

19^{me} Leçon

Étude des réactions de la Chimie organique

On a déjà signalé que les réactions utilisées en chimie organique présentent pour la plupart, certaines particularités. Du fait de l'importance des résistances passives et de la faible valeur de l'énergie mise en jeu, elles se développent souvent avec lenteur et il arrive même que plusieurs réactions différentes puissent évoluer simultanément dans le même système; on arrive ainsi en général, à des mélanges de plusieurs corps qu'il faut séparer ensuite par les procédés de l'analyse immédiate.

Les équations chimiques ne donnent donc que des indications beaucoup plus éloignées encore de la réalité que pour la chimie minérale, et, pour définir pratiquement une réaction, il faut généralement les compléter par une indication numérique du rendement. La recherche d'un rendement élevé sera, d'ailleurs l'une des causes principales qui conduisent à choisir tel ou tel mode de préparation pour un corps déterminé.

Pour extraire quelques indications générales de l'examen des innombrables réactions qui sont utilisées en chimie organique il y a intérêt à les examiner successivement:

A/ au point de vue du type de l'équation chimique qui les représente, ce qui conduit à une classification en groupes présentant des caractères communs.

B/ au point de vue des conditions physiques et de la nature des réactifs qui sont employés pour les réaliser.

On considérera successivement ces deux points de vue en citant quelques exemples particulièrement importants.

A. Classification des réactions. - La forme de l'équation qui représente une réaction conduit à distinguer trois groupes principaux,

- savoir:
- 1° les réactions d'addition.
 - 2° les réactions d'enlèvement (inverses des précédentes)
 - 3° les réactions de substitution

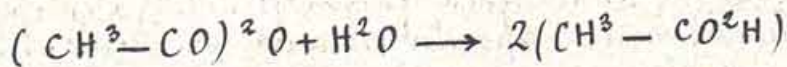
On fait ensuite dans chacun de ces trois groupes, un certain nombre de subdivisions.

Réactions d'addition. - L'addition d'un élément ou d'un groupe d'éléments ne peut se produire, d'après les règles de la valence que sur les corps dont la formule présente des liaisons multiples, que ce soit dans la chaîne carbonée ou dans le groupement fonctionnel. On a déjà rencontré de nombreux exemples de réactions d'addition. Sur les carbures éthyléniques, par exemple on peut obtenir l'addition d'halogènes (ce qui donne un dérivé halogéné saturé. Ex. liqueur de ¹⁰Hollandais), d'eau (ce qui donne un alcool), d'acide hypochloreux (ce qui donne un éther monochlorhydrique d'un glycol), d'ozone (ce qui donne un ozonide) etc..

Sur le groupement fonctionnel aldéhyde, on peut additionner soit de l'hydrogène (ce qui donne un alcool), soit de l'oxygène, (ce qui donne un acide), soit de l'ammoniac (ce qui donne un aldéhydate d'ammoniaque) soit du bisulfite de sodium, etc..

Sur le groupement fonctionnel nitrile, on peut additionner soit de l'hydrogène (ce qui donne une amine) soit de l'eau (ce qui donne un sel ammoniacal) etc.

A côté de ces additions simples, on distingue souvent ce qu'on appelle les additions avec dédoublement dans lesquelles deux molécules s'additionnent pour donner une double molécule. Le type le plus courant est la formation des acides par addition d'eau sur les anhydrides.



mais le cas le plus important à distinguer est celui où l'addition se fait entre plusieurs molécules d'un même corps, on emploie pour ces réactions et sans préciser toujours suffisamment, les noms de polymérisation et de condensation.

On a proposé de réserver le mot polymérisation pour le cas où la réaction est réversible et on peut revenir au corps primitif, et d'employer le terme de condensation quand la réaction est irréversible et donne un corps ayant des fonctions autres que celles du corps initial.

Cette distinction paraît encore insuffisante et on tend à employer pour les deux cas qui viennent d'être indiqués les désignations de polymérisations au sens restreint et polymérisation au sens large, de façon à pouvoir réserver le mot de condensation pour les phénomènes d'addition de deux molécules différentes.

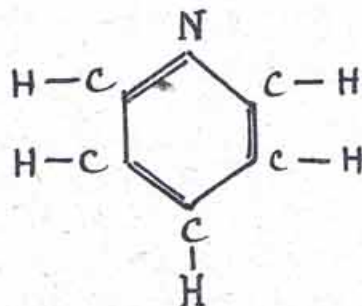
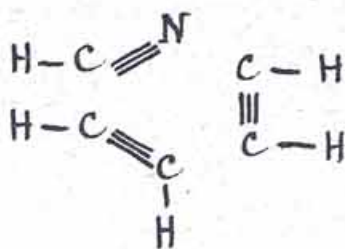
Polymérisation des carbures non saturés. - Les carbures éthyléniques se polymérisent sous l'influence de l'acide sulfurique, notamment. En particulier on passe du Méthylpropène C^4H^8 à l'Octène C^8H^{16} et au Dodécène $C^{12}H^{24}$. De même le Fentène (Amylène) C^5H^{10} donne $C^{10}H^{20}$, $C^{15}H^{30}$, $C^{20}H^{40}$, etc.

Le carbure diéthylénique C^5H^8 ou isoprène se polymérise en donnant des terpènes $C^{10}H^{16}$ et des produits de poids moléculaire plus

élevé qu'on trouve dans la gutta percha et le caoutchouc.

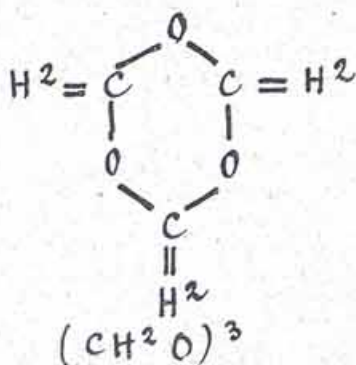
On sait d'autre part que l'acétylène donne du benzène, par simple chauffage; on obtient le mésitylène en distillant le propine C^3H^4 avec SO_4H^2 et l'hexaméthylbenzène ($C^6(CH^3)^6$) en partant du butine C^4H^6 .

La polymérisation des carbures acétyléniques permet donc de passer de la série grasse à la série aromatique. On passe aussi, par un phénomène analogue à des composés hétérocycliques; par exemple, la pyridine se forme suivant une réaction tout à fait parallèle à celle qui donne le benzène, mais dans laquelle interviennent deux molécules d'acétylène et une molécule d'acide cyanhydrique, au lieu de trois molécules d'acétylène.

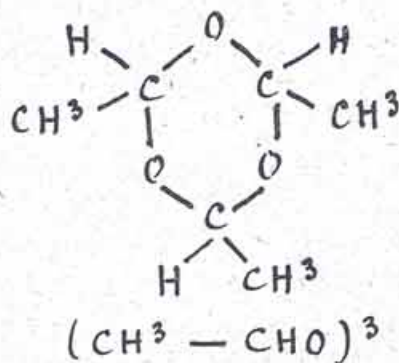


Polymérisation des aldéhydes. On attribue aussi une formule cyclique hétérogène aux polymères de certains aldéhydes qui se forment très facilement.

Le méthanal (aldéhyde formique), gazeux à la température ordinaire, se transforme spontanément en une poudre blanche insoluble, qui se forme aussi quand on additionne les solutions aqueuses de formol, d'acide sulfurique. Ce corps qui régénère quand on le chauffe, le formol gazeux, a pour formule $(CH^2O)^x$; nous avons déjà vu qu'on suppose $x=3$ et qu'on l'appelle trioxyméthylène.



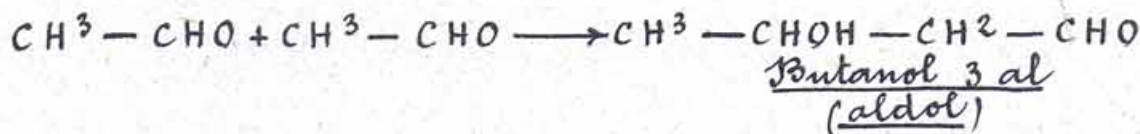
trioxyméthylène



paraldéhyde

De même, en chauffant avec des traces de chlorure de zinc, l'éthanal (aldéhyde acétique), qui bout à 21° , on obtient un polymère bouillant à 124° et qui correspond bien à $(CH^3-CHO)^3$ avec formule cyclohexagonale; on l'appelle paralaldéhyde.

Aldolisation. - Les aldéhydes donnent un autre mode de polymérisation très général qui conduit à la formation de corps à la fois aldéhydes et alcools qu'on appelle les aldols



L'aldol se produit lentement à froid dans de l'aldéhyde mélangé d'un peu d'acide chlorhydrique.

Les aldols perdent facilement de l'eau et donnent les aldéhydes non saturés.



Cette réaction se produit souvent pendant la condensation même l'aldol ne correspondant qu'à une forme transitoire.

On aura ainsi avec les aldéhydes et les cétones toute une série de condensations possibles avec élimination d'eau.

Réactions d'enlèvement. - Dans de nombreuses réactions, un composé est scindé en deux parties, soit sous l'influence de la chaleur avec ou sans catalyseur, soit par l'action d'un réactif capable d'absorber l'une de ces parties.

Ces réactions étant inverses des précédentes peuvent naturellement être subdivisées de la même manière, et certaines ont d'ailleurs été déjà visées à propos des réactions d'addition. Il suffira de citer rapidement quelques exemples.

Le passage des corps saturés aux corps non saturés se fera généralement soit par enlèvement d'halogènes sur les dérivés halogénés au moyen d'un métal.



Soit par enlèvement des éléments d'hydracide sur un dérivé halogéné par les alcalis.



Les enlèvements dans le groupement fonctionnel sont nombreux et importants:

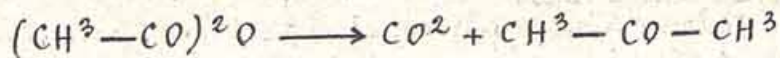
L'enlèvement d'hydrogène sur les alcools conduit aux aldéhydes et aux cétones; l'enlèvement d'eau donne des carbures non saturés.

L'enlèvement d'eau par chauffage des sels ammoniacaux donne des amides, puis les nitriles.

L'enlèvement de CO^2 dans les acides est une réaction générale qui s'obtient en chauffant les sels avec de la chaux et donne les carbures saturés.



