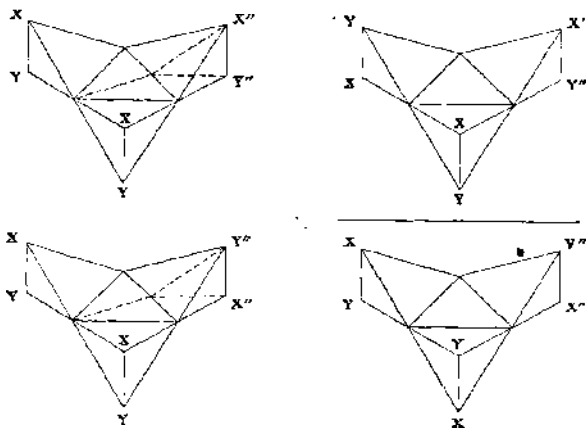
**Premier cas particulier.** — Un premier cas particulier se présente si deux des groupes différents deviennent égaux entre eux

$$X = X', \quad Y = Y'.$$

La formule devient

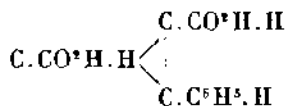


Si l'on se reporte aux schémas, on constate que 1 et 1 bis admettent un plan de symétrie et sont superposables, d'où un type inactif indédoublable; 2 et 2 bis restent isomères inverses optiques; 3 et 3 bis sont respectivement identiques à 2 bis et 2, d'où, en définitive, deux isomères actifs; enfin, 4 et 4 bis admettent un plan de symétrie et deviennent identiques, d'où second type inactif indédoublable; ce qui fait en tout quatre isomères, dont les schémas sont

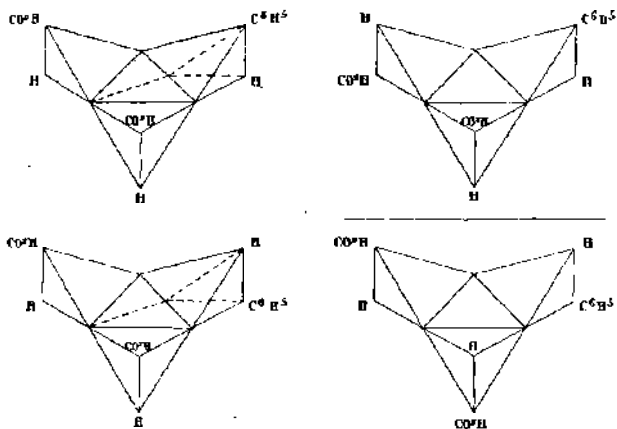


Nous donnerons, comme exemple, les acides phényltrimé-

thylènedicarboniques dont la formule est

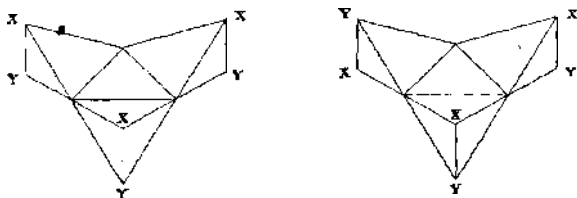


et dont les schémas sont



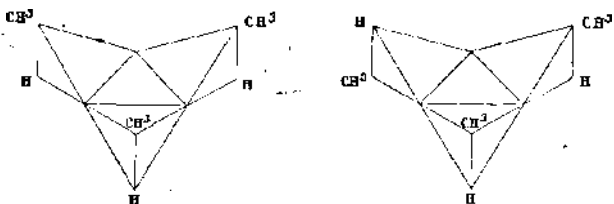
**Second cas particulier.** — Enfin, si tous les radicaux combinés aux carbones deviennent égaux entre eux, le nombre des isomères s'abaisse encore et tombe à deux, par suite de la naissance de plans de symétrie dans toutes les molécules. Ces deux isomères sont tous deux inactifs indédoublables.

Leurs schémas sont les suivants



Comme exemple, nous citerons les deux triméthyltriméthyl-

lènes

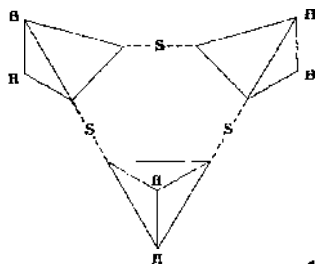


## III. - DÉRIVÉS OXYGÉNÉS ET SULFURÉS.

Jusqu'ici, toutes les molécules dont nous avons étudié la structure se composaient de trois tétraèdres unis *directement* par deux de leurs sommets. D'après les recherches de MM. Baumann et Fromm, sur les dérivés oxygénés ou sulfurés de l'aldéhyde et de l'acétone, il y a lieu d'admettre que les trois tétraèdres qui constituent la molécule sont séparés, mais unis par l'intermédiaire d'un radical, oxygène ou soufre.

Ces résultats sont très curieux et intéressants.

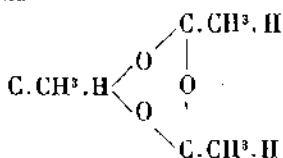
D'ailleurs, l'introduction de ce radical ne modifie guère la forme de la molécule. On a, par exemple, pour le schéma du trithiométhylène, la figure suivante ;



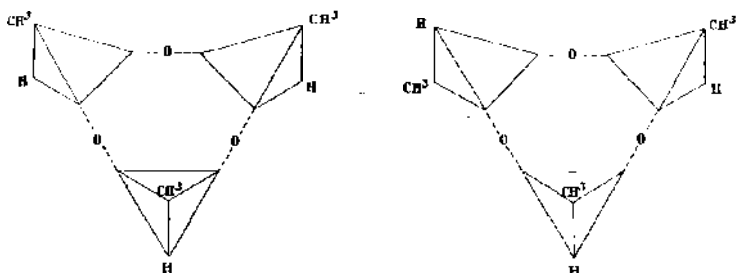
Le nombre des isomères possible dépendra donc, comme auparavant, de l'asymétrie des atomes de carbone centraux.

Pour donner un exemple, citons l'isomérisie de la paraldéhyde

et de la métaldéhyde



qui n'avait pu être expliquée, jusqu'à ce que M. Friedel en eût donné l'interprétation stéréochimique :



*Remarque.* — Nous n'avons rien dit de la détermination des positions relatives dans les stéréoisomères. En effet, les composés cycliques à trois carbones étant très analogues aux composés à deux et à trois carbones simplement liés en chaîne ouverte, ce problème recevrait une solution entièrement analogue aussi.

Passons alors à l'étude des chaînes fermées à six atomes de carbone, qui va nous permettre de pouvoir déterminer la constitution du benzène.



## CHAPITRE II.

### CHAÎNES A SIX ATOMES DE CARBONE.

Nous savons que le carbone forme très facilement des chaînes fermées à six atomes, en donnant naissance à un très grand nombre de composés. Ce sont ces composés que nous allons étudier.

Cette étude se divise tout naturellement en quatre parties, suivant que la chaîne contient :

- 1° Six liaisons simples,
- 2° Cinq liaisons simples et une liaison double,
- 3° Quatre liaisons simples et deux liaisons doubles,
- 4° Trois liaisons simples et trois liaisons doubles.

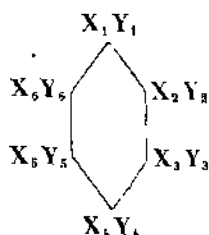
Nous examinerons donc tous ces groupes. Le benzène appartient au dernier, mais il occupe une place si importante parmi les composés du carbone, que nous exposerons les recherches qui ont conduit à déterminer sa structure dans un Chapitre à part.



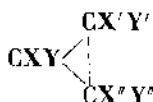
## COMPOSÉS CYCLIQUES A LIAISONS SIMPLES.

## I. -- SCHÉMA REPRÉSENTATIF.

La formule générale des composés dont la molécule est constituée par six atomes de carbone simplement liés, est

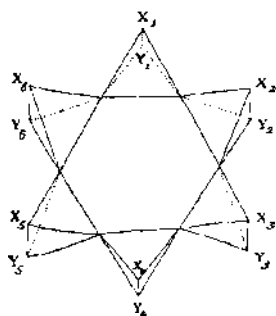


Le schéma stéréochimique de cette molécule se construit aussi aisément que le schéma de la molécule



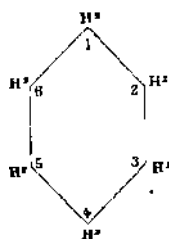
Nous devons représenter six tétraèdres formant une chaîne fermée, chacun des tétraèdres étant uni à ses voisins par deux sommets, et gardant par conséquent deux sommets libres.

On obtient alors facilement la figure suivante :

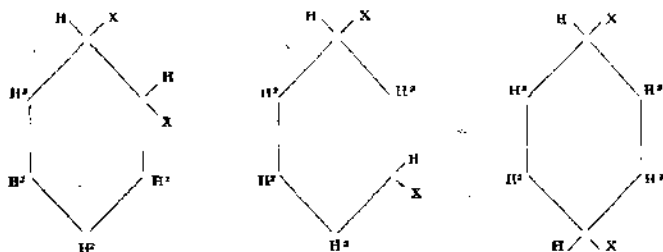


**Isoméries.** — Les isoméries qui peuvent se produire sont de deux genres très différents.

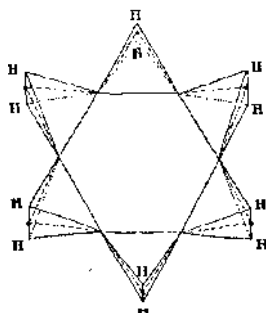
Partons de l'hexaméthylène  $(CH^2)^6$ ,



dont on peut faire dériver tous les composés cycliques à simples liaisons par la substitution aux H de radicaux divers. Considérons par exemple un dérivé bisubstitué  $(CH^2)^4.CXH.CX'H$ . Il est clair qu'un corps pareil peut d'abord avoir plusieurs isomères de position, suivant que la substitution s'est effectuée soit sur 1 et 2, soit 1 et 3, soit 1 et 4, par exemple.



Mais reportons-nous en outre au schéma stéréochimique de l'hexaméthylène. Nous voyons que les six liaisons simples sont dans un plan qui coupe les six arêtes extérieures de la mo-



lécule en leur milieu; alors les deux atomes X peuvent être soit tous deux d'un même côté de ce plan, soit l'un d'un côté, l'autre de l'autre.

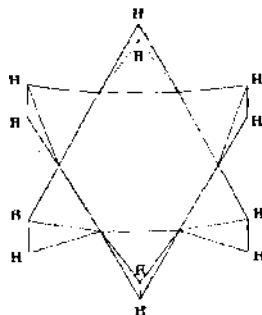
A ces deux dispositions différentes, correspondent deux composés stéréoisomères différents, et ainsi chacun des trois isomères 1, 2; 1, 3; 1, 4 peut en outre exister sous deux formes stéréoisomériques.

C'est ce dernier genre d'isomérisie sur lequel, bien entendu, nous insisterons particulièrement, le premier genre s'interprétant parfaitement par les anciennes formules de structure.

Pour noter de pareils isomères, nous désignerons par *cis* le composé dans lequel les atomes substitués sont tous du même côté du plan des liaisons simples, par *trans* le composé dans lequel ces atomes sont de part et d'autre.

## II. — PRÉVISION D'ISOMÉRIE.

Etant donné le schéma

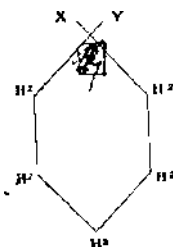


il est facile de prévoir le nombre de stéréoisomères dans tous les cas possibles. En effet, les arêtes qui peuvent devenir « utiles » sont les arêtes perpendiculaires au plan des liaisons simples. Il peut y avoir, suivant le nombre des tétraèdres où l'on effectue une substitution et suivant la différence des groupes substitués aux H, un, deux, trois, quatre, cinq ou six atomes de carbone asymétrique, soit une, deux, trois, quatre, cinq ou six arêtes utiles, et par conséquent dans le cas général deux, quatre, huit, seize, trente-deux, soixante-quatre stéréoisomères.

Ces isomères seront dissymétriques, donc actifs, deux à deux symétriques l'un de l'autre par rapport à un plan parallèle au plan des liaisons simples, donc deux à deux inverses optiques.

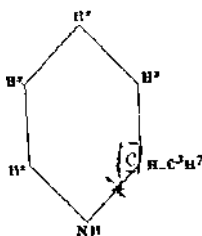
Nous pourrions retrouver ainsi les isoméries des corps à deux, trois, quatre carbones asymétriques simplement liés, avec des cas particuliers lorsque la formule générale admet un plan de symétrie.

**Premier cas : Dérivés à un carbone asymétrique.** — Nous partons, bien entendu, de l'hexaméthylène. Un dérivé tel que le suivant :

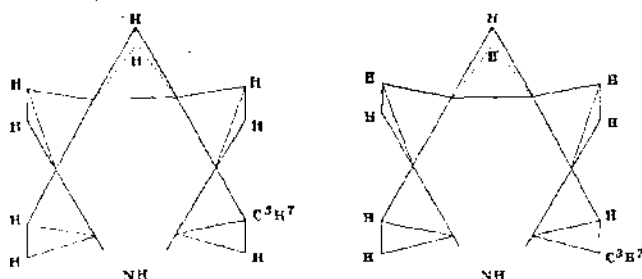


peut évidemment exister sous deux formes isomériques *cis* et *trans*, dont les schémas s'obtiennent sans aucune difficulté.

Nous ne nous arrêterons donc pas à ce groupe qui offre peu d'intérêt, mais nous ferons remarquer que l'on peut appliquer la théorie à l'interprétation d'une isomérie intéressante, celle de la conine. D'après les recherches récentes, il semble bien indiqué que la molécule de la conine se compose d'une chaîne à cinq atomes de carbone. Le sixième atome qui fait défaut est remplacé par le radical NH qui ferme la chaîne :



La molécule contient d'ailleurs un carbone asymétrique, 3, et peut exister sous deux formes isomériques :

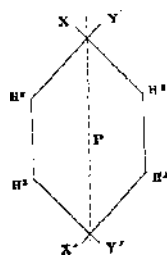


**Deuxième cas :** *Dérivés à deux carbones asymétriques.* — La formule générale de pareils dérivés est



On voit que ce cas est tout à fait semblable à celui de deux carbones simplement liés, et l'on doit obtenir, en général, quatre isomères actifs, deux à deux inverses, comme pour les tétroses de Fischer.

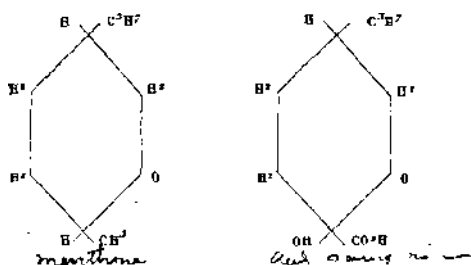
Pourtant, si les carbones sur lesquels s'est effectuée la substitution sont 1, 4, la molécule



admet pour plan de symétrie le plan perpendiculaire au plan des liaisons simples déterminé par les arêtes parallèles XY, X'Y', et le nombre des isomères tombe à deux, tous deux inactifs.