Les anhydrides donnent dans les mêmes conditions des cétones.



Certaines réactions dans lesquelles interviennent deux molécules pour fournir le corps enlevé peuvent être considérées comme des enlèvements avec soudure des restes, inverses des additions avec dédoublément.

C'est le cas de la formation des anhydrides d'acides ou des éthers-oxydes par déshydratation.

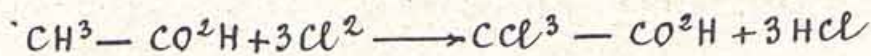


Les dépolymérisations sont évidemment inverses des polymérisations « au sens restreint ». Les polymérisations « au sens large » auront comme inverses les dédoubléments en deux molécules distinctes.

Réactions de substitution. Toute les fois que dans une réaction un corps ne subit ni une addition, ni un enlèvement, on peut dire qu'il y a substitution, d'un élément ou d'un radical, à un autre élément ou radical. On peut faire différentes subdivisions suivant le degré de complication de la réaction, distinguer les substitutions simples, celles qui comportent un double échange entre deux molécules et celles qui mettent en jeu un plus grand nombre de molécules; on pourra aussi envisager des substitutions avec condensation, ou soudure augmentant la complication de la molécule et au contraire avec dégradation ou diminution de la chaîne carbonée.

Les réactions de substitution simple, notamment celles des halogènes à l'hydrogène, ont joué un rôle considérable dans le développement de la chimie organique. C'est leur étude qui a conduit Dumas, Laurent et Gehhardt, à contester les conceptions dualistiques et électro-chimiques de Berzélius, et à conclure « qu'il y a dans la chimie organique, certains types qui persistent lorsqu'on introduit, à la place de l'hydrogène qu'ils contiennent, un égal volume de chlorure, de brome ou d'iode »

Le premier exemple étudié par Dumas, est celui de l'acide trichloracétique $\text{CCl}^3-\text{CO}^2\text{H}$ obtenu par l'action de la lumière sur un mélange de chlorure et de vapeurs d'acide acétique.

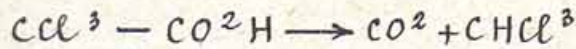


Le solide qui se dépose dans ces conditions sur les parois du vase qui renferme le mélange, possède des propriétés dont le parallélisme avec celle de l'acide acétique est frappant.

Les deux acides sont monobasiques; il faut pour les neutraliser la même quantité des différentes bases, et les sels obtenus ainsi sont très analogues.

Si on cherche à dédoubler ces acides en les chauffant en présence de chaux, on obtient dans les deux cas de l'anhydride carbonique, et, avec l'acide acétique le méthane; avec l'acide trichloracétique, le

trichloro méthane ou chloroforme.



On peut donc bien dire que le chlore joue dans l'édifice moléculaire le même rôle que l'hydrogène qu'il a remplacé, volume à volume, et qu'il y a eu simple substitution du chlore à l'hydrogène.

Le mot est maintenant employé d'une façon beaucoup plus générale; la classification des composés organiques correspond, comme on l'a vu, à l'idée que ces corps dérivent tous des carbures, par substitution à l'hydrogène de certains atomes ou groupements d'atomes.

On ramène donc à l'idée de substitution la majeure partie des réactions. Pour ne pas s'écarter trop de la conception primitive, il semble logique de ne l'appliquer qu'aux réactions souvent appelées régulières, dans lesquelles le type se conserve, et de mettre à part les réactions dans lesquelles se produisent des « transpositions moléculaires ».

La substitution se fait parfois par simple déplacement d'un élément par un autre, mais il est extrêmement rare que l'élément déplacé reste libre (comme cela se passe en chimie minérale, dans l'action des métaux sur les sels métalliques). Dans les cas les plus simples, substitution du chlore à l'hydrogène par exemple, l'hydrogène déplacé se combine avec un excès du corps substituant qui doit être employé en quantité double de celle qui est utilisée.



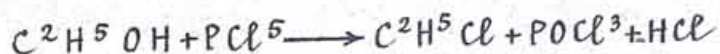
Le plus souvent la substitution se fera par double échange entre deux molécules, et l'on choisira le réactif employé de façon que la portion de ce corps qui est unie au radical qu'on veut introduire dans la molécule ait tendance à se combiner avec la portion de l'autre corps que l'on veut éliminer. C'est pourquoi on oppose constamment les dérivés halogénés aux dérivés contenant des métaux.



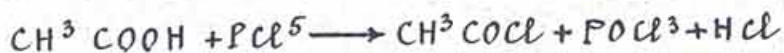
Ces réactions sont aussi fréquentes en chimie organique que les « doubles décompositions » en chimie minérale. Elles répondent d'ailleurs exactement à la même forme d'équation chimique.

Quelquefois la réaction est plus compliquée, en ce qu'il apparaît plusieurs composés dans le 2^{me} membre, sans que rien soit changé par rapport au corps dans lequel on fait la substitution. Par exemple la substitution du chlore à l'oxyhydrogène OH de différentes fonctions peut s'effectuer par l'action du perchlore de phosphore; il n'y a pas alors double échange mais formation de trois corps différents, le dérivé chloré, de

l'oxychlorure de phosphore et de l'acide chlorhydrique.
Avec un alcool on aura :



avec un acide



Dans d'autres cas, la substitution peut être effectuée en enlevant par un troisième corps l'atome (ou le radical) qu'il s'agit de remplacer et le reste qui est uni à l'atome (ou au radical) que l'on veut substituer. Les deux fragments de molécules ainsi libérés se réunissent ensuite pour se saturer mutuellement. Le type de cette réaction est fourni par la méthode de Wurtz pour la synthèse des carbures saturés.

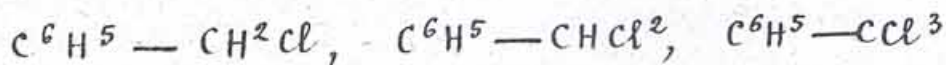


On peut dire qu'on a substitué C^2H^5 à I dans CH^3I . C'est ce qu'on appelle la substitution par souduce ou par condensation.

Résultats pratiques des substitutions. En pratique, les substitutions possibles d'après les formules, ne s'effectuent pas toutes aussi facilement, ni dans les mêmes conditions. Si on fait agir le chlore gazeux sur le méthane, par exemple, ce qui correspond au cas le plus simple qu'on puisse imaginer, on aura bien successivement, substitution de un, deux, trois quatre atomes de chlore, mais l'action sera très violente pour le remplacement des premiers atomes d'hydrogène; il faudra diluer le mélange avec un gaz inerte CO_2 et éviter la lumière solaire directe pour ne pas avoir d'explosion. Les substitutions suivantes se feront au contraire de plus en plus lentement et difficilement; il en est de même quand au lieu de CH^4 , on emploie des homologues supérieurs.

Dans les corps de constitution plus compliquée, le développement des substitutions se fait presque toujours avec une action sélective; prenons comme exemple la chloration des homologues du benzène. Dans le cas le plus simple, celui du toluène, on obtient soit des additions, soit des substitutions dans la chaîne; soit des substitutions dans le noyau suivant les conditions dans lesquelles on opère.

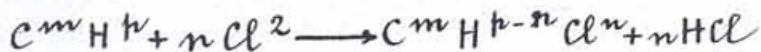
Les substitutions dans la chaîne, (action du chlore gazeux sur le toluène bouillant) donneront successivement:



Le premier terme se formant d'abord presque intégralement, avant que le deuxième apparaisse.

Les substitutions dans le noyau (action du chlore gazeux, à froid, à la lumière diffuse, en présence d'un catalyseur, iode;

chlorure de fer, etc..) donneront d'abord les dérivés ortho et para monochlorés et pas du tout de dérivé méta; les dérivés polychlorés se feront ensuite et en proportions très différentes également. L'équation simple de substitution.



doit être complétée par des indications sur la nature et la proportion des isomères qui prennent naissance.

En l'absence de principes théoriques permettant de définir ces phénomènes on a cherché à établir des règles empiriques, et on est arrivé à des remarques qui permettent de rassembler beaucoup de faits et s'appliquent aux substitutions, en général, et pas seulement à celles des halogènes.

Règles de substitutions. - C'est surtout dans la formation des isomères de position dans la série aromatique qu'on peut faire ressortir des régularités intéressantes.

Considérons le cas de la nitration, substitution de NO^2 à H. Avec le benzène, on obtiendra successivement le mononitrobenzène le métadinitrobenzène le trinitrobenzène 1.3.5 (on ne va pas plus loin que les dérivés trinitrés par nitration directe).

Avec le toluène on obtient successivement.

les deux mononitrotoluènes, ortho et para,

le dinitrotoluène 1; 2.4

le trinitrotoluène 1; 2.4.6.

On dit que le groupe CH^3 (du toluène) oriente le groupe NO^2 vers les positions ortho et para, tandis que, dans le benzène, le premier groupe NO^2 a orienté le second vers la position méta. En étudiant la nitration de divers dérivés du benzène, on trouve que la plupart de ces composés se rangent dans les deux groupes.

Dans le premier, la succession des nitrations se fait comme dans le toluène, c'est à dire qu'on obtient successivement.

deux mononitrés, ortho et para.

un dinitré 1; 2.4.

Ces groupes fonctionnels liés au benzène agissent donc, au point de vue de l'orientation des substitutions, comme le groupe CH^3 du toluène; ce sont: les halogènes, l'oxyde phénolique, les alcoyles, l'amidogène NH^2 .

Dans l'autre groupe, la réaction se développe différemment; on obtient successivement:

un mononitré en méta

un dinitré 1.3.5.

Ceci se présente pour les dérivés du benzène contenant les groupements, aldéhyde CHO , acide - CO^2H , nitrile CN , sulfoyle SO^3H .

L'intérêt de ces observations est que la subdivision en deux groupes de radicaux, les premiers à caractère positif, les seconds à caractère négatif, subsiste quand on considère des réactions autres que la nitration.

On peut donc dire que d'une manière générale, la place que prendra un substituant dépend de la nature de celui ou de ceux qui préexistent.

On peut donc obtenir des règles qui permettent de prévoir (approximativement) ce que produira une réaction de substitution et choisir celle qui conviendra pour obtenir un produit déterminé.

Par exemple :

On obtient du parachloronitrobenzène, en nitrant du chlorobenzène.

On obtient du métachloronitrobenzène, en chlorurant du nitrobenzène.

B. Réalisation des réactions. Les moyens dont on dispose pour agir sur le sens ou l'activité d'une réaction sont en nombre réduit. Ils comprennent d'abord, bien entendu, les agents physiques usuels.

La chaleur est le plus important, tout en restant d'un emploi beaucoup plus limité qu'en chimie minérale; les corps organiques se décomposent en effet dès que la température atteint une valeur variable suivant les cas, mais toujours très modérée.

On sait combien la vitesse d'une réaction augmente avec la température; il suffit souvent d'une variation de température de 10° pour doubler ou même tripler la vitesse de réaction.

On citera comme exemple, les résultats obtenus par Berthelot et Jean de S^t Gilles pour l'éthérification de l'alcool par l'acide acétique, résultats résumés dans la figure 54; à 20° la limite d'éthérification, qui correspond à la transformation des $2/3$ environ de l'alcool (pour un mélange équimoléculaire) ne serait atteinte qu'au bout de 16 ans; à 100° , elle est atteinte en 10 jours; à 200° en quelques heures.

Pour utiliser cette influence de la chaleur on est souvent amené à faire agir en même temps la pression considérée surtout comme moyen permettant d'échauffer les liquides souvent très volatils sur lesquels on doit opérer, et que l'on fait réagir en vases clos, tubes scellés ou autoclaves.

L'électricité intervient peu dans

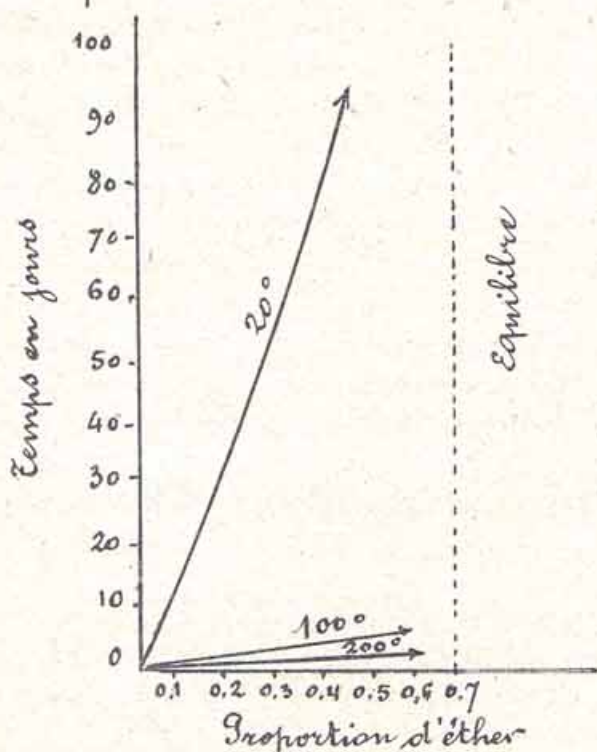


Fig. 54

les réactions des corps organiques, souvent insolubles dans l'eau et non conducteurs de l'électricité.

L'électrolyse n'est quère employée que comme moyen de produire de l'hydrogène ou de l'oxygène à l'état naissant et d'obtenir certaines réductions ou oxydations.

La lumière est parfois un moyen d'action puissant (on l'a vu à propos des réactions d'halogènes sur les carbures), mais n'intervient jusqu'ici que dans quelques cas particuliers. L'étude des actions lumineuses est d'ailleurs à peine ébauchée et l'on n'a pu systématiser jusqu'ici l'influence des différentes radiations.

Le principal moyen que l'on pourra employer pour orienter une transformation chimique consistera donc à choisir convenablement les corps que l'on met en présence, soit que ceux-ci jouent effectivement le rôle de réactifs, soit que, sans subir en apparence aucune transformation, ils jouent néanmoins un rôle que l'on caractérise en disant que ce sont des catalyseurs.

Catalyse. - La dénomination de phénomènes catalytiques rappelle une idée fort ancienne. Cette notion a, en effet, été mise en avant par Berzélius, dans son Traité de chimie, en 1845.

« La force catalytique, dit-il, paraît consister en ceci, que les corps par leur seule présence, et non par leurs affinités, peuvent exciter les affinités assoupies à cette température. »

Cette conception a donné lieu à de vives critiques, à la suite desquelles on a longtemps admis que le mot catalytique devait être prosaïté des raisonnements scientifiques. On est revenu aujourd'hui de cette prévention, et l'on emploie couramment, peut être même avec quelque excès, les mots de catalyse, catalyseur, action catalytique, sans que les conceptions qui s'y rapportent aient été notablement étendues et modifiées.

La définition qui semble la plus précise est la suivante: un catalyseur est un corps qui change la vitesse avec laquelle s'effectue une réaction, sans subir lui-même de modification chimique apparente.

Caractère de l'action catalytique. a) - Les catalyseurs sont donc considérés comme ne modifiant pas la nature d'une réaction, mais seulement sa vitesse; le sens dans lequel une réaction est spontanément possible étant défini par la variation d'énergie utilisable qui lui correspond, le rôle des catalyseurs serait de supprimer ou de réduire les résistances passives ou les frottements chimiques qui gênent ce mouvement spontané. On compare souvent leur action à celle des lubrifiants dans les appareils mécaniques; cela ne peut avoir la prétention de constituer une interprétation théorique.

b) On fait qu'un catalyseur n'agit que sur la vitesse, il doit résulter que, l'emploi d'un catalyseur ne change pas la composition

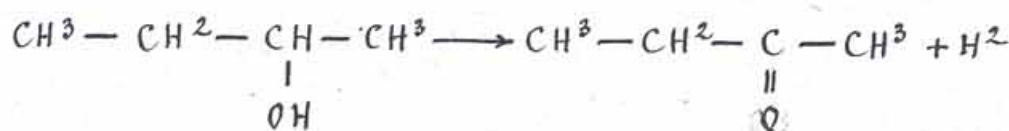
du mélange correspondant à l'équilibre stable, qui est seulement atteinte beaucoup plus rapidement. C'est bien ce que l'expérience a permis de vérifier dans un certain nombre de cas. D'après Lemoine, la dissociation de l'acide iodhydrique à 350° en présence de mousse de platine, s'arrête après quelques minutes, à 19% d'acide décomposé; avec les gaz seuls on arrive à 18,6% après 300 heures de chauffage.

D'après Berthelot et Jean de St Gilles, un mélange d'acide acétique et d'alcool donne 66% d'éther acétique, au bout de quelques heures, à la température ordinaire, en présence de traces d'acide chlorhydrique. En l'absence de cet acide, on tend vers la même limite mais elle n'est atteinte, dans les mêmes conditions, qu'après plusieurs années de contact.

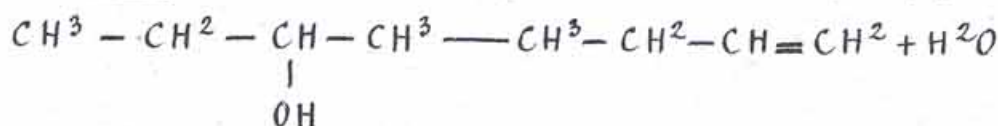
C/ Les catalyseurs paraissent cependant, quelquefois changer la nature d'une réaction; cela se produit lorsque plusieurs réactions sont possibles en partant d'un même état et qu'ils en modifient inégalement les vitesses; celle qui est la plus accélérée peut paraître alors se produire seule, et ce n'est pas toujours la même, pour les différents catalyseurs.

Ainsi l'alcool butylique secondaire (Butanol 2) se dédouble de façons différentes, quand on fait passer sa vapeur, à une même température de 300°, sur différents corps, jouant le rôle de catalyseurs.⁽¹⁾

Sur du cuivre, on obtient de la butanone et de l'hydrogène:



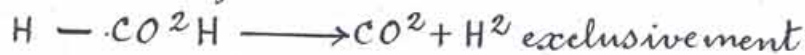
Sur de l'alumine on obtient de l'isobutène et de l'eau.



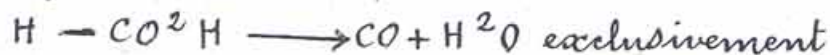
Sur de l'oxyde d'uranium on obtient la réaction intermédiaire; on a un mélange de cétone et de carbone.

Autre exemple: L'acide formique (méthanoïque) se dédouble de façons différentes quand on fait passer sa vapeur sur divers catalyseurs, à la même température.

Avec de l'oxyde de zinc on a



Avec de l'oxyde de titane



Avec de l'oxyde de thorium

réaction mixte donnant $\text{CO} + \text{CO}^2 + \text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$

(1) L'éthanol donne des réactions analogues.

L'action d'un catalyseur n'amène donc pas forcément un système à l'état le plus stable qu'il puisse atteindre; on peut dans certaines conditions, arrêter une transformation à une étape intermédiaire.

On est ainsi conduit à attribuer aux catalyseurs une action sélective chacun d'eux conviendra pour certaines réactions et pas pour d'autres.

On a même constaté que s'il y a des catalyseurs positifs qui accélèrent une réaction, il y a aussi des catalyseurs négatifs qui retardent une réaction. On interprète souvent ce dernier cas en admettant qu'un catalyseur paraît négatif par rapport à une réaction quand il est positif pour une réaction susceptible de se produire simultanément et qui détruit les effets de la première.

Mécanisme de l'action catalytique. On distingue généralement: les catalyseurs physiques dont on attribue l'influence à une condensation ou une absorption des matières en présence, par les corps poreux tels que le charbon de bois, la mousse de platine, etc.

Les catalyseurs chimiques, considérés comme susceptibles de donner avec l'un des corps employés des composés intermédiaires instables, se détruisant presque aussitôt qu'ils sont formés, par réaction avec l'autre corps, et servant ainsi d'agents de transport des atomes de l'un des corps sur ceux de l'autre.

On est d'ailleurs souvent embarrassé pour classer un corps dans l'une ou l'autre de ces catégories. La seconde paraît de beaucoup la plus importante. Dans beaucoup de cas on a des indices manifestes de la formation d'un corps intermédiaire; on étend souvent hypothétiquement cette interprétation; même avec des métaux tels que le platine, on peut admettre l'existence de certains composés instables; on remarque en effet que la surface du platine employé comme catalyseur dans des réactions mettant en jeu de l'hydrogène par exemple, subit une modification, devient mate et grasse, ce qui semble bien indiquer qu'il s'y est produit des combinaisons et décompositions successives; de plus, l'activité du catalyseur paraît augmenter pendant un certain temps, ce qui peut correspondre à l'accroissement de surface utile produite par ces transformations.