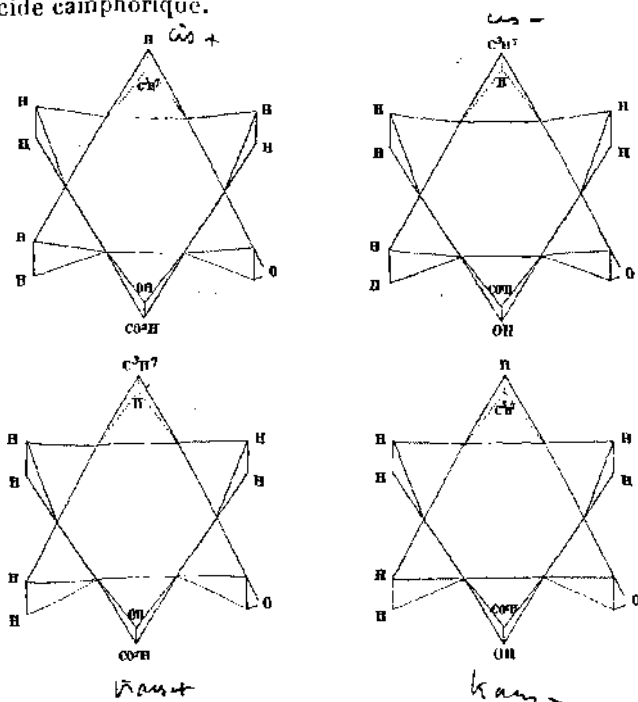
Il n'est d'ailleurs pas nécessaire, pour qu'il y ait asymétrie, de remplacer les deux hydrogènes d'un même carbone; il suffit d'en remplacer un dans deux carbones voisins. Le nombre des isomères est aussi de quatre.

Un exemple intéressant nous est fourni par le menthone et par l'acide camphorique :



la théorie indique quatre isomères pour le menthone; deux cis, inverses l'un de l'autre, et deux trans, inverses l'un de l'autre. C'est bien ce que l'on a trouvé.

Pour l'acide camphorique, la théorie indique également quatre isomères. Les schémas s'obtiennent d'une manière identique dans l'un et l'autre cas. Nous donnons ceux de l'acide camphorique.

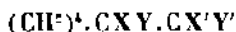


Ces isomères sont deux à deux symétriques l'un de l'autre par rapport à un plan parallèle au plan des liaisons simples. Donc deux à deux inverses optiques.

## CAS PARTICULIERS.

x y

Premier cas. — Si dans la formule

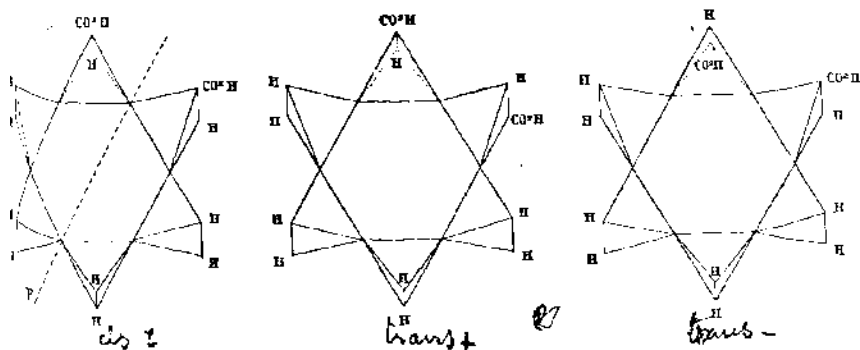


les radicaux deviennent égaux pour les deux carbones asymétriques,



mais non égaux entre eux, le nombre des isomères s'abaisse par suite de la formation d'un plan de symétrie dans l'une des molécules, donnant naissance à un type inactif indécomposable.

Citons, par exemple, les acides 1, 2 hexahydrophthaliques  $(\text{CH}^2)^2(\text{C}.\text{CO}^2\text{H}.\text{H})^2$ , dont l'isomérisie est entièrement comparable à celle des trois acides tartriques. Les trois stéréoisomères sont :



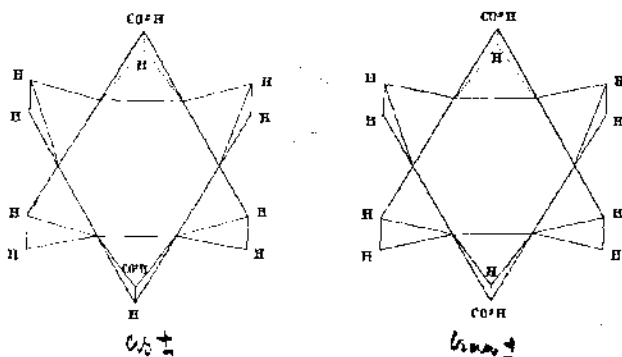
le premier est l'acide inactif cis et les deux autres correspondent aux deux acides trans inverses optiques.

Deuxième cas. — Enfin, si la substitution des carboxyles s'était effectuée sur les deux carbones 1, 4, il n'y aurait eu qu'un seul composé trans, par suite de la symétrie de la molécule et par suite deux isomères seulement, comme cela

M.

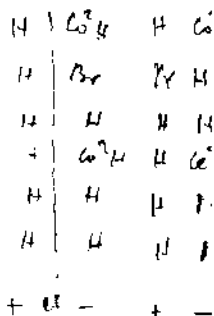
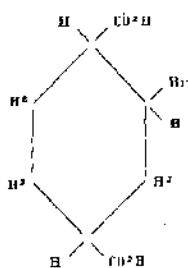
7

a été constaté pour les acides 1, 4 hexahydrotéréphtaliques  $(CH^2)_4(CO^2H)_2$ , dont les schémas cis et trans ont les suivants :



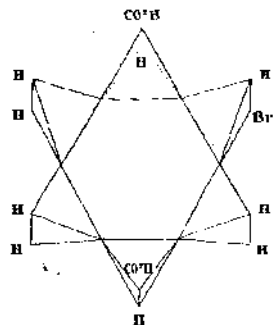
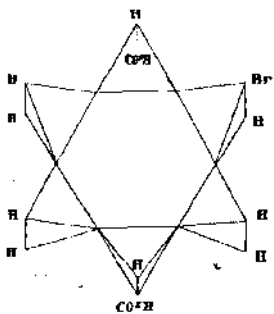
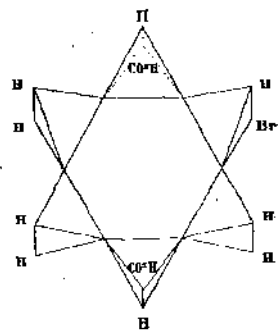
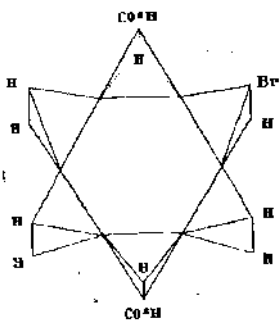
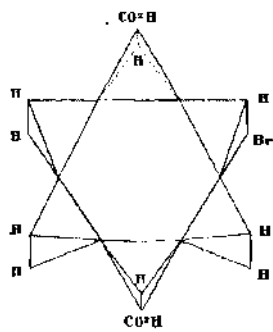
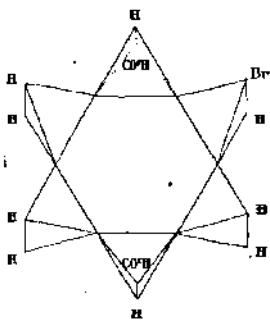
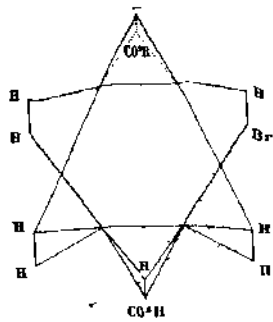
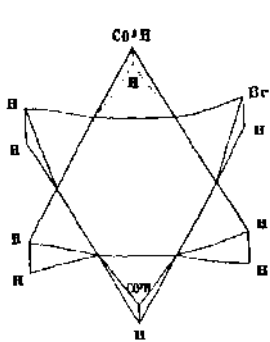
Troisième cas : *Dérivés trisubstitués.* — Le nombre des isomères s'élève; mais les vérifications expérimentales deviennent rares.

Citons, par exemple, l'hydrobromure de l'acide (1, 4) tétrahydrotéréphtalique, obtenu par Bayer :

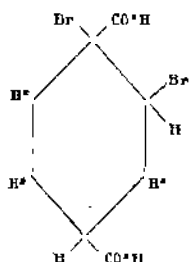


qui doit exister sous huit formes isomériques, deux à deux actives et inverses l'une de l'autre, deux cis, et six trans :





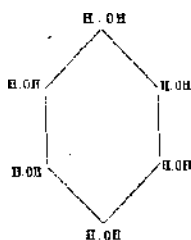
Citons encore le dibromure de l'acide (1,4) tétrahydroté-  
réphthalique :



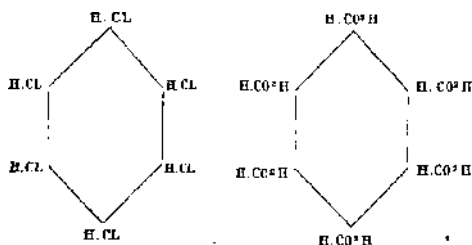
etc....

**Sixième cas.** — Passons de suite au sixième cas, dans lequel se rangent les dérivés hexasubstitués.

Nous avons trois groupes de composés fort intéressants à étudier : l'inosite



puis l'hexachlorure de benzène, et l'acide hydromellique



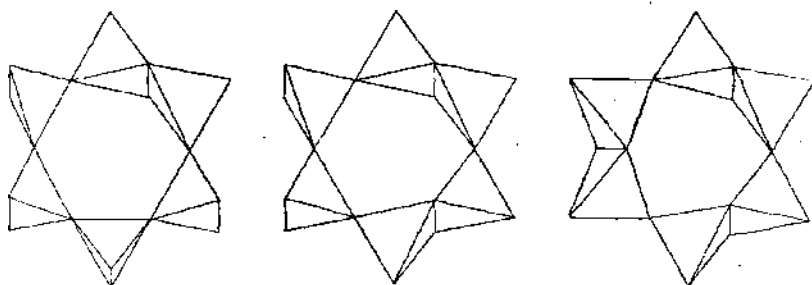
L'étude des dérivés de l'inosite conduit au benzène ; au contraire, les constitutions des hexachlorures et de l'acide hydromellique dérivent de l'étude du benzène. Nous renvoyons donc le lecteur au Chapitre suivant.

## CHAPITRE III.

## COMPOSÉS CYCLIQUES A LIAISONS DOUBLES.

## I. — SCHEMA REPRESENTATIF ET ISOMERIES.

Une chaîne fermée, composée de six atomes de carbone, peut, avons-nous dit, contenir soit une, soit deux, soit trois liaisons doubles. Le schéma représentatif de la molécule s'obtient dans chacun de ces différents cas fort aisément :



Nous voyons alors que des isoméries de *position* peuvent se produire, suivant la place dans la chaîne des radicaux substitués à **H**; ainsi on connaît les acides (1, 2) phtalique, (1, 3) isophtalique, (1, 4) téréphtalique,  $C^6H^4(CO^2H)^2$ ; puis suivant la place dans la chaîne de la liaison double.

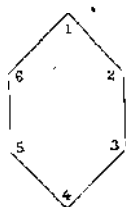
Ces deux isoméries sont interprétées par les anciennes formules.

Mais les deux premiers schémas montrent en outre qu'il peut exister des stéréoisomères suivant la position par rapport au plan des simples liaisons des radicaux substitués aux **H** primitifs.

Remarquons enfin que les sommets libres des tétraèdres

doublement liés se trouvent dans le plan des simples liaisons; il faut alors, pour qu'il y ait dissymétrie et stéréoisométrie, que les tétraédres simplement liés soient asymétriques. C'est une condition nécessaire et suffisante; la conséquence naturelle de ceci, c'est que tout composé dont la constitution correspond au troisième schéma doit être inactif. C'est en effet ce que l'expérience vérifie toujours.

Pour désigner les isomères à liaison double, nous emploierons une notation commode due à M. Bayer. Numérotions les carbones de la chaîne :



Pour les composés à *une* double liaison, cette double liaison peut exister soit entre 1 — 2, 2 — 3, 3 — 4, 4 — 5, 5 — 6, 6 — 1; nous ferons alors précéder le nom du composé de  $\Delta^1$ ,  $\Delta^2$ ,  $\Delta^3$ ,  $\Delta^4$ ,  $\Delta^5$  ou  $\Delta^6$ , c'est-à-dire que nous mettons en indice le numéro du premier carbone à partir duquel on rencontre une double liaison, lorsqu'on parcourt l'hexagone dans le sens 1, 2, 3, 4, 5, 6.

Nous aurons ainsi les acides  $\Delta^1$  et  $\Delta^2$  tétrahydrotétréptalique, etc.

Pour les stéréoisomères, nous emploierons toujours la notation *cis* et *trans* toutes les fois que cela sera possible.

S'il y a *deux* liaisons doubles, nous noterons le composé d'après la même méthode;  $\Delta^{2,5}$ , par exemple, indique que les liaisons doubles se trouvent entre les carbones 2 — 3 et 5 — 6.

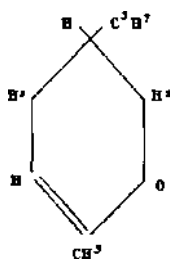
De même pour *trois* liaisons doubles.

#### II. — PRÉVISION D'ISOMÉRIE.

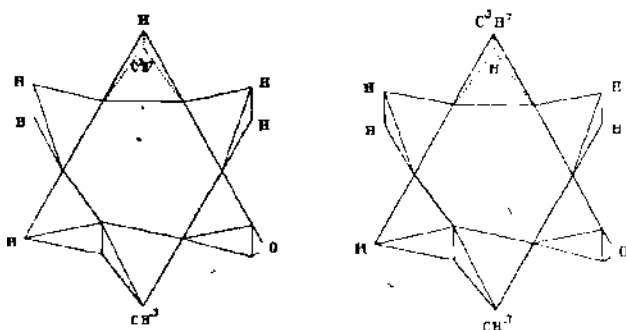
Le nombre des stéréoisomères se prévoit toujours d'après le principe fondamental. Pour  $n$  carbones asymétriques, il y a  $2^n$  isomères, avec un abaissement possible de ce nombre si la molécule totale acquiert un plan de symétrie.

1° Composés à une liaison double. — Nous ne donnerons que deux exemples.