D'autres altérations superficielles, peuvent devenir permanentes et produire une diminution de l'activité du catalyseur qui vieillit plus ou moins rapidement. Cela se produit généralement sous l'influence d'impuretés contenues dans les corps mis en réaction. L'hydrogène, par exemple, s'il n'est pas purifié très soigneusement, contient des traces de soufre, ou de corps carbonés ou halogénés qui altèrent rapidement, les catalyseurs métalliques et dont on compare l'action à celles des poisons sur les organismes végétaux et animaux; les traces actives peuvent dans les deux cas être de grandeur extraordinairement petite.

L'embryon de théorie que constitue la considération des

composés chimiques intermédiaires dans la catalyse est utile en ce que
 1^o elle donne une interprétation rationnelle de l'action spécifique des
 différents catalyseurs. 2^o Elle donne une indication sur le sens dans
 lequel il faut chercher les catalyseurs qui pourront agir sur
 une réaction déterminée.

Si on veut catalyser une réaction d'hydrogénation, il faudra
 essayer de préférence les corps qui ont tendance à former des hydru-
 res peu stables. Les très grands succès obtenus avec le nickel, et
 aussi avec le platine, et le cuivre, correspondent à ce fait que le
 nickel et le platine absorbent des volumes énormes d'hydrogène,
 en donnant lieu à un dégagement de chaleur très net et qu'on
 peut logiquement par suite admettre l'existence d'un hydruve
 (qui, dans le cas du cuivre a pu être préparé et isolé par Wurtz)

Pour catalyser des réactions d'oxydation, on aura recours
 à des corps donnant facilement des peroxydes, toujours peu stables.
 De même, pour les chlorurations, les corps formant des perchlorures
 pourront agir efficacement. Des traces d'iode suffisent à accélérer
 beaucoup l'action du chlore sur un grand nombre de composés
 organiques; on attribue cela à la formation du chlorure d'iode.

Cette conception est d'accord avec le fait fréquemment observé
 qu'un même catalyseur peut agir sur différentes réactions. Le pla-
 tine qui forme un oxyde très instable peut être un catalyseur
 d'oxydation, de même qu'il est un catalyseur hydrogénant par
 suite de la formation probable d'un hydruve.

Le nickel qui est très actif comme hydrogénant peut ser-
 vir aussi à catalyser des réactions dans lesquelles intervient l'oxy-
 de de carbone, car il forme un composé facilement dissociable,
 le nickel tétracarbonyle, $Ni(CO)_4$.

Enfin, on conçoit aussi qu'un catalyseur agissant par sa
 propriété de se combiner avec un corps déterminé, intervienne
 aussi bien dans les réactions où ce corps est mis en cause ini-
 tialement que dans celle où il est un produit final. Un cata-
 lyseur d'hydrogénation doit donc être aussi un catalyseur de
 deshydrogénation; un catalyseur d'hydratation doit être aussi
 un catalyseur de deshydratation.

L'acide sulfurique catalyse la deshydratation de l'alcool
 en éther-oxyde et eau, ou en éthène et eau. C'est aussi en
 présence de l'acide sulfurique que l'on obtient de l'alcool
 par hydratation du carbure d'hydrogène.

Cette action bilatérale des catalyseurs résulte à peu près
 obligatoirement du fait qu'ils ne modifient pas l'état d'équi-
 libre d'un système; surtout si on admet la théorie cinétique
 d'après laquelle l'équilibre correspond à des vitesses égales
 des deux réactions inverses.

Généralités des actions catalytiques

Après avoir proscrit longtemps le mot de catalyse, on est arrivé
 maintenant à l'appliquer à la presque totalité des réactions.

On dit même parfois que la lumière catalyse la réaction du chlore sur l'hydrogène; cela peut, se justifier si on veut exprimer par là que la lumière n'intervient pas pour fournir de l'énergie, mais sert seulement à supprimer les résistances passives qui empêchaient une réaction spontanément possible.

La même remarque s'applique aux différents facteurs d'action qui peuvent agir soit comme agents catalytiques en modifiant la vitesse d'une réaction, soit comme facteurs de l'équilibre par rapport à une réaction limitée et non soumise à des résistances passives.

De même, le fait que les réactions ne sont généralement pas possibles entre corps solides mis directement en contact, mais nécessitent l'intervention d'un fluide servant de dissolvant ou d'agent de transport, peut être considéré comme correspondant à une action catalytique du dissolvant.

Un mélange d'acide oxalique et d'acide chromique en cristaux bien desséchés peut être conservé indéfiniment. La présence d'une trace d'eau, qui ne subit aucune modification, permet l'oxydation de l'acide oxalique par l'acide chromique. La nature du dissolvant employé influe naturellement beaucoup sur la vitesse obtenue pour une même réaction, il pourra même dans certains cas, se produire un changement dans la nature même de la réaction.

L'eau intervient aussi, non comme solvant proprement dit, mais à l'état de traces, dans la production de certaines réactions. On sait que le chlorure d'ammonium se volatilise sans décomposition quand il est parfaitement desséché, et se dédouble en $\text{HCl} + \text{NH}_3$ dès qu'il y a une trace d'humidité.

Les métaux alcalins ont pu être distillés sans oxydation dans l'air et même dans l'oxygène parfaitement desséché.

Les mélanges gazeux explosifs s'enflamment à des températures très différentes suivant qu'ils contiennent ou non de petites quantités de vapeur d'eau.

Partant de là, certains chimistes considèrent que la catalyse pourrait bien être la règle presque générale des réactions.

Ostwald déclare que « Il semble n'y avoir aucune réaction chimique qui ne puisse être influencée catalytiquement, et aucune substance chimique, élémentaire ou composée, qui ne puisse agir comme catalyseur. »

Deux corps parfaitement purs ne réagiraient que dans un nombre de cas limités, et les traces d'impuretés qui subsistent toujours dans les opérations usuelles joueraient un rôle prépondérant dans la marche des réactions, en intervenant comme agent de transport. Il paraît nécessaire, en tout cas de tenir compte de cette conception dans les considérations relatives à la cinétique chimique et à la vitesse de développement des divers types de réactions.

Entre autres observations, on peut remarquer que les produits

formés dans une réaction peuvent jouer eux-mêmes le rôle de catalyseur. La combustion du mélange tombant d'hydrogène et d'oxygène se développe différemment, comme on l'a dit plus haut, suivant qu'il existe ou non de la vapeur d'eau dans le mélange. Or l'eau est précisément le produit de la réaction qui se trouve ainsi facilitée par son développement même. Quand ce mécanisme est poussé à l'extrême, on arrive aux réactions explosives dans la majeure partie desquelles intervient, comme accélérateur, l'élévation de température produite par la réaction, mais, lorsque la réaction est suffisamment lente pour que la température reste sensiblement constante, on observe encore souvent des accélérations progressives dues à l'autocatalyse.

L'altération à froid de certains explosifs rentre dans ce cas. Dans les poudres sans fumée, à base de nitrocelluloses, il peut se produire une saponification de ces éthers nitriques, donnant naissance à des acides qui catalysent la réaction et l'accélèrent dangereusement dès qu'elle est amorcée. On a pu chercher à stabiliser ces poudres en y incorporant des substances basiques (diphénylamine) susceptibles d'absorber les vapeurs acides à mesure qu'elles se forment.

Importance pratique de la catalyse.

Bien qu'on n'ait pu jusqu'ici obtenir aucune loi générale relative aux phénomènes catalytiques, leur utilisation a pris depuis un certain nombre d'années une importance considérable et qui s'accroît rapidement. On sait que la grande industrie chimique a été transformée par les procédés de fabrication catalytique de l'acide sulfurique, de l'acide azotique, de l'ammoniac, etc.. De nombreuses applications de moins grande envergure, dépendent aussi de la catalyse, et dans les laboratoires de chimie organique, la majeure partie des préparations a pu être grandement facilitée par l'utilisation des procédés catalytiques.

L'obtention pratique et économique d'alcools et notamment d'alcool méthylique par hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone.



et la transformation, toujours par hydrogénation catalytique, des produits carbonés lourds, liquides ou même solides, en carbures légers, volatils et directement utilisables dans les moteurs à explosion donnent lieu, à l'heure actuelle, à un effort industriel considérable.

20^{me} Leçon

Principaux réactifs et catalyseurs. D'une manière générale, les réactifs employés en chimie organique sont les mêmes qu'en chimie minérale. L'influence des catalyseurs y est seulement beaucoup plus accentuée, en raison de la tendance des corps organiques à donner des réactions à frottements.

Réactifs oxydants. - On peut utilement distinguer les oxydants qui agissent

- a/ en milieu neutre
- b/ en milieu basique
- c/ en milieu acide

a/ L'oxygène qui détruit toutes les matières organiques par combustion à une température relativement peu élevée agit déjà sur beaucoup d'entre elles à la température ordinaire.

L'action de l'oxygène à l'état libre, ou comme on dit souvent, de l'oxygène moléculaire est grandement accentuée par divers catalyseurs parmi lesquels on peut citer :

des métaux, notamment le platine et le cuivre, aussi divisés que possible; fils et toiles métalliques (lampe sans flamme), amiante platinée ou cuivrée; mousse de platine; noir de platine.

des oxydes, oxydes de cuivre, de nickel, de fer, de chrome, de plomb, de manganèse, etc.

Enfin l'acide sulfurique fumant ou mieux certains sulfates, sulfate mercurique et sulfate de cuivre.

b/ le permanganate de potassium donne une liqueur neutre dans laquelle il se forme de la potasse quand on emprunte de l'oxygène c'est donc un oxydant généralement alcalin.

Il en est de même des hypochlorites et hypobromites alcalins, qui sont souvent employés en solution dans un excès d'hydroxyde.

c/ certains acides sont par eux mêmes des oxydants énergiques, comme l'acide azotique, l'acide chromique, l'acide persulfurique.

On utilise aussi les mélanges d'acide sulfurique avec le bichromate de potassium ou avec le bioxyde de manganèse qui

permettent de graduer facilement l'énergie du réactif par dilution.

L'eau oxygénée, enfin, agit surtout en milieu acide.

Les corps sur lesquels on effectue des réactions oxydantes sont le plus souvent des carbures aromatiques qui donnent souvent sans difficulté les acides correspondants, et aussi des quinones. (1)

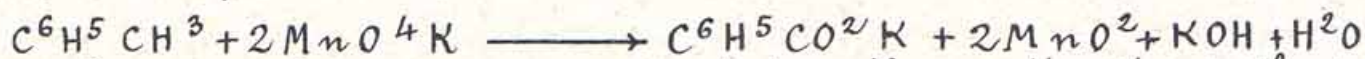
des alcools qui passent à l'état d'aldéhydes ou même d'acides.

des phénols qui donnent des quinones.

des amines qui passent à l'état d'hydroxylamines puis de dérivés nitrosés et même nitrés.

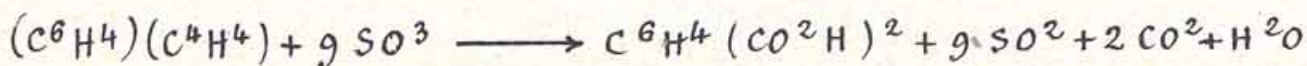
Exemples de réactions par oxydation.

a/ Carbures aromatiques. - Le toluène chauffé pendant plusieurs heures (réfrigérant à reflux) avec une solution de permanganate de potassium se transforme en acide benzoïque.

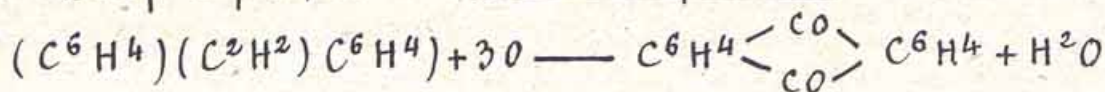


Si on emploie comme oxydant le mélange d'acide sulfurique et de MnO^2 , on obtient seulement l'aldéhyde benzoïque.

Le naphthalène chauffé avec de l'acide sulfurique fumant en présence de sulfate de mercure donne de l'acide phtalique.



L'anthracène chauffé avec un mélange de bichromate de K et d'acide sulfurique, donne l'anthraquinone.



b/ Alcools. - Le méthanol (alcool méthylique) passant en vapeurs mélangées d'oxygène sur du fil de platine, ou de cuivre, ou de l'amiante platiné à température d'environ 330° donne du méthanol (formol). Cette réaction a été développée industriellement par M^r Erillat.

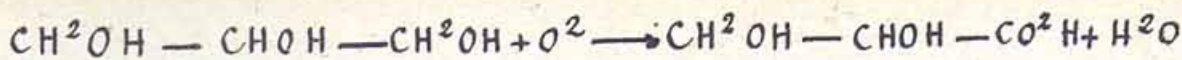
Le dégagement de chaleur produit par la réaction suffit à maintenir la température (lampe sans flamme).

L'éthanol (alcool éthylique) donne aussi de l'éthanal par oxydation directe. On prépare également cet aldéhyde en distillant l'alcool après l'avoir mélangé d'acide sulfurique et de bichromate de potassium.

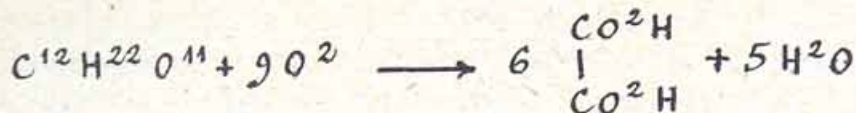
L'éthanol au contact de l'air et du platine divisé donne de l'acide éthanoïque (acide acétique) Versé sans précaution sur du noir de platine, il s'enflamme.

La glycérine traitée par l'acide azotique, donne de l'acide glycérique.

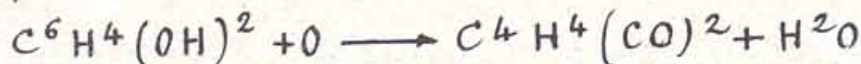
(1) Les carbures de la série grasse passent en général directement par oxydation à l'état d'eau et de CO^2 ; cependant ils forment quelquefois un peu d'aldéhyde



Le sucrose de canne (saccharose) chauffé avec de l'acide oxotique (densité 44° de préférence, en présence d'une trace de vanadate d'ammonium) donne de l'acide oxalique. (1)

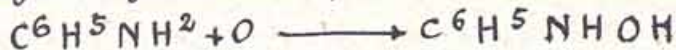


c/ Phénols. - Le paradiphénol (hydroquinone) traité par les sels ferriques, donne de la benzoquinone.



d/ Amines. - L'aniline (phénylamine) traitée par l'acide de Caro.

$\text{SO}^2 \begin{array}{l} \swarrow \text{O}^2\text{H} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$ dérivé de l'acide persulfurique) donne d'abord de la phénylhydroxylamine puis du nitrosobenzène.



Réactifs réducteurs et hydrogénants. - On peut encore distinguer les réactifs réducteurs qui agissent :

- a/ en milieu neutre
- b/ en milieu basique
- c/ en milieu acide

a/ L'hydrogène est employé généralement en présence d'un catalyseur; on a trouvé dans certains métaux des agents extrêmement actifs; c'est surtout le nickel obtenu par réduction de l'oxyde qui a fourni à M. M. Sabatier et Senderens une méthode générale d'hydrogénation dont les applications se comptent par milliers; le cuivre convient aussi dans certains cas particuliers ainsi que le platine plus anciennement employé.

La technique du procédé de Sabatier et Senderens est très simple. De l'oxyde de nickel précipité et séché est placé dans un tube horizontal que l'on peut chauffer à une température déterminée; on le réduit d'abord par l'hydrogène; puis on

(1) Industriellement on obtient l'acide oxalique en traitant la cellulose (pâte de bois) par une solution alcaline.

fait circuler dans le tube les vapeurs du corps à hydrogéner, mélangées d'hydrogène, et on condense les produits à la sortie.

En raison de la généralité de la méthode on peut obtenir les produits les plus variés; pour les sélectionner, on dispose de deux moyens d'action: 1° la température à laquelle l'oxyde a été réduit qui change beaucoup son activité, non seulement au point de vue de la vitesse de réaction, mais aussi en ce qui concerne la possibilité d'agir sur certaines fonctions et de pousser plus ou moins l'hydrogénation. En règle générale l'activité est d'autant plus grande que le métal a été réduit à plus basse température. La température de réduction peut varier de 250 à 350° (1).

2° La température à laquelle est effectuée l'hydrogénation a aussi une influence considérable. C'est pourquoi l'appareil doit être disposé de façon à permettre des chauffages très bien définis. Certaines hydrogénations se produisent, presque à froid; il y a très rarement intérêt à dépasser 300°. L'hydrogène et les produits employés doivent être très purs. (2)

L'hydrogène naissant obtenu par électrolyse permet également certaines réductions.

La poudre de zinc employée à sec, en chauffant, est un réducteur neutre qui a donné d'importants résultats. On opère en général de façon que le corps à réduire, préalablement mélangé avec le zinc, distille et que ses vapeurs rencontrent une certaine quantité de métal. C'est par ce procédé qu'on a pu ramener certaines matières colorantes naturelles (alizarine, indigo) au carbure qui leur correspond et par conséquent déterminer la voie à suivre pour en effectuer la synthèse.

L'alizarine (matière colorante de la garance) traitée par la poudre de zinc a donné de l'antracène.

La poudre de zinc peut aussi être employée dans l'eau ou l'alcool; ses propriétés réductrices sont alors moins actives. L'aluminium pur ou préalablement amalgamé agit dans les mêmes conditions.

« (1) Le nickel réduit au rouge vif n'est plus phosphorique il est à peu près inerte comme catalyseur. Au contraire, celui qui provient de l'hydrate précipité du nitrate, séché et réduit vers 250°, possède une activité excessive, en même temps qu'une altérabilité maxima. On pourrait le comparer à un cheval fougueux, délicat, difficile à maîtriser, et incapable de produire un long travail. » La catalyse en chimie organique par Sabatier, page 54.

« (2) Des traces de soufre, de chlore, de brome, iode, dans l'hydrogène ou dans la substance suffisent pour supprimer toute activité du nickel. Le benzène qui n'est pas absolument privé de thiophène refuse de se transformer en cyclohexane. Une proportion infime de brome rend le phénol incapable d'être transformé en cyclohexanol. » Sabatier loc. cit. page 55.

b/ Les métaux alcalins, sodium, potassium, ou les amalgames solides qu'ils peuvent former, constituent en solutions aqueuses ou alcooliques des réducteurs énergiques, avec formation d'alcalis.

Les sulfures alcalins, sulfhydrate de sodium et d'ammonium ont également des propriétés réductrices.

On peut employer aussi en solutions alcalines, les métaux qui forment des oxydes acides et décomposent l'eau en présence des bases. Notamment l'aluminium et le zinc.

Citons enfin les sels au minimum, sels et hydroxydes ferreux et stanneux principalement.

c/ Parmi les métaux qui décomposent l'eau en présence des acides on emploie surtout le zinc, le fer, l'étain avec l'acide chlorhydrique et, pour les deux premiers, l'acide acétique.

L'acide iodhydrique, est par lui-même un puissant réducteur. Il est employé à l'état concentré et en tube scellé de façon à pouvoir élever la température, quelquefois on fait intervenir un peu de phosphore. Dans ces conditions les composés organiques sont à peu près tous ramenés à l'état de carbures. C'est un procédé d'identification qui a été très employé par Berthelot. Il y a moins d'intérêt depuis la découverte du procédé d'hydrogénation au nickel qui est incomparablement plus facile à manier et qui est aussi actif dans le plus grand nombre de cas.

L'acide sulfurique et l'acide hydrosulfurique sont des réducteurs fréquemment employés.

Les opérations réalisées d'ordinaire avec ces réactifs sont, en dehors des additions d'hydrogène sur les composés non saturés, la réduction proprement dite des divers composés oxygénés ou halogénés, et notamment:

des aldéhydes ou des cétones qui fournissent des alcools primaires ou secondaires ou des carbures.

des quinones qui passent à l'état de phénols.

des composés nitrés qui donnent des azoïques ou des aminés.

des amides qui passent à l'état d'amines.

des dérivés halogénés qui donnent des carbures.