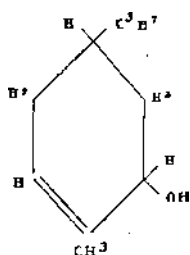
Le camphre a pour formule



nous prévoyons donc qu'il peut exister sous deux formes isomériques, actives, inverses l'une de l'autre, qui sont :

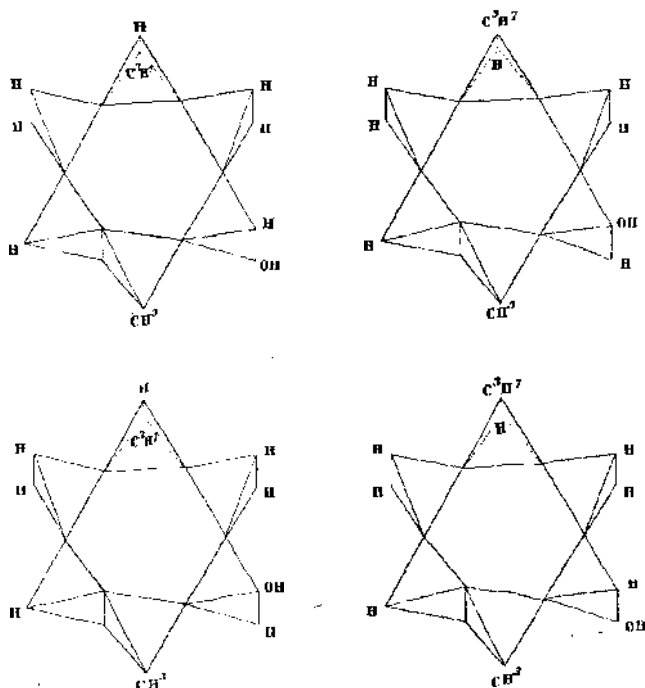


Du camphre dérive le  $\Delta^4$  bornéol

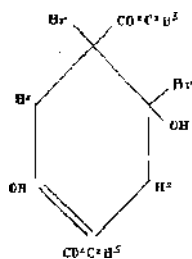


Cette molécule contient deux carbones asymétriques. Nous devons donc avoir quatre isomères, deux cis et deux trans, inverses l'un de l'autre, car ils sont deux à deux symétriques

l'un de l'autre par rapport au plan des simples liaisons. Les schémas stéréochimiques de ces isomères sont les suivants :



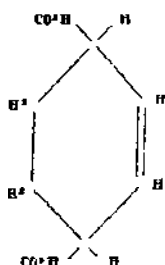
Citons encore le dibromure de l'acide succinylosuccinique



dont il doit exister quatre isomères, etc.

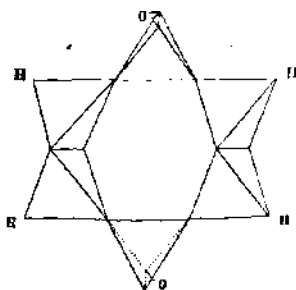
Comme cas particuliers, citons l'acide (1,4) $\Delta^2$  tétrahydro-

téréphthalique

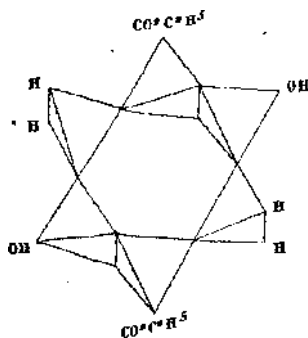


Deux isomères seulement sont possibles. Nous étudierons d'ailleurs ce composé dans le Chapitre suivant.

2° Composés à deux liaisons doubles. — Comme exemples de composés à deux liaisons doubles, nous citerons le quinine, dont la constitution, d'après les recherches récentes, est la suivante :

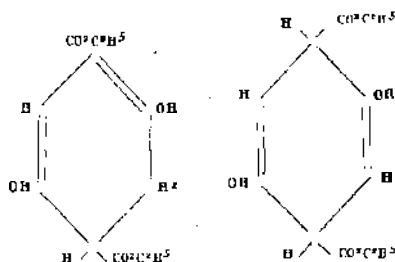


puis l'éther de l'acide succinylosuccinique par exemple :



Les isoméries se prévoient comme d'habitude, s'il y a asymétrie dans l'un ou les deux carbones qui ont deux sommets libres.

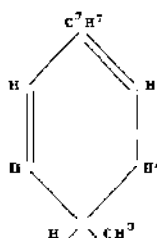
Ainsi l'éther  $\Delta^{1,4}$  de l'acide succinylosuccinique peut avoir deux isomères de position  $\Delta^{1,5}$  et  $\Delta^{2,5}$  par exemple :



le composé  $\Delta^{1,5}$  a en outre deux isomères symétriques l'un de l'autre; il est connu à l'état de combinaison racémique.

Le composé  $\Delta^{2,5}$  devrait exister sous quatre formes isomériques, deux cis, inverses, et deux trans, inverses; mais les carbones substitués sont les carbones 1, 4 et il n'existe que deux isomères, l'un cis, l'autre trans.

Citons encore le limonène

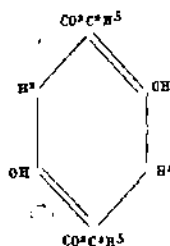


dont on obtient les deux isomères en permutant les positions des radicaux du carbone 4.

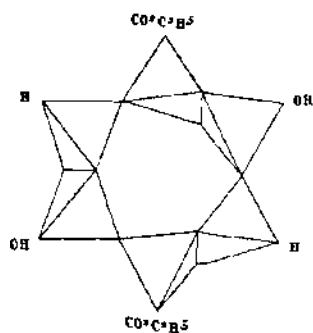
3° Composés à trois liaisons doubles. — Partons de l'éther



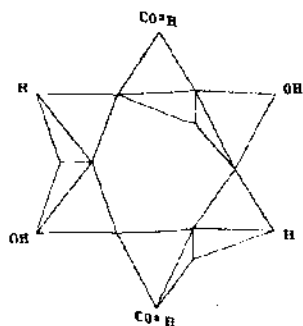
de l'acide succinylosuccinique :



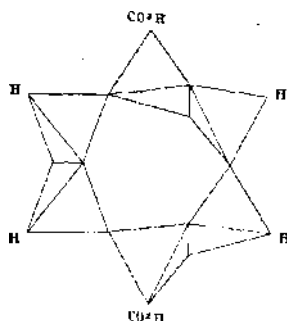
Formons son dibromure, éliminons deux molécules d'acide bromhydrique, il naît de l'éther dioxytéréphthalique de constitution suivante :



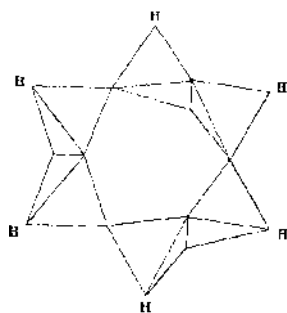
L'acide dioxytéréphthalique a donc pour formule



Réduisons, ce qui remplacera OH par H, nous obtenons l'acide téréphtalique



Enfin distillons cet acide avec de la chaux : l'acide carbonique va être éliminé et il restera un composé



qui n'est autre que le benzène.

Il est évident qu'il ne peut être question d'isomérisie ni d'activité optique pour les composés à trois liaisons doubles; aussi la formule stéréochimique n'est-elle qu'une traduction dans l'espace des formules planes. Il n'est donc plus utile de conserver ici ce schéma stéréochimique.

Il est toutefois bon de se rappeler que plusieurs formules planes ont été proposées pour le benzène, tandis qu'un seul schéma stéréochimique est possible; la formule dans l'espace

laisse donc moins d'indétermination; et, en outre, c'est la Stéréochimie seule qui pouvait prouver l'exactitude du schéma de Kékulé en interprétant les isoméries, et déterminant les constitutions de toute une longue série de dérivés du benzène : la série phtalique.

Ceci fera l'objet du Chapitre suivant.



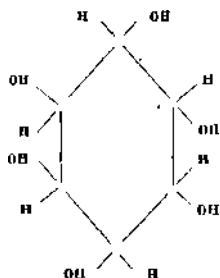
## CHAPITRE IV.

## LE BENZÈNE.

On peut obtenir le benzène de plusieurs manières fort différentes. D'une manière générale, le point de départ est un dérivé de l'hexaméthylène dont la constitution est connue; on cherche ensuite à obtenir les composés correspondant à une, deux ou trois liaisons doubles. On arrive alors à un composé dont le benzène dérive directement.

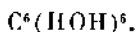
INOSITE. — On doit à M. Maquenne une série de recherches très intéressantes sur l'inosite.

L'inosite est un dérivé hexaoxygéné de l'hexaméthylène. Sa formule plane est



L'étude de cette substance au point de vue stéréochimique est du plus haut intérêt.

En effet, les schémas nous montrent qu'il existe neuf isomères de formule

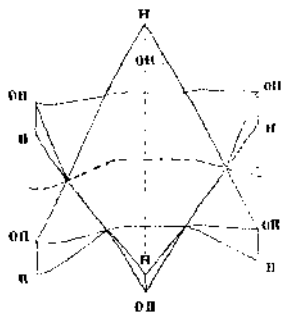
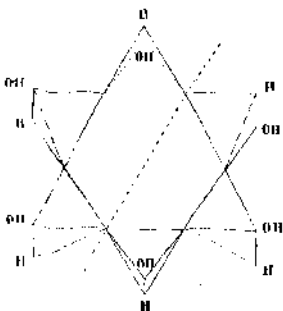
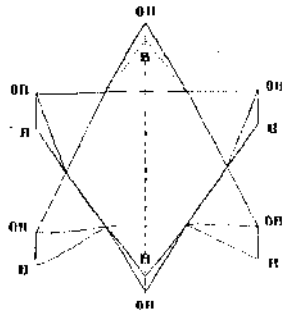
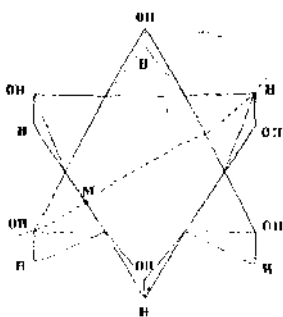
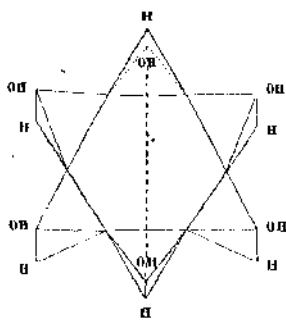
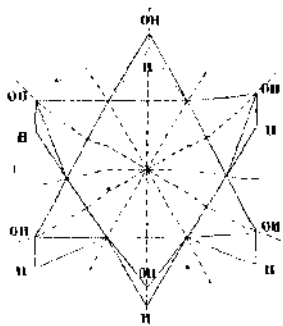


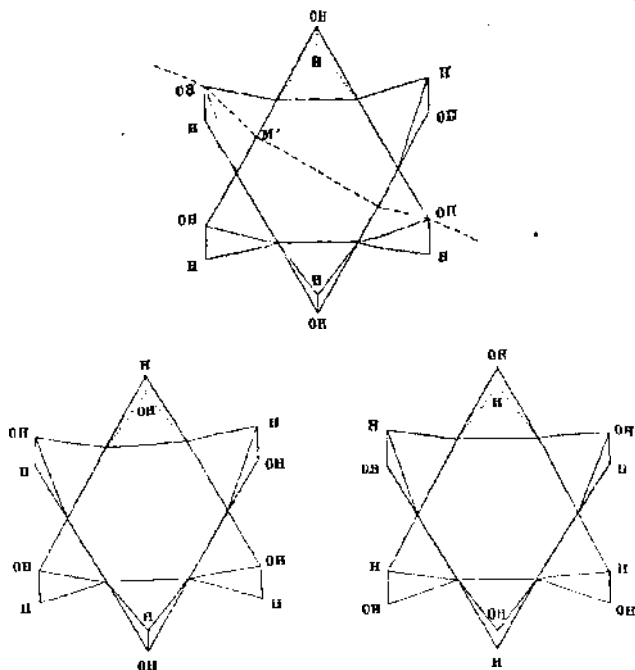
Pour les obtenir, il suffit de considérer le schéma de la mo-

lécule  $C^6(H.OH)^6$ . Trois tétraèdres et trois seulement peuvent donner des arêtes utiles, car, les radicaux combinés aux carbones centraux étant les mêmes pour chacun d'eux, les isomères trouvés en prenant un et cinq carbones utiles, deux et quatre, sont les mêmes; il suffira donc de considérer successivement les arêtes libres de un, deux, puis trois carbones et de voir toutes les dispositions différentes que l'on peut former en permutant les positions de OH et H le long de ces arêtes. De plus, les carbones à arêtes utiles ne doivent pas être choisis d'une manière indifférente. En effet, les choix possibles peuvent se ramener à trois principaux : 1, 2, 3; 2, 4, 6; 1, 2, 4.

1, 2, 3 et 2, 4, 6 ne donnent que des composés inactifs : or on connaît des inosites actives. C'est ce que nous montreront les schémas si les tétraèdres utiles choisis sont 1, 2, 4.

Nous avons alors les neuf composés possibles suivants :





Les deux derniers schémas appartiennent à des composés dissymétriques, inverses l'un de l'autre : ce sont l'inosite droite et l'inosite gauche.

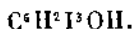
L'inosite ordinaire correspond à une des sept autres formes possibles.

La scyllite, la phénose, correspondent aussi chacune à un de ces schémas, mais la question des positions relatives n'est pas encore résolue pour ces substances.

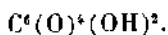
Ces schémas nous indiquent en même temps la constitution de la québrachite et de la pinite, qui ne sont que des inosites méthylées. Il suffit, pour en obtenir la formule, de remplacer un H par  $\text{CH}_3$ .

Revenons à l'inosite ordinaire.

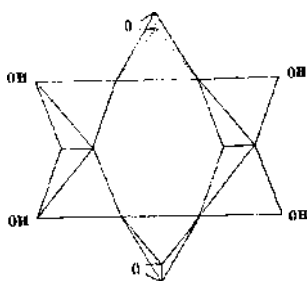
Chauffée avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge, l'inosite donne un composé triodé



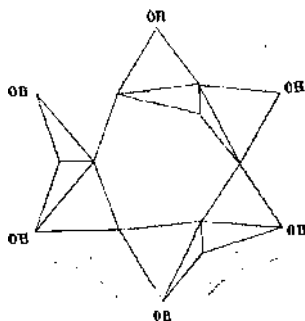
Traité par l'acide azotique, ce composé s'oxyde et se transforme en acide rhodizonique



Les rhodizonates alcalins, traités par l'acide chlorhydrique, donnent de la tétraoxyquinone :



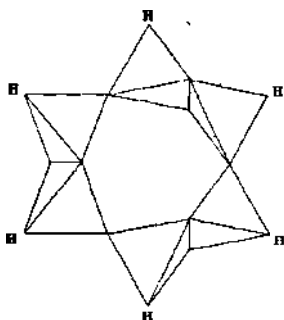
Enfin, si l'on réduit cette  $\Delta^{3,5}$ , tétraoxyquinone, on obtient un composé à trois liaisons doubles qui *doit* être un corps  $\Delta^{1,3,5}$  par suite du déplacement habituel d'une double liaison. Ce composé n'est autre que l'hexaphénol :



et le benzène en dérive par simple élimination d'oxygène,



d'où le schéma déjà vu



**DÉRIVÉS PHTALIQUES.** — Les principales recherches sur la constitution du benzène ont été faites par M. Bæyer.

Le benzène s'obtient très simplement en distillant de l'acide téréphtalique avec de la chaux.

D'autre part, l'acide téréphtalique donne une suite fort nombreuse de dérivés : les acides dihydrotéréphtaliques, tétrahydrotéréphtaliques, hexahydrotéréphtaliques qui conduisent à l'hexaméthylène dont la constitution simple est connue.

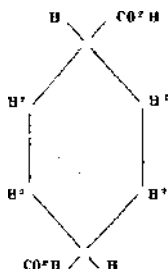
Nous partirons donc des acides hexahydrotéréphtaliques ; nous étudierons de fort près tous les acides tétrahydrotéréphtaliques et dihydrotéréphtaliques ; nous *démontrerons* que tous les isomères possibles de ces deux acides contiennent les premiers une double liaison, les seconds deux doubles liaisons et qu'il est impossible qu'ils admettent une liaison para.

Alors la constitution de la molécule d'acide téréphtalique à trois doubles liaisons en découle ainsi que la formule du benzène qui en est une conséquence immédiate.

Nous insisterons naturellement sur les isoméries stéréochimiques, toutes les fois que nous aurons l'occasion de le faire.

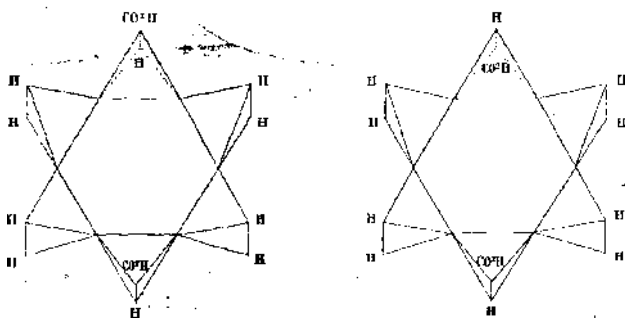
## I. — ACIDES HEXAHYDROTÉRÉPHTALIQUES.

La formule plane de l'acide hexahydrotéréphtalique est



car c'est la seule constitution qui soit possible, sachant que c'est un dérivé de l'éther de l'acide succinique. C'est donc un dérivé (1, 4), para, de l'hexaméthylène, un acide hexaméthylénedicarbonique. Ses propriétés confirment en effet tout à fait cette hypothèse.

Cet acide peut d'ailleurs exister sous deux formes isomériques, cis et trans, qui sont :



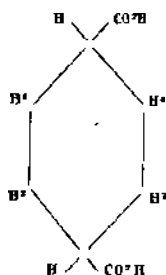
Les deux acides hexahydrotéréphtaliques ont chimiquement les mêmes propriétés. Nous ne nous arrêterons donc pas à leur isomérisie géométrique.

## II. — ACIDES TÉTRAHYDROTÉRÉPHTALIQUES.

1<sup>o</sup> Acide  $\Delta^1$ . — Par réduction directe de l'acide téréphtalique, on obtient un premier acide tétrahydrotéréphtalique que nous noterons  $\Delta^1$ , sans attacher tout d'abord de sens à ce symbole.

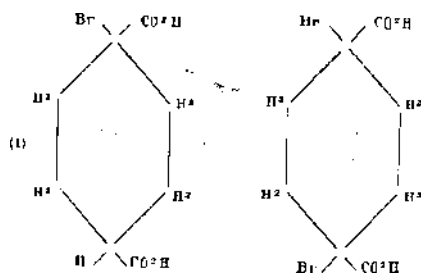
La formule brute de cet acide est  $C^6H^8(OH)^2$ . Elle peut contenir, soit une liaison double, soit une liaison para. Nous allons montrer que la première hypothèse seule est vraie.

Partons de l'acide hexahydrotéréphtalique

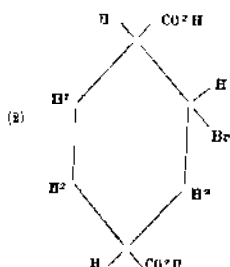


Le brome l'attaque à chaud, et se substitue à un ou à deux hydrogènes. Les produits de substitution ainsi obtenus se comportent comme des acides saturés, et ne sont pas attaqués à froid par le permanganate, ce qui indique qu'il y a bien substitution et non rupture de la chaîne.

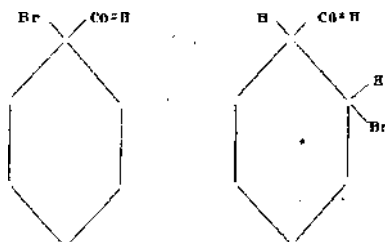
Alors, on peut être certain, d'après les études faites sur les acides gras, de la position des atomes de brome dans le mono- et dans le dibromure obtenus :



Or si, d'autre part, on fait agir l'acide bromhydrique sur l'acide tétrahydrotéréphthalique, on obtient un acide monobromohexahydrotéréphthalique, qui est isomère de position de l'acide monobromé de substitution que nous venons de voir; son schéma est

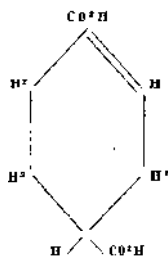


Si maintenant on traite ces deux acides monobromés (1) et (2) :



par une solution alcoolique de potasse, on obtient un même acide tétrahydrotéréphthalique, identique à l'acide  $\Delta^1$ .

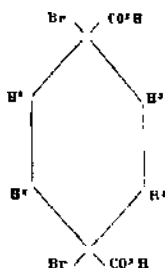
Alors, si l'acide hexahydrotéréphthalique était un acide gras ordinaire, on en déduirait immédiatement la formule suivante pour l'acide  $\Delta^1$  tétrahydrotéréphthalique :



Cet acide aurait une liaison double entre 1 et 2, ce que nous notons bien en effet  $\Delta^1$ .

Mais on peut pour plus de rigueur, par l'étude des dibromures, dont nous ne nous sommes pas encore occupés, démontrer l'impossibilité de l'existence d'une liaison para.

1° Nous avons un premier acide hexahydrodibromé de *substitution* vu plus haut, dans lequel les atomes de brome sont en position para :



puis un dibromure d'acide dihydrotéréphtalique, dans lequel nous n'avons pas déterminé la position des atomes de brome.

Si l'on traite le paradibromure par l'acide acétique glacial et le zinc, le brome n'est pas seulement éliminé, mais remplacé par de l'hydrogène, ce qui ne laisse aucune possibilité à la naissance d'une liaison para.

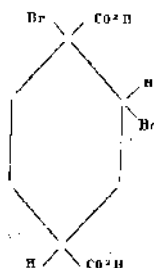
2° On trouve d'ailleurs la même chose avec le dihydrobromure.

D'autre part, l'acide  $\Delta^1$  tétrahydrotéréphtalique donne par *addition* de deux atomes de brome un acide saturé dibromé, qui n'est pas attaqué à froid par le permanganate et qui doit dès lors être considéré comme un hexahydrodibromure.

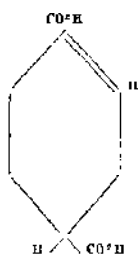
Si l'on réduit cet hexahydrodibromure *d'addition*, aucun atome de brome ne se substitue, mais le brome est tout simplement éliminé et l'acide  $\Delta^1$  tétrahydro primitif régénéré. Nous voyons donc tout d'abord que les deux atomes de brome ne sont certainement pas en position para, et que l'acide  $\Delta^1$  possède une liaison double.

Si l'on examine alors les acides gras bromés saturés, on remarque que ce sont seulement les composés bromés *d'addition*, dans lesquels le brome est porté par deux atomes de carbone voisins, qui par réduction régénèrent les acides non

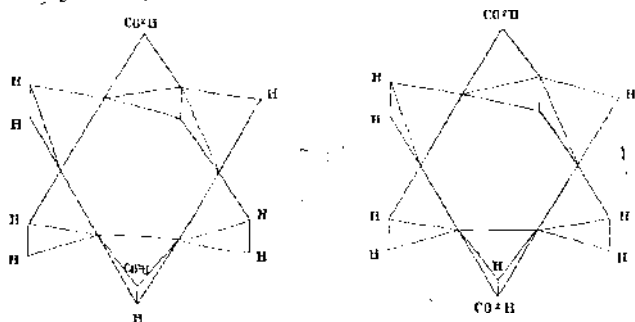
saturés, tandis que les autres donnent naissance aux acides saturés. L'acide  $\Delta^1$  tétrahydro n'est pas saturé, donc, dans l'acide hexahydrodibromé d'addition, les atomes de brome sont portés par deux atomes de carbone voisins; sa formule plane est



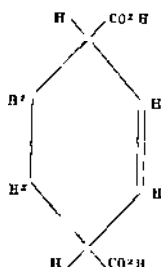
ce qui donne pour l'acide correspondant le schéma  $\Delta^1$  suivant :



*Remarque.* — La molécule de l'acide  $\Delta^1$  tétrahydro-téréphtalique contient un atome de carbone asymétrique, le carbone 4. Bien qu'il ne soit connu qu'à l'état de combinaison racémique inactive, il doit pouvoir se dédoubler en deux isomères symétriques l'un de l'autre, mais non superposables :



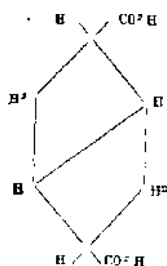
2° Acide  $\Delta^2$ . — L'acide  $\Delta^1$  tétrahydro peut avoir un isomère de position, l'acide  $\Delta^2$  :



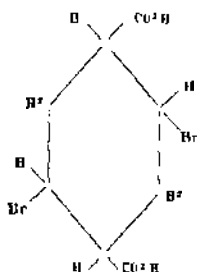
mais, avant d'admettre définitivement ce schéma, il faut démontrer l'impossibilité d'une liaison para dans cette formule.

En effet, nous avons vu qu'un acide paradibromé hexahydrogéné, sous l'influence de l'acide acétique glacial et du zinc, régénère un acide hexahydrotétréphthalique.

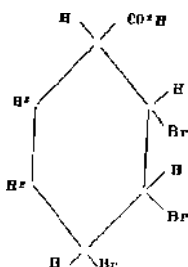
Or, en admettant pour le second acide tétrahydro une liaison para, sa formule serait



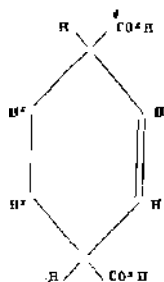
Cet acide donnerait avec le brome un produit d'addition hexahydrogéné :



dans lequel les atomes de brome seraient en position para. Mais ceci est impossible, car ce dibromure régénère l'acide non saturé  $\Delta^2$  primitif. Il faut donc que le schéma de ce dibromure soit

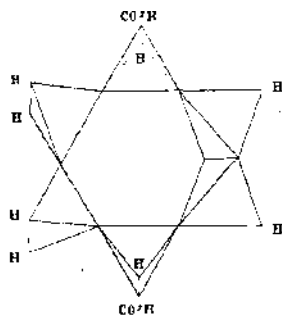
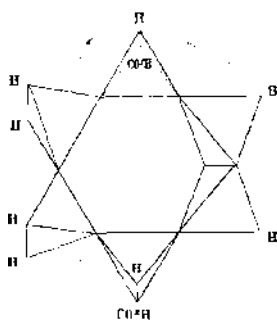


ce qui donne pour l'acide correspondant la formule



C'est ce que nous avons annoncé.

*Remarque.* — Si l'on examine les schémas de cet acide, on voit de plus qu'il peut exister sous deux formes stéréoisomériques cis et trans qui sont les suivantes :

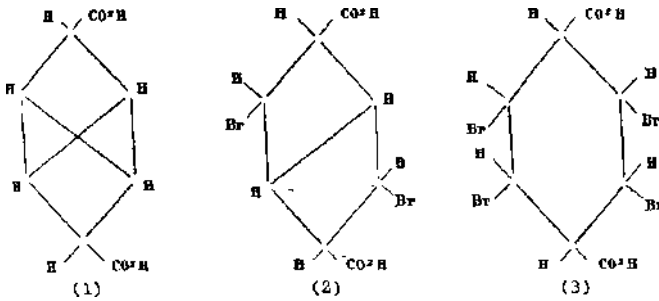




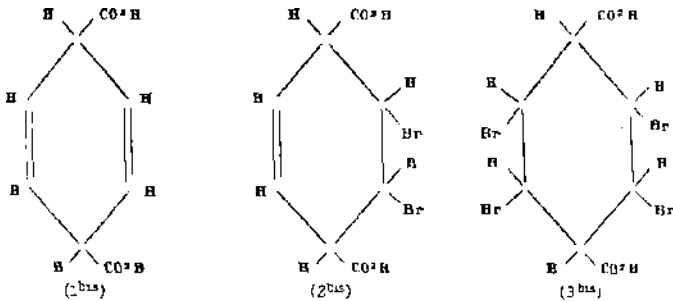
## III. — ACIDES DIHYDROTÉRÉPHTALIQUES.

1<sup>o</sup> Acide  $\Delta^{2,5}$ . — Le premier produit de réduction de l'acide téréphtalique, que nous noterons dès maintenant  $\Delta^{2,5}$ , sans attacher tout d'abord de signification précise à ce symbole, peut former avec le brome deux produits d'addition di- et tétrabromés, les méthyléthers di- et tétra-bromo-dihydrotéréphtaliques.

Si l'on supposait dans la molécule d'acide  $\Delta^{2,5}$  dihydro, deux liaisons para, sa formule et celles de ses bromures seraient



tandis qu'en supposant l'existence de doubles liaisons, on aurait



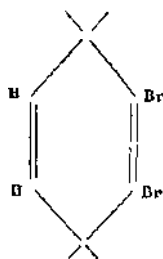
On voit de suite que (3) et (3 bis) sont identiques.

Considérons alors les deux formules (2) et (2 bis). En les

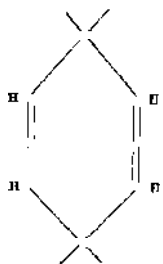
traitant par l'acide acétique glacial et le zinc, la formule (2) doit donner un acide tétrahydrogéné, tandis que la formule (3 bis) indique une régénération de l'acide dihydrotéréphtalique primitif. *Ce c'est cette dernière réaction qui a toujours lieu.*

De plus, l'acide  $\Delta^{2,5}$  dihydrotéréphtalique donne un dibromure de substitution. Si l'on réduit cet acide dibromé, les atomes de brome sont simplement remplacés par des atomes d'hydrogène, et l'acide primitif est régénéré, ce qui exige que les atomes de brome éliminés aient été portés par deux atomes de carbone voisins.

C'est-à-dire que ce dibromure a forcément pour formule



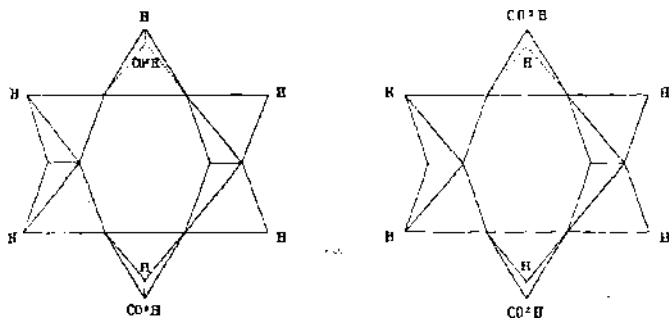
et que par réduction il donne



De sorte que la formule à liaisons para (1) n'est pas possible.

*Remarque.* — La formule de l'acide dihydrotéréphtalique, premier produit de réduction de l'acide téréphtalique, est donc bien  $\Delta^{2,5}$ . Le schéma de cet acide est dès lors bien déterminé;

on peut faire remarquer en outre qu'il contient deux carbones asymétriques, 1, 4 avec symétrie dans la molécule totale, le plan de symétrie passant par les deux carbones asymétriques; il ne peut alors exister que sous deux formes isomériques inactives, *cis* et *trans*, qui sont



2° Acides  $\Delta^{1,5}$  et  $\Delta^{1,4}$  dihydrotéréphtaliques. — L'acide  $\Delta^{2,5}$  dihydrotéréphtalique peut avoir trois autres isomères de position  $\Delta^{1,5}$ ,  $\Delta^{1,4}$ ,  $\Delta^{1,3}$ . Nous allons les étudier tous les trois.