Exemples de réactions par hydrogénation.

a/ Carbures. - L'acétylène mélangé d'hydrogène passant sur du nickel réduit donne différents carbures plus riches en hydrogène. Cette observation faite par Moissan et Nouren est la première qui ait mis en évidence l'action catalytique du nickel réduit, largement développée ensuite par Sabatier et Senderens. L'étude systématique de l'hydrogénation de l'acétylène a montré que les produits variaient notablement avec la température, et que l'on pouvait aussi reconstituer les différentes séries de carbures qui caractérisent les pétroles de diverses provenances.

L'hydrogénation se produit déjà à froid et donne principalement de l'éthane.

A 200° , elle donne un mélange de carbures forméniques; puis entre 200 et 300° , du benzène et divers carbures aromatiques, ainsi que des carbures cyclaniques.

Le benzène en vapeurs mélangées avec un excès d'hydrogène, passant sur du nickel réduit se transforme en cyclohexane C^6H^{12} . La transformation est rapide et sans réaction accessoire quand on opère aux environs de 180° : à une température inférieure elle devient lente, mais se produit cependant jusque vers 70° . à température, supérieure, il se fait du méthane.

Cette préparation qui s'étend à tous les homologues supérieurs du benzène, est le seul moyen pratique d'obtenir les carbures cyclohexaniques, qui étaient à peine connus antérieurement et sont maintenant obtenus facilement à l'état de pureté. L'acide iodhydrique lui-même ne poussait pas l'hydrogénation du benzène jusqu'au cyclohexane.

b/ Phénols. - Le phénol hydrogéné à 180° sur le nickel, donne le cyclohexanol $C^6H^{11}OH$, presque pur.

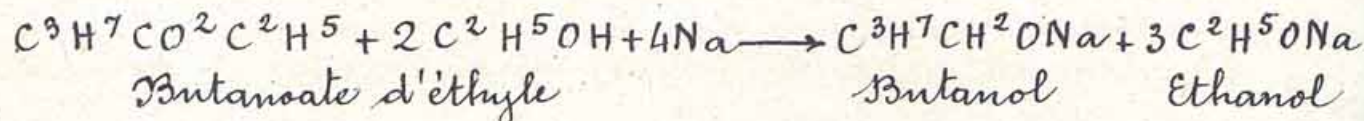
c/ Acides non saturés. L'acide oléique $C^{18}H^{34}O^2$ dont les éthers formés avec la glycérine constituent la majeure partie des huiles végétales, est hydrogéné par l'hydrogène comprimé à 60 atmosphères et chauffé à 100° en présence de poudre de nickel; il se forme de l'acide stéarique, $C^{18}H^{36}O^2$, dont les éthers glycériques forment la stéarine. On passe donc de l'acide oléique (huile liquide), à l'acide stéarique, (graisse solide). Cette réaction, utilisée industriellement constitue ce qu'on appelle le durissement des huiles par hydrogénation.

d/ Cétones. - La propanone (acétone), soumise à l'action de l'amalgame de sodium en présence d'alcool aqueux donne l'alcool propylique secondaire, ou propanol 2. C'est ainsi que ce corps a été découvert par Friedel.



La réaction s'applique à toutes les cétones ainsi qu'aux phénones. Elle se produit aussi par la méthode catalytique sur nickel.

e/ Ethers. - Le butanoate d'éthyle, traité par le sodium pur dans l'alcool absolu donne un mélange des dérivés sodés du butanol et de l'éthanol.



Cette réaction très importante, dite de Bouveault et Blanc,

est générale et permet d'obtenir tous les alcools primaires forméniques par la transformation du groupe $-CO^2H$ en $-CH^2OH$, qui n'est pas possible directement.

f/ Dérivés nitrés. — Le nitrobenzène sous l'action de l'hydrogène dégagé par l'étain et l'acide chlorhydrique se transforme en aniline (milieu acide).

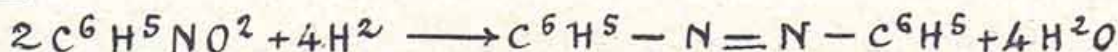


Cette réaction est générale pour passer des dérivés nitrés aromatiques aux amines aromatiques; on peut employer l'acide acétique au lieu d'acide chlorhydrique. Industriellement on emploie du fer au lieu d'étain.

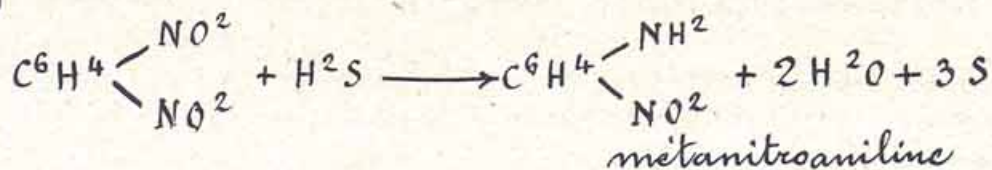
Le nitrobenzène hydrogéné en liqueur neutre (par le zinc ou l'amalgame d'aluminium en présence de l'eau) donne la phénylhydroxylamine



Le nitrobenzène hydrogéné en liqueur alcaline (zinc et potasse, ou amalgame de sodium + alcool) donne de l'azo benzène.



Le métadinitrobenzène, traité par l'acide sulfhydrique, subit une réduction progressive qui peut être arrêtée à un seul des groupes nitro

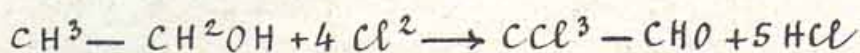


Réactifs halogénants. — Les halogènes libres sont fréquemment employés; leur action peut être accentuée, par certains catalyseurs, généralement des corps formant plusieurs dérivés halogénés ou des dérivés instables. On a déjà parlé souvent des substitutions par les halogènes. On indiquera seulement quelques faits:

L'action directe du chlore et sa substitution à l'hydrogène est facilitée, surtout sur les composés aromatiques, par l'iode, le fer, l'étain, le chlorure ferrique, le chlorure d'aluminium.

Le chlore agit souvent à la fois comme chlorurant et comme oxydant. Ex:

L'éthanol traité par le chlore donne le trichloréthanal ou chloral

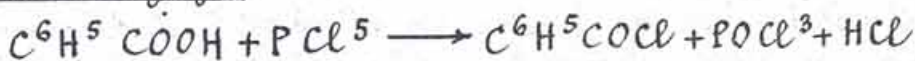


En présence d'un alcali, on obtient le chloroforme.



On emploie aussi comme halogénants les dérivés halogénés et oxyhalogénés du phosphore; PCl^5 , PCl^3 , POCl^3 , etc., conviennent spécialement pour substituer les halogènes à l'oxyhydrogène - OH ou à l'oxygène = O dans les groupements fonctionnels des alcools, des acides, des aldéhydes, des cétones.

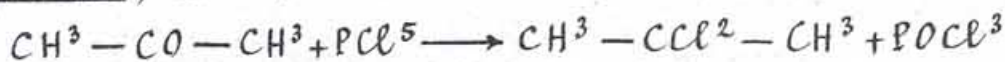
L'acide benzoïque, traité par le pentachlorure de phosphore donne le chlorure de benzoyle.



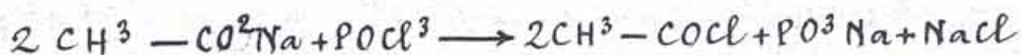
C'est un procédé général de préparation des chlorures d'acides.
L'éthanal avec PCl^5 , donne le dichloréthane.



La propanone, dans les mêmes conditions donne le dichloropropane.



On peut aussi employer le trichlorure de phosphore, ou l'oxychlorure qui forment de l'acide phosphoreux non volatil et qui ne gêne pas la séparation par distillation, surtout si on l'amène à l'état de sel.



Le brome agit directement soit seul, soit en présence d'iode, de phosphore, de fer, de bromure d'aluminium, etc..

Les bromures de phosphore conviennent pour la substitution de Br à OH

L'iode agit mal directement s'il est seul, il faut ajouter en général un corps qui absorbe l'acide iodhydrique formé, tel qu'un oxyde basique

Le benzène additionné d'un peu de fer, dans lequel on fait couler lentement du brome par un entonnoir à robinet (tube à brome) donne une réaction très vive. Il faut refroidir et employer un réfrigérant ascendant. On obtient du bromobenzène et du paradibromobenzène.

L'éthanol chauffé avec du bromure de sodium et de l'acide sulfurique, donne du bromure d'éthyle.



L'éthanol dans lequel on introduit graduellement de l'iode pulvérisé, en présence d'une petite quantité de phosphore rouge donne de l'iodure d'éthyle et de l'acide phosphoreux.

L'action de l'iode sur l'éthanol en présence de la potasse, donne l'iodoforme CHI^3



Réactifs nitrants et sulfonants. - Dans les transformations des corps aromatiques, on fait un grand usage des dérivés nitrés et sulfonés qui sont obtenus par action directe des acides. La nitration peut être effectuée par l'acide azotique concentré seul; comme elle donne naissance à de l'eau qui dilue l'acide et gêne son action



il est bon d'introduire un corps deshydratant. C'est pourquoi on effectue généralement la nitration au moyen d'un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique, quelquefois même d'acide sulfurique fumant. La concentration du réactif et la température de réaction permettent de graduer la nitration et de la pousser plus ou moins loin.

La sulfonation s'effectue aussi par action directe de l'acide sulfurique concentré.



et pour annuler l'influence de l'eau formée, on emploie de l'acide fumant, d'autant plus actif qu'il contient une plus forte proportion d'anhydride sulfurique.

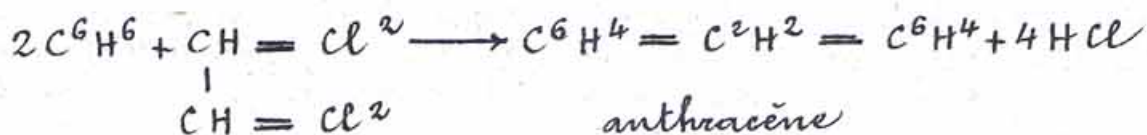
Réactifs organo-halogénés ou substitués. Les dérivés halogénés ou substitués obtenus avec les réactifs précédemment indiqués constituent eux-mêmes de véritables réactifs très fréquemment employés pour obtenir des modifications de la composition de corps donnés. Le plus souvent on oppose l'un à l'autre des corps contenant les uns, des halogènes ou des restes acides, les autres des métaux; mais on peut souvent aussi arriver à combiner les halogènes avec l'hydrogène

Méthode de Friedel et Crafts. - Un exemple d'une grande importance de ce type de réaction est donnée par la méthode de Friedel et Crafts, qui dans un grand nombre de cas permet de réunir deux radicaux combinés l'un avec Cl (ou Br) et l'autre avec H, une molécule d'HCl se dégageant. Cette réaction se produit en présence du chlorure d'aluminium anhydre. On peut aussi employer les bromure et iodure d'aluminium et les bromure et iodure alcooliques.