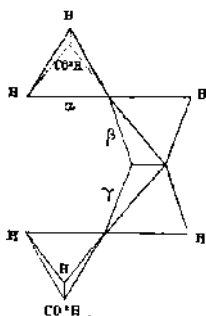
Si l'on chauffe l'acide  $\Delta^{2,5}$  dihydrotéréphtalique, on obtient un nouvel acide dihydrotéréphtalique, que nous appellerons  $\Delta^{1,5}$ , notation que nous allons justifier. De plus cet acide  $\Delta^{1,5}$  chauffé avec une solution de potasse donne encore un nouvel acide dihydro, que nous montrerons être l'acide  $\Delta^{1,4}$ .

C'est en comparant les réactions des acides dihydrotéréphtaliques avec les réactions des dérivés de l'acide muconique, que Bayer a déterminé leur constitution et leurs formules respectives. On trouve entre ces deux séries de composés des rapports si étroits et si constants, une telle conformité dans leurs rôles chimiques, que leurs formules doivent être très analogues. Nous allons indiquer les résultats obtenus, sans entrer dans le détail des recherches.

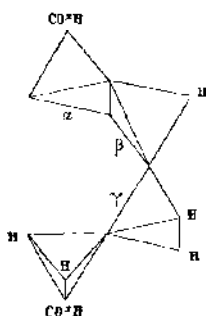
Les molécules de l'acide muconique et de ses dérivés contenant des liaisons doubles, les acides dihydrogénés dont nous nous occupons en contiennent aussi et nous allons pouvoir déterminer leurs formules respectives.

On sait que, si l'on chauffe avec une solution de soude de

l'acide  $\Delta^{\beta,\gamma}$  hydromuconique

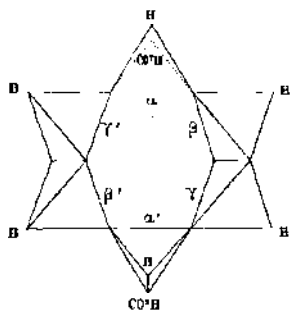


la liaison double se déplace et l'on obtient l'acide  $\Delta^{\alpha,\gamma}$  hydromuconique

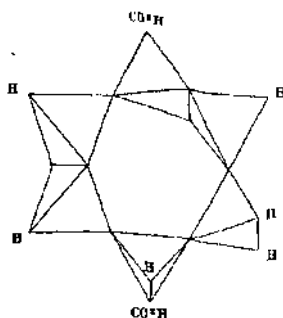


ce qui revient à déplacer la liaison double d'un carbone dans le sens de  $\beta$  vers  $\alpha$ . Cette réaction est très générale.

Alors chauffons avec un peu d'eau de l'acide  $\Delta^{2,5}$  dihydro-téréphthalique

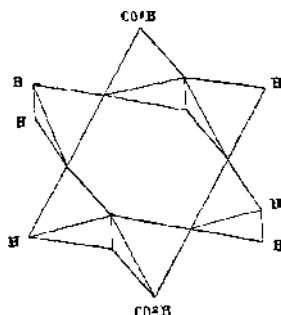


NOUS AURONS



c'est l'acide  $\Delta^{1,5}$  dihydroteréphthalique.

Chauffons ensuite l'acide  $\Delta^{1,5}$  avec une solution de soude; la seconde liaison double se déplacera à son tour d'une manière identique à la première et l'on obtiendra l'acide  $\Delta^{1,4}$  dihydroteréphthalique.

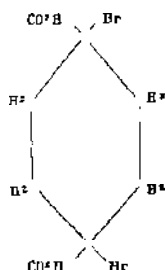


*Remarque I.* — L'acide  $\Delta^{1,4}$  ne peut avoir d'isomères; mais l'acide  $\Delta^{1,5}$  contient un carbone asymétrique et peut exister sous deux formes isomériques inverses, d'une manière entièrement analogue à l'acide  $\Delta^1$  tétrahydroteréphthalique.

*Remarque II.* — On peut aussi considérer les bromures de l'acide  $\Delta^{1,4}$  et, en raisonnant de la même manière que pour l'acide  $\Delta^{1,5}$ , démontrer l'impossibilité d'admettre des liaisons

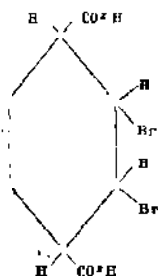
para dans le schéma de sa molécule. Les deux liaisons doubles étant placées ici en diagonale, c'est-à-dire d'une manière très analogue à celles de l'acide  $\Delta^{2,5}$ , les raisonnements sont presque identiques et nous nous dispensons de les exposer une seconde fois.

3<sup>e</sup> Acide  $\Delta^{1,3}$  dihydrotéréphtalique. — Si l'on traite l'acide (1, 4) dibromohexahydrotéréphtalique de substitution



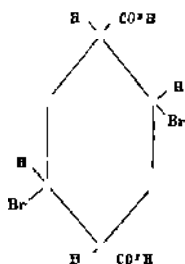
avec une solution alcoolique de potasse, on obtient un acide dihydrotéréphtalique que nous allons montrer être l'acide  $\Delta^{1,3}$ .

Cet acide dihydrotéréphtalique donne avec l'acide bromhydrique un dihydrobromure qui doit avoir la constitution suivante :

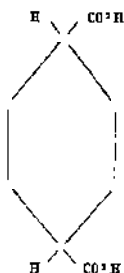


En effet, les atomes de brome ne peuvent être en position para, sans quoi le dibromure obtenu serait identique au di-

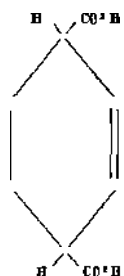
bromure de l'acide  $\Delta^{1,4}$



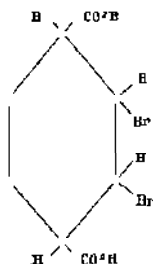
et devrait donner, comme celui-ci, sous l'action de l'acide acétique glacial et du zinc, de l'acide hexahydrotétréptalique :



Or le dibromure d'acide dihydro donne de l'acide  $\Delta^2$  tétrahydrotétréptalique



Il a donc bien la formule



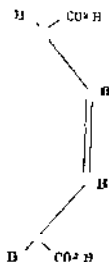
D'autre part, le dibromure d'addition de l'acide  $\Delta^2$  tétrahydro-*téréphtalique* doit évidemment avoir la même formule, car, traité par une solution alcoolique de potasse, il donne de l'acide dihydro-*téréphtalique*.

Nous en déduisons pour cet acide la formule  $\Delta^{1,3}$  suivante



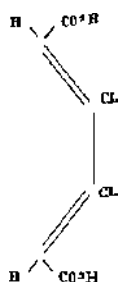
par analogie avec les acides muconiques.

En effet, l'acide hydromuconique

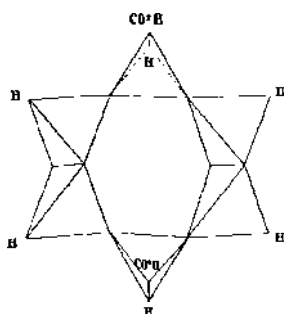




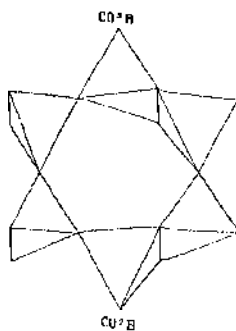
donne un dichlorure de formule



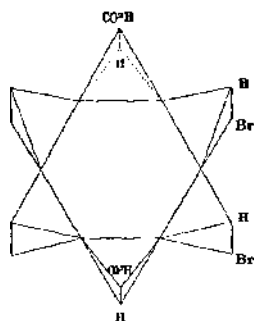
De même, l'acide  $\Delta^2$  tétrahydrotéréphtalique a pour schéma



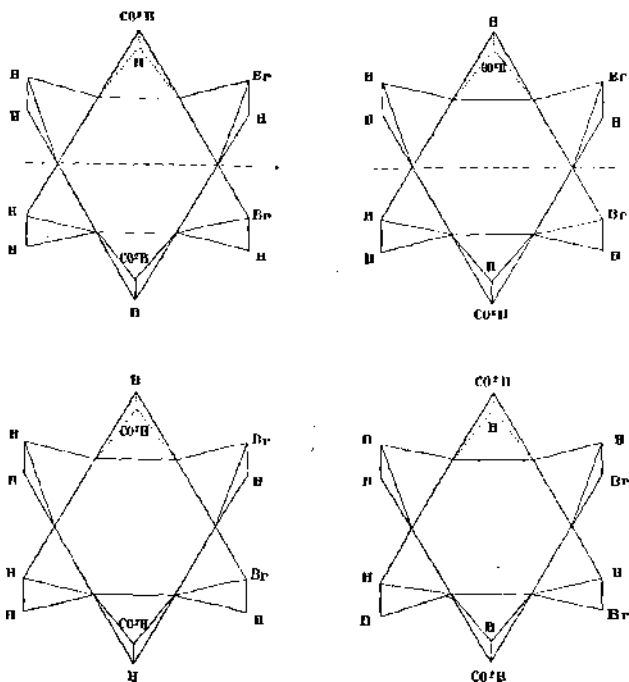
et donnera

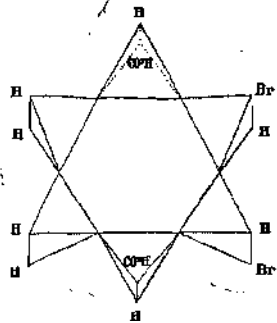
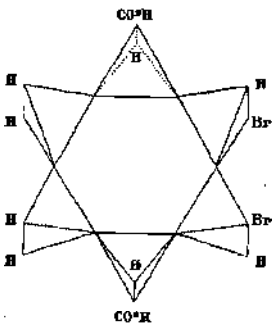
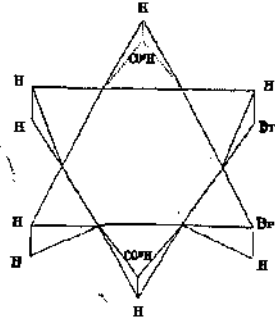
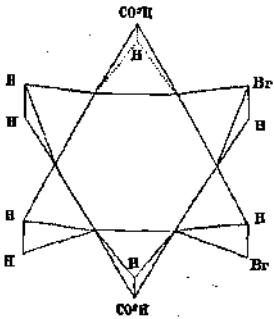
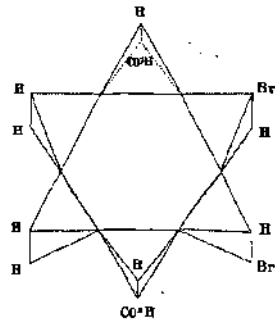
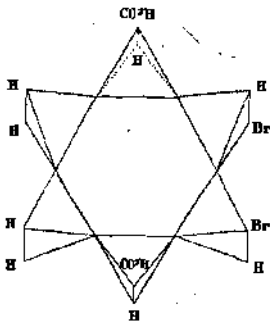


en passant par le composé intermédiaire



*Remarque.* — Ce dernier composé, acide (2,3) dibromohexahydrotéréphtalique, contient quatre carbones asymétriques, avec un plan de symétrie qui passe par les liaisons simples 2 — 3, 5 — 6, perpendiculairement au plan de ces liaisons. Il peut donc exister (*voir sucres*) sous dix formes isomériques, deux inactives, huit actives, deux à deux inverses optiques, qui sont :

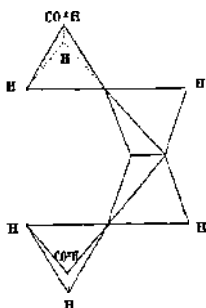




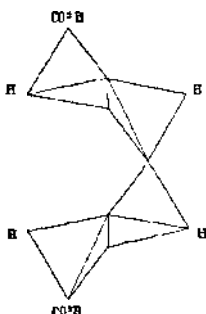
## IV. — ACIDE TÉRÉPHTALIQUE.

L'analogie des dérivés de la série phtalique avec ceux de la série muconique va nous fournir aussi le moyen de déterminer la constitution de l'acide téréphtalique.

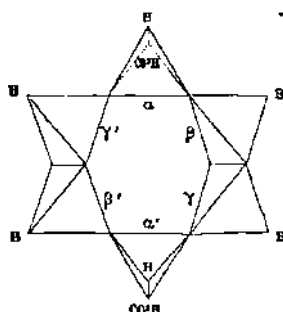
Nous savons que l'acide muconique réduit donne de l'acide hydromuconique, et que, par conséquent, c'est en enlevant à l'acide hydromuconique



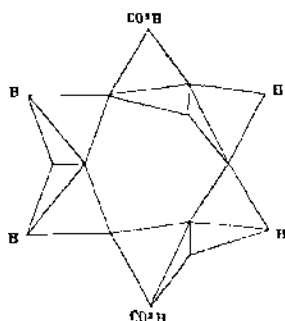
deux hydrogènes, que l'on obtient l'acide muconique



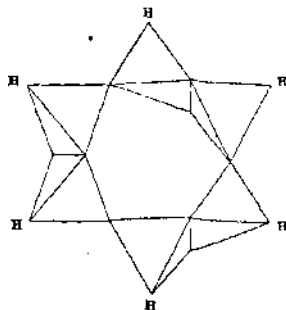
De même, l'acide  $\Delta^{2,5}$  dihydrotéréphtalique



est le premier produit de réduction de l'acide téréphtalique. Donc, si l'on enlève quatre hydrogènes à cet acide  $\Delta^{2,5}$ , on obtiendra l'acide téréphtalique  $\Delta^{1,3,5}$  suivant :

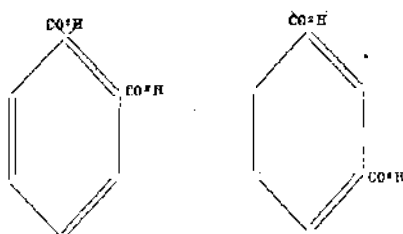


Pour obtenir le benzène, il suffit de distiller cet acide avec de la chaux; les acides carboniques  $\text{CO}_2$  sont tout simplement éliminés et il reste



Telle est la formule de constitution du benzène.

M. Bayer d'ailleurs ne s'en est pas tenu là. L'acide téréphtalique (1,4) a deux isomères de position (1,2) phtalique, et (1,3) isophtalique



Le premier fournit une suite fort nombreuse de dérivés

Dihydrophthaliques	(1, 2),
Tétrahydrophthaliques	(1, 2),
Hexahydrophthaliques	(1, 2).

Pour tous ces acides M. Bayer a déterminé la formule, le schéma et les positions relatives.

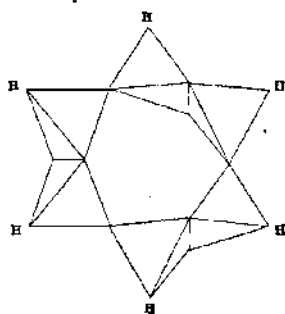
La constitution de l'acide phtalique établie, celle du benzène s'en déduisait aussi, et la formule trouvée était identique à la formule que nous venons de voir.