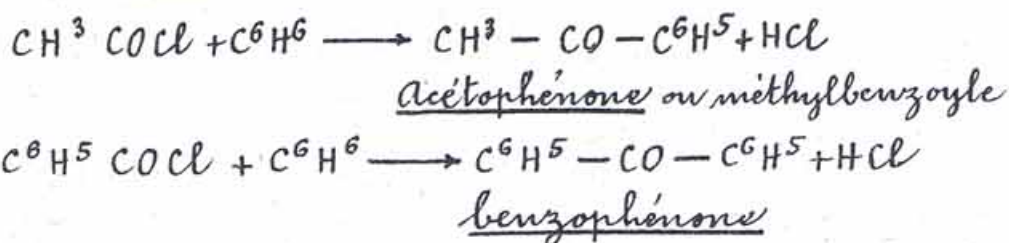


On a déjà cité la préparation des méthylbenzènes par action du chlorure de méthyle sur le benzène, ainsi que les réactions qui donnent naissance au diphenylméthane, au diphenylethane, au triphenylethane, (la réaction ne permet pas d'aller plus loin;

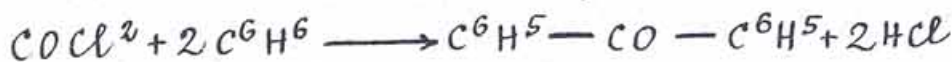
avec le tétrachlorure de carbone on obtient le corps $(C^6H^5)^3 \equiv C - Cl$.
avec le tétrachloréthane on a pu obtenir l'anthracène.



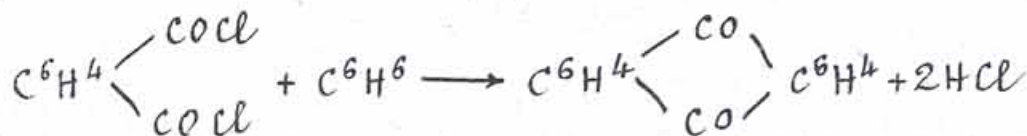
avec les chlorures d'acides on obtient des cétones



L'oxychlorure de carbone donne le même produit



Le chlorure de phthalyle, qui comme l'oxychlorure de carbone est deux fois chlorure d'acide, permet d'obtenir l'anthraquinone



Le chlorure de cyano-gène donne des nitriles



On peut même obtenir des polynitriles, et de là, passer, par hydrolyse, aux acides et polyacides.

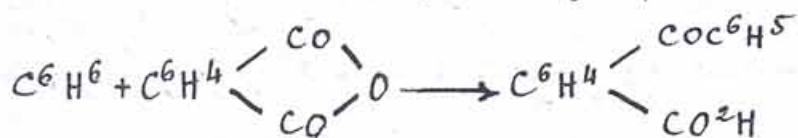
Toutes ces préparations s'effectuent très facilement. Il suffit de mélanger l'un des corps avec le chlorure d'aluminium, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, et d'ajouter graduellement le deuxième corps, en agissant sur la température pour régler la réaction. On peut d'ailleurs suivre son développement en recueillant l'acide chlorhydrique dégagé, et l'arrêter quand elle a atteint le poids cherché. On sépare les corps obtenus par distillation après avoir traité le tout par l'eau.

Le nombre des applications qui ont été faites de cette méthode est énorme. Il faut d'ailleurs ajouter que le chlorure d'aluminium catalyse non seulement les chlorurations de corps aromatiques et les soudures entre carbures aromatiques et dérivés chlorés, mais aussi différentes réactions entre corps ne contenant pas de chlore.

En présence du chlorure d'aluminium, on peut fixer directement sur le benzène, l'oxygène qui donne du phénol, le soufre qui donne un mercaptan C^6H^5SH , l'anhydride carbonique; qui donne

de l'acide benzoïque, l'anhydride sulfuré qui donne de l'acide benzène sulfonique.

On obtient aussi des réactions importantes avec les anhydrides. L'anhydride phtalique, chauffé avec du benzène et du chlorure d'aluminium donne de l'acide benzoylbenzoïque.



Comme il se dégage de l'acide chlorhydrique, on admet que AlCl_3 a d'abord transformé l'anhydride en chlorure d'acide, en se transformant lui-même en oxychlorure.

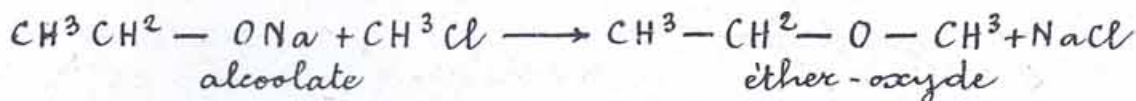
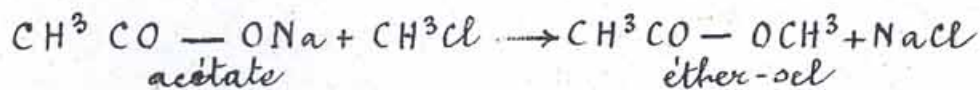
Enfin le chlorure d'aluminium intervient aussi pour faciliter la décomposition de certains carbures aromatiques complexes; le naphthalène, par exemple maintenu en ébullition, sur du chlorure d'aluminium, donne du benzène et des hydrogènes de naphthalène. D'une manière générale, les carbures complexes ont tendance à se dédoubler partiellement en deux molécules l'une plus lourde, l'autre plus légère. On utilise parfois cette propriété du chlorure d'aluminium pour augmenter la proportion d'essence légère contenue dans les pétroles par Cracking.

Dans toutes ces réactions, le chlorure d'aluminium n'agit pas comme un simple catalyseur, car il en faut employer, parfois, des quantités importantes; il semble qu'au moins à une certaine période de la réaction il est immobilisé sous forme d'un composé organo-métallique qui se régénère par distillation ou au contact de l'eau. On a pu, dans quelques rares cas, séparer des composés qui paraissent bien jouer ce rôle.

Reactifs organo métalliques. On a déjà indiqué que les composés contenant des métaux jouent un rôle considérable dans les réactions de la chimie organique; on les oppose fréquemment aux dérivés halogénés ou oxydés pour utiliser l'affinité des métaux pour les halogènes et pour l'oxygène.

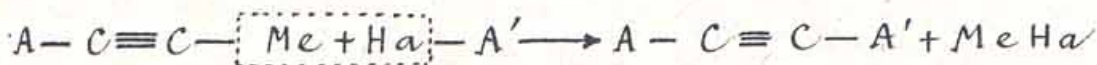
a/ les sels métalliques des acides organiques constituent une catégorie un peu à part, de laquelle on peut rapprocher les alcoolates et phénolates; ce sont les métaux alcalins qui jouent le rôle principal dans ces catégories.

Les sels et les alcoolates en réagissant sur les dérivés halogénés des carbures, donnent naissance aux éthers-sels ou aux éthers-oxydes



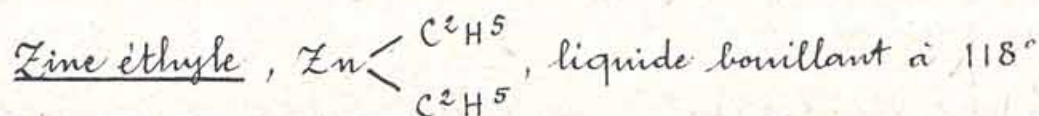
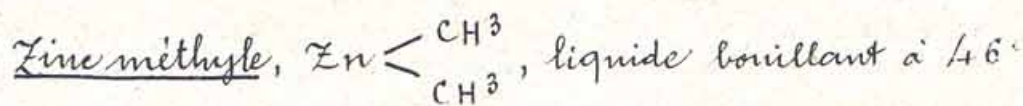
b/ Les carbures acétyléniques vrais qui, comme on le sait donne directement des composés avec les métaux, s'appliquent spécialement à ce genre de synthèse.

L'acétylure de sodium $H-C \equiv C-Na$ ou d'argent donnera du propyne par réaction sur l'iodure de méthyle. D'une manière générale on aura :



c/ Dans les dérivés organo-métalliques proprement dits, qui ont les caractères des complexes parfaits, c'est surtout avec les métaux intermédiaires, le zinc et le magnésium notamment, que l'on obtient des résultats intéressants. Les composés du potassium et du sodium sont très instables et difficiles à manier en raison des très vives affinités des métaux alcalins; les composés formés par les métaux nobles sont au contraire trop stables pour se prêter à un grand nombre de réactions.

Les dérivés organo-métalliques du zinc, découverts par Frankland en 1849, ont été longtemps les seuls utilisables de cette catégorie. Obtenus par l'action des iodures alcooliques sur le zinc en présence d'un peu de cuivre (ce qu'on appelle le couple zinc-cuivre), ils forment des liquides très volatils, inflammables à l'air et par conséquent très difficiles à manier; les seuls vraiment utilisables sont les premiers termes

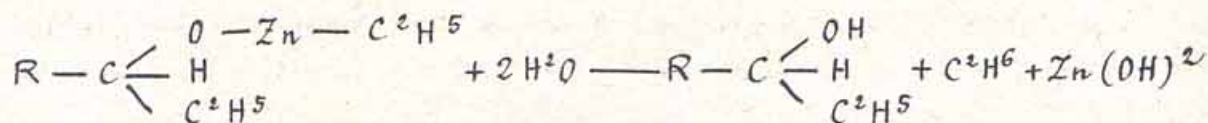


Ces corps réagissent vivement non seulement sur l'oxygène mais aussi sur les composés oxygénés et halogénés.