#### LE BENZÈNE (\*).

Si nous cherchons à construire la molécule du benzène, en partant de la notion du tétraèdre et en admettant que la saturation de deux valences l'une par l'autre, la simple liaison, soit exprimée par le contact de deux *sommets* appartenant à deux tétraèdres, et la saturation de quatre valences appartenant à deux atomes de carbone, ou la double liaison, par la coïncidence de deux *arêtes* des tétraèdres, nous avons vu qu'on arrive à la figure suivante, qui n'est, en définitive, que

(\*) Extrait du Mémoire de M. Friedel *Sur les hexachlorures de benzène Bull. Soc. chim.*, 9 janvier 1891).

la traduction dans l'espace de la formule de Kékulé :



On sait à quelles objections cette formule a donné lieu. Il semblait qu'elle indiquât l'existence possible de deux ortho-dérivés du benzène. Nous pensons que cette objection peut être écartée par l'hypothèse très simple et très naturelle que l'action d'un atome ou d'un radical monoatomique dépend de la distance, toutes choses égales. Or, on voit que chaque atome d'hydrogène est porté par un atome de carbone, lié lui-même par une valence à un atome de carbone exactement pareil, et par deux valences à un autre. Ils sont donc dans des conditions exactement pareilles, et il semble naturel d'admettre que, si les distances des atomes d'hydrogène ou des radicaux qui les remplacent, c'est-à-dire des sommets libres des tétraèdres, sont égales, les actions réciproques seront égales. Or, notre figure peut parfaitement satisfaire à ces conditions :

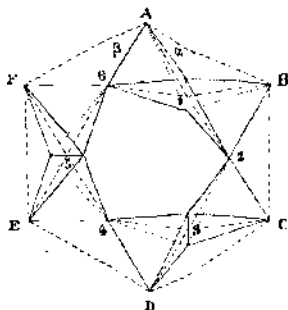
Le calcul indique que les sommets libres des tétraèdres sont équidistants quand les arêtes de l'hexagone formées par les sommets extérieurs feront, avec les arêtes des tétraèdres qui sont situées dans le même plan, des angles de

$$\beta = 39^{\circ} 1' 58'',$$

et avec les traces de ce même plan sur les faces extérieures

des tétraèdres qui lui sont normales, des angles de

$$\alpha = 26^{\circ} 14'.$$



Alors les angles de l'hexagone symétrique 123456 formé par les intersections de ce plan qui renferme les sommets libres, avec les faces intérieures des tétraèdres normales à ce plan, seront de  $148^{\circ} 36'$  aux sommets où se feront les simples liaisons 2, 4, 6, et de  $91^{\circ} 24'$  aux sommets où se font les doubles liaisons 1, 3, 5.

On obtient ainsi une figure d'une grande symétrie, dans laquelle il est bon de remarquer que les tétraèdres successifs sont fort peu déviés de la position qui semble devoir être leur position normale par rapport à ceux auxquels ils sont attachés, si les tétraèdres étaient unis *simplement* deux à deux.

En effet, la direction qui paraît devoir être la direction de l'attraction pour deux tétraèdres unis par un sommet est celle qui va des sommets aux centres de gravité des bases, c'est-à-dire celle des axes ternaires du cube qui font, avec les arêtes du tétraèdre, des angles de  $35^{\circ} 16'$ . La déviation de cette direction pour la figure ci-dessus est donc de  $3^{\circ} 46'$  pour chacun des tétraèdres. Pour les doubles liaisons, l'action attractive semble devoir s'exercer suivant le plan bissecteur des dièdres opposés de deux tétraèdres réunis par une arête; la déviation est un peu plus forte et monte, pour chaque tétraèdre, à  $9^{\circ}$ .





## CHAPITRE V.

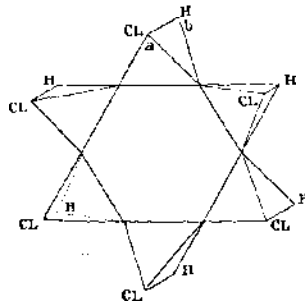
## DÉRIVÉS DU BENZÈNE.

## I. — LES HEXACHLORURES DE BENZÈNE.

I. M. J. Meunier a découvert, il y a quelque temps, ce fait intéressant qu'il existe deux hexachlorures de benzène  $C^6H^2Cl^4$ . L'un est l'hexachlorure ordinaire cristallisant dans le système clinorhombique, l'autre cristallise dans le système octaédrique.

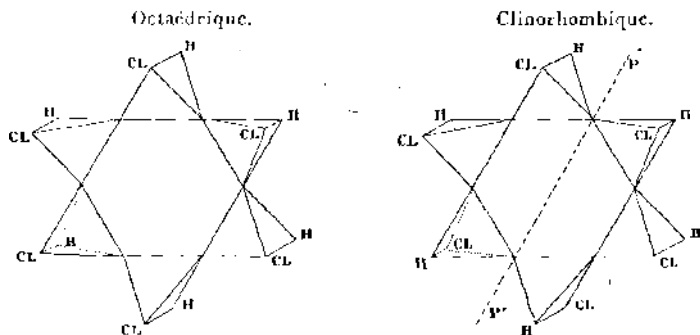
Nous allons chercher à interpréter cette isomérisie.

En admettant, pour le benzène, le symbole qui vient d'être construit, il est facile de voir que les produits d'addition devront se former, comme d'habitude, par la rupture d'une double liaison, et, par conséquent, lors d'une addition de Cl, par exemple, les arêtes des deux tétraèdres qui aboutissent à la liaison commune viendront se placer dans le plan qui passe par les liaisons simples primitives; tandis que les arêtes qui portent chacune un atome d'hydrogène et un atome de chlore se placeront normalement à ce plan, par exemple *ab*.



Ce plan coupe ainsi chaque arête telle que  $ab$  en son milieu. De plus, les deux atomes de chlore se trouveront d'un même côté du plan dans la position *cis*, pour se servir de l'expression de M. Beyer. En poursuivant ce raisonnement, on voit qu'il ne peut se former, par addition de  $3\text{Cl}^2$  au benzène, que deux composés, l'un *cis*, l'autre *trans*.

Les schémas des deux hexachlorures octaédrique et clinorhombique sont :



Remarquons de suite que l'hexachlorure octaédrique admet le plan des simples liaisons comme plan de symétrie; il a donc une symétrie hexagonale. Au contraire, l'hexachlorure ordinaire admet, comme plan de symétrie, un plan perpendiculaire au plan des simples liaisons, et dont la trace sur celui-ci est  $PP'$ . La symétrie de ce dernier schéma est donc clinorhombique.

II. *Positions relatives dans les stéréoisomères. Proportions relatives.* — Nos schémas nous montrent que, dans l'hexachlorure octaédrique, les atomes de chlore sont d'un même côté du plan de symétrie, tandis que, dans l'hexachlorure ordinaire, quatre sont d'un même côté de ce plan, et deux de l'autre côté.

On peut remarquer de plus que, si la rupture des doubles liaisons par le chlore se produisait indifféremment des deux manières dont elle peut se faire pour chaque liaison, on devrait toujours avoir pour 1 partie de l'isomère *cis*, 3 parties de l'isomère *cistrans*.

En effet, après la fixation de la première molécule de chlore, la deuxième pourrait se fixer de deux manières différentes et fournir, si tout se faisait indifféremment dans les deux sens, autant du composé *cis* que du composé *trans*. Pour la troisième molécule, agissant sur le tétrachlorure *cis*, elle donnerait autant d'hexachlorure *cis* que d'hexachlorure *trans*; agissant sur le tétrachlorure *trans*, elle ne pourrait donner que de l'hexachlorure *trans*. Donc, 1 de *cis* pour 3 de *trans*.

Nous ferons remarquer que ces conclusions, qui seraient parfaitement rigoureuses si les produits formés par l'addition du chlore étaient des composés énantiomorphes, ne différant que par le pouvoir rotatoire, ne le sont plus quand il s'agit, comme dans le cas présent, de composés isomériques, différant l'un de l'autre d'une manière plus profonde par leur structure et par leurs propriétés. Néanmoins, les différences d'action du chlore sur les composés intermédiaires formés peuvent être faibles, au moins dans certaines circonstances, et le raisonnement ci-dessus exposé peut nous donner une idée approximative de ce qui se passe.

C'est ce qui a lieu pour le benzène quand on le soumet au soleil à l'action d'un courant lent de chlore, en ayant soin de bien le refroidir. On obtient un mélange des deux hexachlorures, duquel on peut, par des cristallisations successives dans le chloroforme, retirer une partie d'hexachlorure octaédrique pour 4 parties et même 3p,3 d'hexachlorure clinorhombique.

L'expérience a été répétée plusieurs fois et a donné toujours à peu près le même résultat. Il faut remarquer d'ailleurs que la séparation n'est jamais absolue, et qu'il reste toujours une petite quantité d'un mélange dont on n'arrive plus à retirer ni de l'un ni de l'autre hexachlorure. La quantité en est d'autant plus grande que l'on a moins pris soin de refroidir le benzène et la difficulté de séparation provient sans doute de la formation d'une petite quantité de benzènes chlorés. Il importe d'ajouter que les proportions des deux chlorures sont très différentes quand on étend le benzène de chloroforme. Dans ce cas, il se produit seulement 1 partie d'hexachlorure octaédrique pour 45 d'hexachlorure ordinaire.

En outre des proportions relatives des deux hexachlorures

formés, qui semblent indiquer qu'il faut donner à l'hexachlorure octaédrique la formule *cis*, nous ferons remarquer que la symétrie plus grande de cette formule, mise à côté de la plus grande stabilité, de la densité plus forte, du point d'ébullition plus élevé de l'hexachlorure octaédrique, devait conduire à la même conclusion.

Il est encore un autre argument qui nous semble important, et dans lequel nous rencontrons entre la symétrie cristalline et la symétrie moléculaire une coïncidence qui peut difficilement être regardée comme fortuite :

**Hexachlorure ordinaire.** — Si l'on se reporte au schéma de l'hexachlorure ordinaire, on voit que sa molécule a une symétrie clinorhombique. Elle admet un plan de symétrie normal au plan des simples liaisons, et dont la trace sur celui-ci est *PP'*. Or, l'hexachlorure ordinaire cristallise en prismes clinorhombiques.

**Hexachlorure octaédrique.** — Quant à l'hexachlorure de M. Meunier, il a été décrit par ce jeune savant comme cristallisant en octaèdres du type cubique sans action sur la lumière polarisée. Lorsqu'on le fait cristalliser dans le benzène ou dans le chloroforme, il s'y dépose en jolis octaèdres extrêmement brillants, qui ont exactement l'aspect, et même les angles de l'octaèdre régulier, quoique les faces ne soient pas exactement en zone et donnent pour la plupart des images multiples.

Mais, lorsqu'on les examine en lumière polarisée, on voit qu'ils agissent sur celle-ci. On reconnaît alors que l'octaèdre est en réalité formé par le groupement de huit pyramides ayant pour bases les faces de l'octaèdre, et ayant leurs sommets réunis au centre du cristal. Ces pyramides sont formées d'une substance biréfringente à axe négatif et l'axe *optique*, pour chaque pyramide, coïncide avec l'axe de la pyramide.

Si le cristal que l'on observe est couché sur une face de l'octaèdre, deux pyramides, la supérieure et l'inférieure, dont l'axe commun coïncide avec celui de l'instrument, sont sans action sur la lumière; par contre, les six pyramides laté-

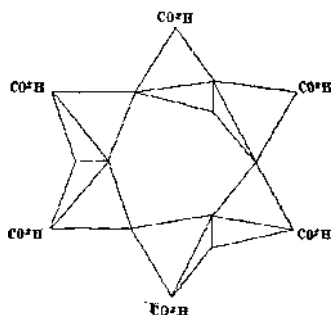
rales agissent toutes, sauf quand on amène leurs sections principales, c'est-à-dire les plans normaux aux bases passant par les sommets latéraux de l'octaèdre, à coïncider avec le plan de polarisation du polariseur ou de l'analyseur croisés. (Il ne faut pas oublier que les pyramides contiguës se recouvrent en partie, ce qui complique le phénomène.)

En taillant un cristal parallèlement à une face de l'octaèdre, on peut faire disparaître l'une des pyramides ayant sa base parallèle à cette face et une portion des trois pyramides inférieures contiguës. On voit alors en lumière parallèle une petite région centrale hexagonale sans action sur la lumière polarisée, entourée de six secteurs qui agissent, sauf quand leurs sections principales coïncident avec les plans de polarisation du polariseur ou de l'analyseur croisés. Lorsqu'on peut observer un cristal posé sur une face du cube, ce qui arrive quelquefois, les cristaux déposés dans le benzène présentent souvent, outre les faces  $\alpha^1$ , la face  $p$ ; on voit celle-ci coupée par ses diagonales en triangles qui s'éteignent simultanément lorsque les arêtes de la face  $p$  sont parallèles ou perpendiculaires au plan de polarisation.

Il est certain que nous avons affaire à une substance pseudo-cubique, dont les octaèdres sont formés par le groupement des 8 pyramides triangulaires appartenant à une substance à symétrie cristalline rhomboédrique ou hexagonale. Or, la symétrie de la molécule de l'hexachlorure octaédrique est hexagonale. C'est, pensons-nous, une raison de plus pour admettre l'interprétation de l'isomérisie que nous étudions, par les schémas proposés ci-dessus.

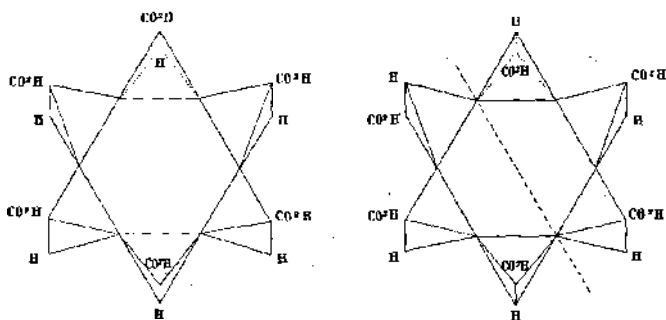
## II. — LES ACIDES HYDROMELLIQUES.

Le benzène donne un produit hexacarbonique, l'acide mellique



cet acide donne aussi par hexasubstitution deux produits dont l'isomérisie n'avait pu être interprétée.

Ces deux produits sont à l'acide mellique ce que les hexachlorures de benzène sont au benzène. C'est encore à M. Bayer que nous devons d'avoir déterminé leur constitution. Il y a deux acides melliques hexahydrogénés, l'acide hydromellique, et l'acide isohydromellique; M. Bayer a montré qu'il y avait deux isomères cis et trans et dont les schémas sont



Nous terminerons avec ces derniers exemples l'exposé de la nouvelle théorie.

Nous voyons que toutes les fois qu'il y a asymétrie, la Stéréochimie est indispensable pour interpréter les isoméries, ou les réactions; de même dans le cas de dérivés éthyléniques.

En revanche, pour le benzène, et tous les composés qui s'en déduisent par *substitution*, c'est-à-dire sans rupture de double liaison, l'ancienne théorie est parfaitement suffisante; mais pour les composés *d'addition*, au contraire, elle ne saurait plus satisfaire.





---

## QUATRIÈME PARTIE.

### VARIATIONS, EN GRANDEUR ET EN SIGNE, DE L'INTENSITÉ DU POUVOIR ROTATOIRE D'UNE MOLÉCULE. DE LA NOTION DU PRODUIT D'ASYMÉTRIE.

---

Nous avons indiqué les principaux résultats acquis par la Stéréochimie. Nous avons montré comment, après avoir satisfait aux conditions que nous lui avons imposées, elle nous donne au delà de ce que nous demandions, en prédisant des phénomènes que l'expérience n'a jamais controuvé. Mais ce qu'il y a de plus remarquable, c'est qu'elle est susceptible d'une certaine généralisation et donne, chose merveilleuse, la relation en grandeur et en signe entre le pouvoir rotatoire d'une molécule active et sa dissymétrie. C'est la partie la plus nouvelle et peut-être la plus captivante de la Stéréochimie. Nous la devons aux recherches de M. Guye et nous allons essayer de l'exposer brièvement ici, d'après sa conférence faite à la Société chimique, dont nous transcrivons la plus grande partie (1).

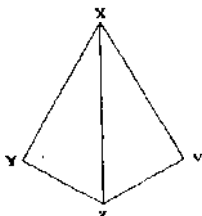
#### I. -- DÉFINITIONS.

Nous avons vu, par les analogies que nous avons pris soin de faire remarquer entre les divers groupes des composés *actifs*, que nous avons étudiés, que l'on peut toujours mettre

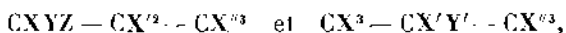
---

(1) *Conf. Soc. chim.* (1891).

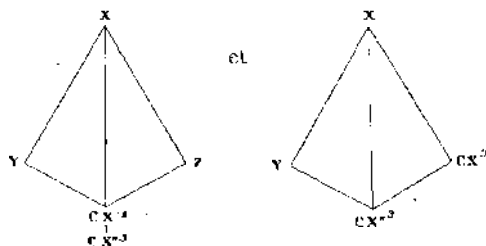
une molécule active sous la forme



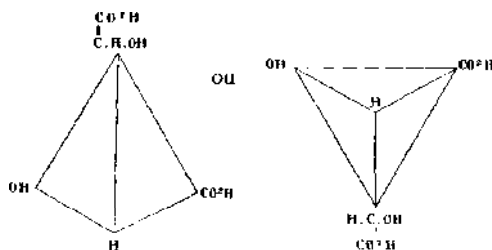
en ne mettant en évidence que l'un des tétraèdres, ou le tétraèdre dissymétrique qu'elle contient, X, Y, Z, V pouvant représenter des tétraèdres eux-mêmes, avec les radicaux qui leur sont combinés. Ainsi nous avons représenté les molécules



qui contiennent trois tétraèdres, chacune par un seul tétraèdre (*Corps à trois carbones simplement liés*, § II) :



De même nous pouvons réduire les deux tétraèdres représentant les acides tartriques à un seul, et représenter l'acide droit, par exemple, par



Nous ferons ainsi à l'avenir, mettant en évidence la partie dissymétrique de la molécule, la seule qui nous intéresse pour le moment.

**Centre de gravité d'un schéma tétraédrique.** — Considérons un tétraèdre  $CXYZV$  avec ses quatre radicaux, et faisons abstraction de tout dans cette molécule, pour ne conserver que sa forme tétraédrique, et les poids des quatre radicaux appliqués à ses sommets. Ces poids, en tant que poids graves, sont quatre forces parallèles; le point d'application de la résultante de ce système de forces est son centre de gravité. Ce point est ce que nous appellerons le *centre de gravité du schéma tétraédrique*. Nous allons maintenant choisir des repères pour pouvoir déterminer sa position.

**Position du centre de gravité.** — Supposons un instant que l'on ait  $X = Y = Z = V$ ; nous retombons sur la molécule  $CX^4$ ; celle-ci admet six plans de symétrie qui se coupent tous en un point, le centre de figure du tétraèdre. De plus, ce centre coïncide avec le centre de gravité du système des forces graves  $X$ . Dans ce cas particulier nous connaissons donc la position du centre de gravité. De ces données nous allons alors déduire la position du centre de gravité dans un tétraèdre dissymétrique.

Conservons par la pensée au tétraèdre  $CXYZV$  considéré les six plans de symétrie du tétraèdre primitif qui lui a donné naissance; c'est-à-dire tels que chacun d'eux passe par une arête et coupe l'arête opposée en son milieu. Tels sont les repères que nous cherchions: en effet, la position du centre de gravité sera connue si nous avons les distances de ce centre aux six plans.

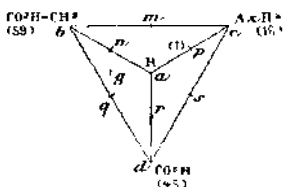
Supposons, par exemple, qu'un tétraèdre ait d'abord trois sommets également chargés, et le quatrième plus fortement chargé que les trois autres; le centre de gravité se rapprochera de ce sommet; il quittera le centre de symétrie du tétraèdre en restant à des distances égales de cinq des plans, et à une distance du sixième différente des autres.

En appliquant successivement ce raisonnement, dans le cas

où les masses appliquées deviennent peu à peu inégales, nous arrivons à formuler cette règle :

*Si l'on suppose les masses concentrées aux quatre sommets du tétraèdre schématisé, le centre de gravité du schéma se trouve situé, relativement à chaque plan de symétrie, du côté du sommet de poids maximum.*

Ceci nous donne une idée assez nette et précise de la position du centre de gravité. Prenons un exemple : l'acide amidosuccinique



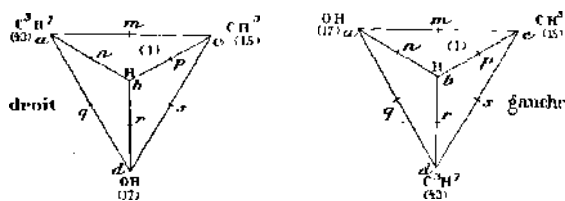
Mettons les poids de chaque radical et marquons les milieux des six arêtes  $m$ ,  $n$ ,  $p$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $s$ . Nous voyons de suite que le centre sera quelque part en  $g$  du même côté que  $b$  du plan  $acd$ , du même côté que  $d$  du plan  $acb$ , du même côté que  $b$  du plan  $amd$ , etc.

## II. — CORRÉLATION ENTRE LE POUVOIR ROTATOIRE ET LA POSITION DU CENTRE DE GRAVITÉ DU SCHÉMA.

Lorsque l'on considère toute une suite de dérivés d'un corps actif, il est aisé de remarquer que l'intensité du pouvoir rotatoire des composés examinés, loin de rester constante, subit au contraire des variations assez étendues et peut même changer de signe. D'où proviennent ces variations, quelle en est la cause, est-il possible de les prévoir? C'est ce que nous allons étudier, en considérant la corrélation qui existe entre l'activité d'une molécule et sa dissymétrie.

Quelle que soit la cause des changements de signe dans l'activité optique, ou, ce qui est la même chose, des changements de dissymétrie dans les dérivés d'un corps actif, l'idée la plus simple que l'on puisse s'en faire, est d'admettre que cette cause est la même que celle qui fait changer le signe

du pouvoir rotatoire lorsqu'on passe d'un corps actif lévogyre, par exemple, à son isomère dextrogyre. Voyons par quels signes caractéristiques ces transformations se traduisent sur nos schémas stéréochimiques, et, pour prendre un exemple bien défini, considérons les isomères droit et gauche de l'alcool amylique secondaire



On passe du schéma du corps droit à celui du corps gauche en intervertissant les positions des deux groupes propyle et oxhydrile par exemple. Nous voyons que dans ces deux figures tout est identique, avec cette différence que le centre de gravité, qui dans la première figure est du même côté que  $d$  du plan  $bac$ , passe, dans la seconde, du même côté que  $d$ . Relativement à tous les autres plans de symétrie, le centre de gravité reste dans l'un et l'autre schéma des mêmes côtés de ces plans.

Généralisant cette remarque et l'appliquant non seulement aux isomères actifs, mais à leurs dérivés de substitution, nous pourrions formuler les deux lois suivantes :

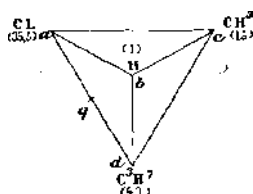
**PREMIÈRE LOI.** — *Toutes les fois qu'une substitution effectuée dans un corps actif amènera un déplacement du centre de gravité d'un schéma tétraédrique, relativement à l'un quelconque de ses plans de symétrie, le pouvoir rotatoire du substitué changera de signe.*

**SECONDE LOI.** — *Toutes les fois que par le fait d'une substitution le centre de gravité du schéma tétraédrique restera des mêmes côtés des plans de symétrie, le pouvoir rotatoire du substitué conservera le même signe.*

Donnons quelques exemples pour fixer les idées.

**Dérivés amyliques secondaires.** — Le chlorure dérivé de

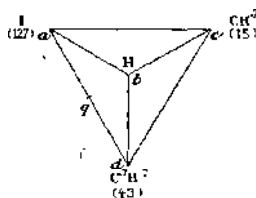
l'alcool amylique secondaire est représenté par le schéma



Il est facile de voir que le centre de gravité de cette molécule se maintient des mêmes côtés des plans de symétrie que le centre de gravité de l'alcool amylique lévogyre. Il sera donc lévogyre.

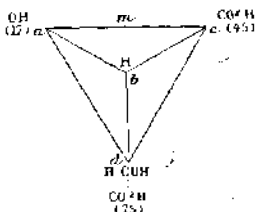
C'est ce que l'expérience vérifie.

Mais si, au lieu de remplacer le groupe  $\text{OH} = 17$  par  $\text{Cl} = 35,5$ , nous le remplaçons par  $\text{I} = 127$ , le centre de gravité qui était du même côté que  $d$  du plan  $bqc$  sera du même côté que  $a$  de ce plan :

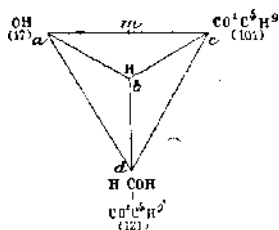


L'iodure d'amylic secondaire dérivé de l'alcool amylique gauche sera donc dextrogyre. C'est encore ce que l'expérience vérifie.

**Dérivés tartriques.** — L'acide tartrique droit, caractérisé par deux carbones d'asymétrie semblable, mais inverse, peut être représenté en ne mettant en évidence que l'un d'eux, par le schéma

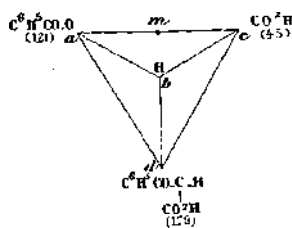


1° Si l'on remplace successivement les H des *carboxyles* par les radicaux de masses croissantes  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}^2\text{H}_5$ ,  $\text{C}^3\text{H}_7$ ,  $\text{C}^4\text{H}_9$ , . . . ,  $\text{C}^5\text{H}_9$  par exemple :



le centre de gravité reste des mêmes côtés des plans de symétrie, bien qu'en s'éloignant de plus en plus du centre pour se rapprocher des sommets *c* et *d*. Tous les éthers de l'acide tartarique droit seront donc dextrogyres et de plus en plus. C'est ce que l'expérience vérifie.

Si l'on opère au contraire la substitution en remplaçant les H alcooliques du schéma de l'acide tartarique par le radical benzoyle  $\text{C}^6\text{H}_5\text{CO}$ ,

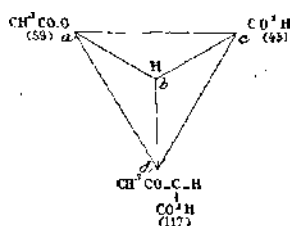


le centre de gravité, qui était du même côté que *c* du plan *bmd*, passe du même côté que *a*. L'acide dibenzoyltartarique est donc lévogyre.

Si maintenant on remplace les H des *carboxyles* par les radicaux  $\text{CH}_3$ , . . . ,  $\text{C}^2\text{H}_5$ , les substitutions auront pour effet de rapprocher le centre de gravité du plan *bmd* et les éthers dérivés de l'acide dibenzoyltartarique seront lévogyres, mais de moins en moins. C'est encore ce que l'expérience montre.

2° Au lieu du radical benzoyle, nous aurions pu substituer

le groupe plus léger acétyle  $\text{CH}^3\text{CO}$  :



L'acide diacétyletartrique qui en résulte sera donc encore lévogyre, mais moins que l'acide dibenzoyletartrique.

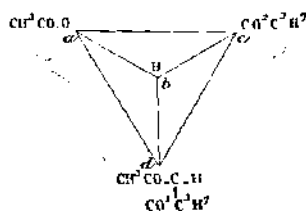
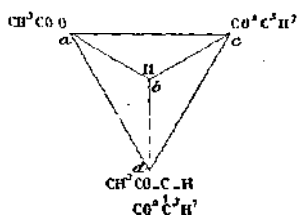
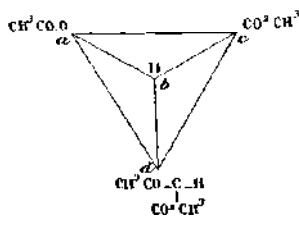
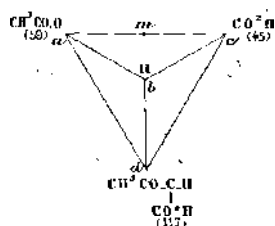
Et si enfin, on substitue alors aux H des carboxyles, dans le schéma actuel, les radicaux  $\text{CH}^3$ , ...,  $\text{C}^2\text{H}^5$ , nous chargeons les carboxyles, de sorte qu'à un certain moment le centre de gravité repassera du même côté que *c* du plan *bam*.

Les éthers de cet acide, à partir d'un certain terme, seront donc dextrogyres, bien que dérivant d'un acide lévogyre.

En effet, on a pour l'intensité du pouvoir rotatoire :

Acide diacétyletartrique.....	-23,1
Éther méthyletartrique.....	-14,3
Éther propylique.....	+6,5
Éther isobutylique.....	+10,3

Les schémas correspondants sont :



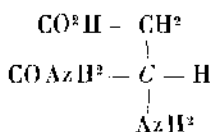


III. — DU PRODUIT D'ASYMÉTRIE.

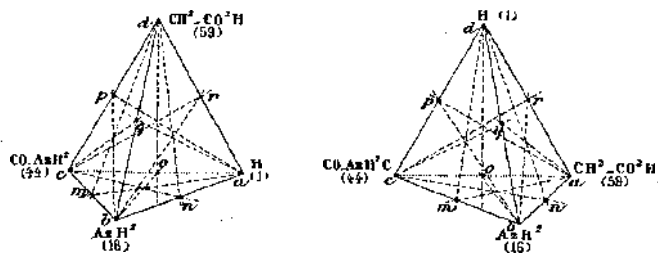
Nous n'avons considéré jusqu'à présent que le cas où la substitution opérée sur un corps actif produit dans le schéma un déplacement relativement à un seul des plans primitifs de symétrie.

Voyons maintenant ce qui arriverait si de semblables déplacements se produisaient relativement à plusieurs de ces plans. On peut alors isoler chacun de ces déplacements, et les considérer, par la pensée, comme se produisant successivement. Dans ce cas, l'activité optique du substitué sera de même signe que celle du corps type, si le nombre des déplacements est pair; et de signe contraire, si le nombre de ceux-ci est impair. On n'a pu jusqu'ici réaliser des substitutions permettant de contrôler nettement cette manière de voir, les corps actifs employés s'étant racémisés. Mais ces conclusions peuvent être vérifiées lorsqu'on passe d'un corps droit à son isomère gauche et réciproquement.

Ainsi prenons l'asparagine



dont les isomères droit et gauche sont obtenus en permutant les groupes H et CO<sup>2</sup>H — CH<sup>2</sup>, par exemple :



Le centre de gravité dans les deux figures occupe, relative-

vement à chacun des plans, les positions suivantes. Il est dans la

*fig.* 1 du côté *b*, et dans la *fig.* 2 du côté *a* du plan *end*,  
*fig.* 1 du côté *c*, et dans la *fig.* 2 du côté *a* du plan *bod*,  
*fig.* 1 du côté *c*, et dans la *fig.* 2 du côté *c* du plan *amd*,  
*fig.* 1 du côté *d*, et dans la *fig.* 2 du côté *a* du plan *brc*,  
*fig.* 1 du côté *d*, et dans la *fig.* 2 du côté *b* du plan *aqc*,  
*fig.* 1 du côté *d*, et dans la *fig.* 2 du côté *c* du plan *apb*.

Nous voyons qu'il n'y a que le plan *amd* relativement auquel la position du centre de gravité ne change pas. Le changement de signe du pouvoir rotatoire est accompagné d'un nombre impair de déplacements, conformément à l'interprétation donnée plus haut.

Ce sont ces considérations qui conduisent à grouper tous les faits que nous venons d'exposer autour d'une notion plus générale, le *produit d'asymétrie*.

Si l'on désigne, en effet, par  $d_1, d_2, d_3, d_4, d_5, d_6$  les distances du centre de gravité du schéma moléculaire à chacun des plans primitifs de symétrie, et si l'on convient en outre de regarder pour chaque plan les distances comptées d'un certain côté du plan comme positives, et comme négatives celles comptées de l'autre côté, le choix des + et des - étant arbitraire, mais restant le même dans une même série de dérivés, le produit

$$P = d_1 d_2 d_3 d_4 d_5 d_6,$$

ou *produit d'asymétrie*, est une mesure de la dissymétrie moléculaire du schéma tétraédrique.

S'il en est réellement ainsi, il suffit de faire une seule hypothèse : l'activité est une fonction simple de ce produit et varie dans le même sens. Une discussion rapide nous montrera les conséquences de cette hypothèse qui a toujours été, en général, vérifiée expérimentalement :

1° Si, par le fait d'une substitution opérée sur un corps actif, on passe à un dérivé symétrique, l'activité disparaît.

Il doit en être ainsi, car l'un au moins des six facteurs du produit d'asymétrie s'annule et l'on a  $P = 0$ .

2° Si l'on passe d'un corps dextrogyre à son isomère lévo-

gyre, on verra facilement que le nombre des facteurs  $d_1, d_2, d_3, d_4, d_5, d_6$  qui changent de signe est toujours impair, ce qui justifie le changement de signe du pouvoir rotatoire.

En outre, chacun des six facteurs conserve sa valeur absolue, ce qui est d'accord avec l'identité, en valeur absolue, des pouvoirs rotatoires de deux isomères droit et gauche.

3° Si, à la suite d'une substitution, le centre de gravité du schéma passe d'un côté à l'autre d'un plan de symétrie, le signe du facteur relatif à ce plan changera de signe et, par suite, le signe du produit changera de signe aussi (*Loi I*).

4° Si la substitution laisse le centre de gravité des mêmes côtés de tous les plans de symétrie, le sens optique du substitué sera le même que celui du corps dont il dérive, chacun des facteurs de  $P$  conservant son signe (*Loi II*).

Nous voyons bien que cette fonction nouvelle  $P$  remplit le but que nous nous étions proposé; elle représente la relation entre le pouvoir rotatoire d'une molécule et sa dissymétrie.

**Autre forme de la fonction  $P$ .** — Nous ne pouvons calculer les distances  $d_1, d_2, d_3, d_4, d_5, d_6$  d'une manière absolue; la formule précédente serait donc trop théorique et il convient de la remplacer par la suivante qui donne des résultats encore plus précis et plus tangibles en un certain sens.

Soient  $g_1, g_2, g_3, g_4$  les masses disposées aux sommets du tétraèdre schématique considéré; nous allons pouvoir exprimer maintenant la relation entre le pouvoir rotatoire de la molécule et le changement des masses  $g_1, g_2, g_3, g_4$  par l'expression

$$P = (g_1 - g_2)(g_1 - g_3)(g_1 - g_4)(g_2 - g_3)(g_2 - g_4)(g_3 - g_4),$$

qui est le produit des différences des masses prises deux à deux.

Supposons que, au commencement, on ait

$$g_1 > g_2 > g_3 > g_4.$$

Nous pouvons toujours supposer cela, car il suffit de choisir convenablement  $g_1, g_2, g_3, g_4$ . Aux conclusions déjà établies

par la relation

$$P = d_1 d_2 d_3 d_4 d_5 d_6,$$

nous pouvons ajouter les suivantes :

1°  $g_1$  varie seul, et reste  $> g_2$ . En ce cas, le pouvoir rotatoire sera positif et varie dans le même sens.

$g_1 = g_2$ . -- Le pouvoir rotatoire s'annule.

$g_1$  varie en restant plus petit que  $g_2$ . En ce cas, le pouvoir rotatoire est négatif et varie dans le même sens.

2° Au lieu du groupe maximum  $g_1$ , faisons varier le groupe minimum  $g_4$  et lui seul.

$g_4$  varie en restant plus petit que  $g_3$ . Le pouvoir rotatoire est positif, mais varie en sens inverse de  $g_4$ .

$g_4 = g_3$ . — Le pouvoir rotatoire est nul.

$g_4$  varie en restant plus grand que  $g_3$ . Le pouvoir rotatoire est négatif et varie toujours en sens inverse.

3° On traiterait de même les cas où  $g_2$  et  $g_3$  varieraient seuls, et l'on arriverait encore à ces conclusions dans le cas de plusieurs substitutions, en combinant les résultats précédents : Si le nombre des facteurs qui changent de signe dans l'expression de  $P_1$  est pair, le pouvoir rotatoire du substitué ne change pas de signe; si ce nombre est impair, le pouvoir rotatoire change de signe.

Cette seconde expression de  $P_1$  est donc préférable à la première, puisqu'elle ne contient que des éléments connus, et permet de prévoir dans une série de dérivés d'un corps actif tous les changements de signe que subira le pouvoir rotatoire; les raisonnements précédents nous montrent comment. La précision de ces indications est remarquable.

#### IV. — EXCEPTIONS APPARENTES. LEUR INTERPRÉTATION.

D'après la formule

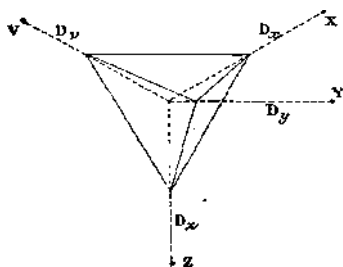
$$P = (g_1 - g_2)(g_1 - g_3)(g_1 - g_4)(g_2 - g_3)(g_2 - g_4)(g_3 - g_4),$$

si deux groupes  $g$  quelconques deviennent égaux,  $P$  s'annule. Pourtant il peut arriver que certains composés aient deux de leurs groupes égaux et qu'ils soient tout de même

actifs. Comment cela? C'est encore à M. Guye que nous devons l'explication de ce phénomène :

Reprenons d'une façon plus générale l'étude du problème que nous nous sommes proposé.

Les centres de gravité des groupes X, Y, Z, V, saturant un carbone, sont très vraisemblablement à des distances variables de ce carbone. Supposons connues les positions de chacun de ces centres; le problème reviendra à composer les masses X, Y, Z, V, placées non plus aux sommets du tétraèdre, mais sur les prolongements des droites partant du centre de figure du tétraèdre et passant par ses quatre sommets, à des distances  $D_x, D_y, D_z, D_v$  de ce centre.



En effet, en vertu du principe de la liaison mobile, ces droites sont en quelque sorte les axes de rotation de ces groupes, et les centres de gravité de ceux-ci doivent nécessairement s'y projeter.

On démontrerait alors très facilement que l'action de chaque groupe dans la détermination du centre de gravité de la molécule est proportionnelle au produit de la masse considérée, X par exemple, par le bras de levier  $D_x$  sur lequel elle agit. De telle sorte qu'en désignant d'une façon abrégée ce produit par l'expression *moment du groupe*, on serait conduit à remplacer la règle dont nous avons fait usage pour fixer la position du centre de gravité, par la règle suivante plus générale :

*Relativement à un plan quelconque de symétrie, de part et d'autre duquel se trouvent des masses X et Y, le centre de gravité de la molécule, relativement à ce plan, est situé du côté du sommet de moment maximum.*

Pourquoi les choses se passent-elles généralement comme si les masses étaient concentrées aux quatre sommets du tétraèdre schématique, et dans quels cas l'expérience peut-elle nous révéler que cette hypothèse est trop grossière? Tels sont les points qu'il nous faut examiner.

Sans nous attarder à montrer comment on pourrait calculer les distances  $D_x, D_y, D_z, D_v$ , retenons seulement que les valeurs des distances interatomiques sont, en général, assez voisines les unes des autres (*voir* la Conférence de M. Guye à la Société chimique, 1892).

Cela posé, si les masses  $X, Y, Z, V$  qui servent à calculer les moments  $XD_x, YD_y, ZD_z, VD_v$  sont notablement différentes les unes des autres et vont, par exemple, en croissant, comme c'est le cas des radicaux  $CH^3, \dots, C^2H^3$ , etc., les distances  $D_x, D_y, D_z, D_v$  iront aussi généralement en croissant, de sorte que les moments  $XD_x, YD_y, ZD_z, VD_v$  différeront encore davantage entre eux que les masses  $X, Y, Z, V$  ne diffèrent entre elles. Nous pouvons donc affirmer que si, dans ce cas, les lois du pouvoir rotatoire sont satisfaites, même en supposant les masses concentrées aux quatre sommets du tétraèdre, il en sera de même, à plus forte raison, si nous pouvions tenir compte de  $D_x, D_y, D_z, D_v$ .

Voici maintenant un cas où il pourra en être autrement : c'est lorsque deux au moins des quatre masses  $X, Y, Z, V$  seront presque égales. Il est en effet possible alors que  $X$  étant plus grand que  $Y$ , mais voisin de ce dernier, le moment  $XD_x$  soit cependant inférieur à  $YD_y$  : il suffit pour cela que  $D_y$  l'emporte sur  $D_x$  d'une quantité qui pourra même devenir très petite lorsque  $X$  sera très près d'égaliser  $Y$ .

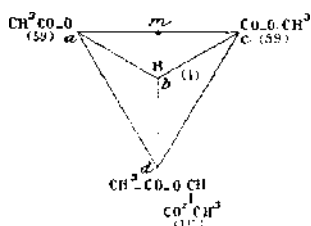
Un examen approfondi de la question nous amène donc à cette double conclusion :

1<sup>o</sup> Tant que les masses des quatre groupes substituants seront notablement différentes les unes des autres, la règle simplifiée pour déterminer la position du centre de gravité est suffisante et permet de prévoir le signe du pouvoir rotatoire; les choses se passeront comme si ces masses étaient concentrées aux quatre sommets du tétraèdre.

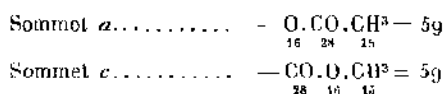
2<sup>o</sup> Mais lorsque deux de ces masses sont égales ou presque égales, la règle simplifiée peut ne plus être applicable, les

effets des bras de leviers pouvant compenser, dans ce cas, les effets des masses.

Les exemples de cas semblables sont rares d'ailleurs; nous en possédons un particulièrement frappant dans le diacétyletartrate de méthyle



Ce composé est caractérisé par deux masses égales; soient



Si ces masses étaient réellement concentrées en *a* et en *c*, le centre de gravité du schéma tétraédrique se trouverait sur le plan de symétrie *bmd*. Il y aurait donc inactivité optique. Il est cependant possible de se rendre compte que la masse occupant le sommet *a* peut agir sur un plus grand bras de levier que celle placée en *c*. Chacune de ces deux masses se décompose, en effet, en trois masses plus petites identiques, 28, 16 et 15, et la masse 28 en *a* agit sur un plus grand bras de levier que la masse 28 en *c*.

Les choses se passent donc comme si la masse CH<sup>3</sup>.CO.O en *a* était plus forte que la masse CO.O.CH<sup>3</sup> en *c*.

Le diacétyletartrate de méthyle doit donc bien être lévogyre, ainsi que le veut l'expérience.

Sur les cent et quelques dérivés actifs sur lesquels se sont portées les recherches de M. Guye, il ne s'en est du reste trouvé que sept dont on ne peut prévoir le signe de l'activité optique en supposant les masses concentrées aux sommets du tétraèdre.

Ces sept composés réalisent tous cette condition d'égalité ou de presque égalité de deux masses.

*Remarque.* - Il est une remarque intéressante à faire et

qui serait tout à fait d'accord avec ces vues nouvelles. Il est bien connu que le pouvoir rotatoire éprouve des variations très appréciables sous l'influence de la température et même disparaît quelquefois complètement. Or on admet que les atomes d'une molécule sont animés de mouvement de rotation ou de vibration autour d'une position fixe, que l'on ne peut confondre avec l'atome lui-même que dans les questions où n'entrent pas des considérations sur la distance des atomes.

Si alors nous chauffons un corps, la dilatation qu'il éprouve peut être expliquée par l'augmentation d'amplitude des mouvements vibratoires des atomes. On peut concevoir ainsi très aisément que les distances des atomes entre eux puissent changer dans un certain rapport, bien faible, mais pourtant assez considérable pour avoir une influence sur le pouvoir rotatoire du corps, la variation des distances interatomiques entraînant forcément avec elle la variation des bras de levier considérés plus haut.

Nous ne faisons ici qu'indiquer une idée qui pourrait être intéressante à développer.

Ce court exposé montrera, nous l'espérons, quel avenir très grand est réservé à la Stéréochimie.

FIN.



---

# TABLE DES MATIÈRES.

---

	Pages.
INTRODUCTION.....	I

## PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I. — Le carbone asymétrique.....	3
CHAPITRE II. — La liaison simple du carbone.....	16
CHAPITRE III. — Composés à cinq, six, sept, ..., douze carbones asymétriques.....	50

## DEUXIÈME PARTIE.

CHAPITRE I. — La double liaison du carbone.....	57
CHAPITRE II. — La triple liaison du carbone.....	71

## TROISIÈME PARTIE.

CHAPITRE I. — Chaînes fermées à trois carbones.....	78
CHAPITRE II. — Chaînes à six atomes de carbone.....	90
CHAPITRE III. — Composés cycliques à liaisons doubles.....	101
CHAPITRE IV. — Le benzène.....	116
CHAPITRE V. — Les dérivés du benzène.....	139

## QUATRIÈME PARTIE.

VARIATIONS, EN GRANDEUR ET EN SIGNE, DE L'INTENSITÉ DU POUVOIR ROTATOIRE D'UNE MOLÉCULE. DE LA NOTION DU PRODUIT D'ASYMÉTRIE ..	147
--	-----