Avec l'eau on reproduit les carbures

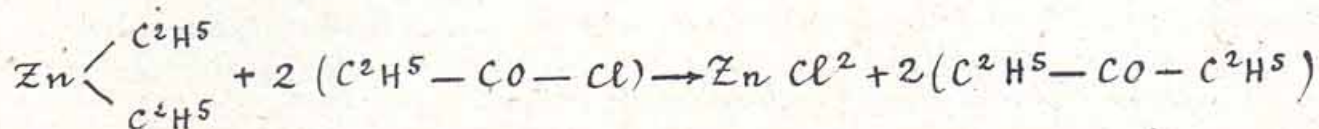
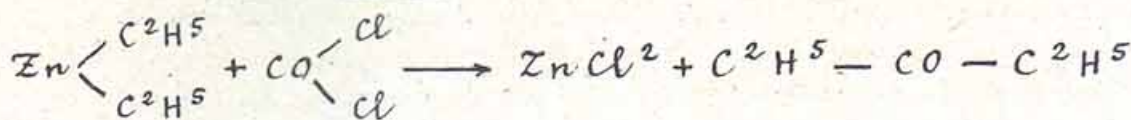


Avec les aldéhydes on obtient d'abord la substitution du groupe oxygéné à l'un des radicaux alcooliques liés au zinc; le complexe ainsi formé est détruit par l'eau et donne un alcool secondaire.



Les cétones par un mécanisme analogue permettent d'obtenir les alcools tertiaires.

Les chlorures d'acides donnent des cétones



Mais toutes ces réactions très difficiles à réaliser avec le zinc-éthyle, ont pu être obtenues très facilement, ainsi qu'un très grand nombre d'autres, avec les composés organo-magnésiens mixtes souvent appelés réactifs de Grignard.

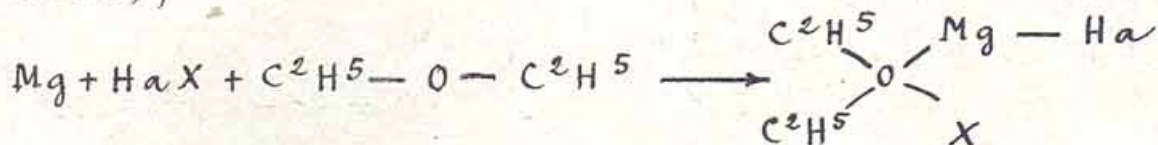
Composés magnésiens mixtes. Le magnésium en présence d'éther anhydre, attaque les dérivés halogénés des carbures à la température ordinaire, et cette réaction, sensiblement totale, donne une combinaison organo-magnésienne, entièrement soluble dans l'éther.

Ces combinaisons, dont le nombre est considérable, s'obtiennent très simplement par simple contact, et le plus souvent, sans qu'il soit nécessaire de chauffer extérieurement. Il est seulement indispensable d'opérer de façon à éviter toute intervention de l'humidité ou de l'oxygène de l'air qui réagissent immédiatement sur les organo-magnésiens.

On représente les organo-magnésiens par la formule générale $\text{Mg} \begin{array}{l} \text{Ha} \\ \text{X} \end{array}$ dans laquelle Ha est un halogène, chlore, brome ou iode, et X peut être un radical alkyle, ou aryle quelconque, mais plutôt primaire que secondaire ou surtout tertiaire.

Un des grands avantages des organo-magnésiens sur les composés obtenus par Frankland avec le zinc, c'est que leur préparation s'effectue aussi bien pour toutes les formes de X et que le radical peut même être parfois lié, à un autre groupement fonctionnel sans que cela empêche la réaction.

Il semble se former pendant la préparation un composé d'addition plus complexe, dans lequel l'oxygène serait tétravalent (composé oxonien);



Ce corps ayant pu être séparé dans quelques cas par évaporation très ménagée de l'éther (Blaise) et se détruisant très facilement. Son existence, même transitoire, expliquerait la nécessité de la

présence de l'éther anhydre.

Dans l'emploi pratique des réactifs de Grignard, on n'a pas à en tenir compte car on opère généralement dans le liquide même on s'est effectué la préparation sans chercher à en isoler l'organo-magnésien.

Dans un ballon contenant de l'éther anhydre et du magnésium on ajoute d'abord l'iodure alcoolique, puis quand la réaction est terminée, la substance sur laquelle on veut faire réagir l'organo-magnésien. Il suffit le plus souvent de maintenir quelque temps le contact ou de chauffer légèrement. On libère ensuite généralement la combinaison formée en traitant par l'eau.

Dans $Mg \begin{matrix} Ha \\ \diagdown \\ X \end{matrix}$, Mg fortement positif est uni à Ha fortement négatif et à X plus ou moins faiblement négatif; on tendra à substituer à X un élément ou un radical plus négatif s'il s'en présente un.

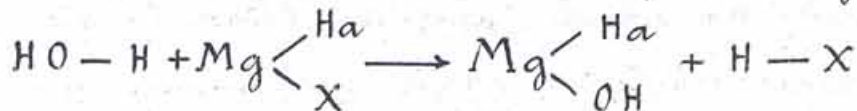
On aura donc divers types de substitution suivant la nature des corps mis en présence. Il se produit aussi, dans certains cas, des réactions d'addition qui permettent de relier directement Mg à un corps fortement négatif, comme l'oxygène, grâce à une transposition.

Exemples de substitution par les magnésiens

Les corps qui contiennent un hydrogène typique, remplaçable par un métal peuvent donner des substitutions avec les organo-magnésiens

$Mg \begin{matrix} Ha \\ \diagdown \\ X \end{matrix}$. L'hydrogène se sépare avec le radical X, auquel se substitue le radical lié à l'hydrogène.

Ceci se produit pour tous les organo-magnésiens avec l'eau.



l'oxyhydrogène se substituant à tous les radicaux X. En particulier, si en partant d'un alcool, $X-OH$, on a préparé l'éther ha-

logéné $X-Ha$ puis le magnésien $Mg \begin{matrix} Ha \\ \diagdown \\ X \end{matrix}$, on aura par l'action de l'eau le carbure $H-X$.

Les carbures acétyléniques vrais, donnent des substitutions du même genre.

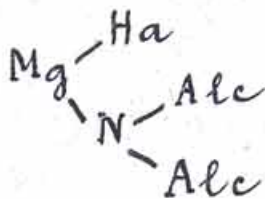
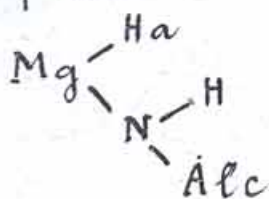


Il en est de même pour:
les alcools, les phénols, les acides, etc.

On peut donc obtenir ainsi des dérivés organo-magnésiens dans lesquels X est remplacé par le radical alcoyle, ou acyle

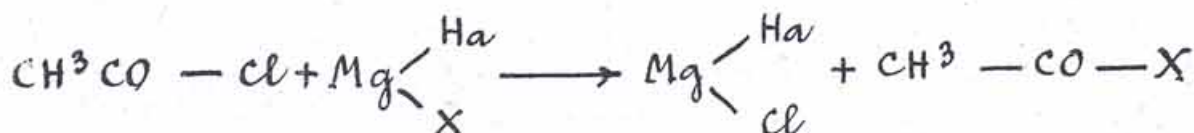
du corps employé.

Les amines primaires et secondaires peuvent aussi réagir par l'hydrogène lié à l'azote et donner des composés amino-magnésiens de la forme

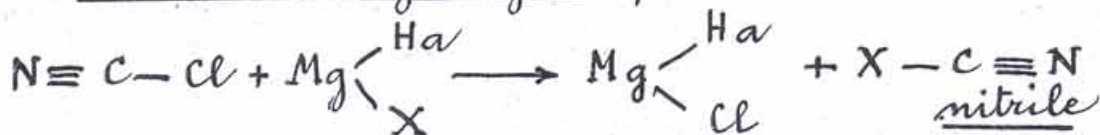


Les corps qui contiennent un élément fortement électro négatif, comme le chlore, pourront au contraire substituer cet élément à X

Les chlorures d'acide donnent ainsi des cétones.

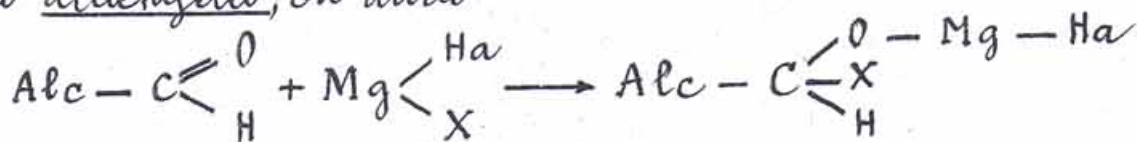


Le chlorure de cyanogène permet d'obtenir les nitriles

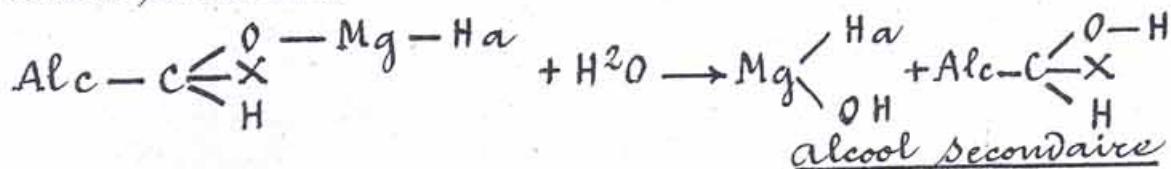


Exemples de réactions d'addition par les magnésiens. Les additions se produisent notamment avec les composés oxygénés dans lesquels un atome d'oxygène est doublement lié avec un carbone. Les composés magnésiens ainsi obtenus sont généralement traités par l'eau et donnent diverses fonctions.

Par exemple, avec les aldéhydes, on aura



et par action de l'eau.

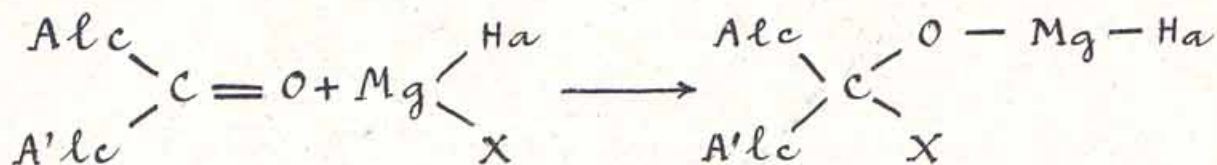


On obtient donc un alcool secondaire en partant d'un aldéhyde sauf dans le cas où l'on emploie le méthanal; alors X = H et on obtient un alcool primaire.

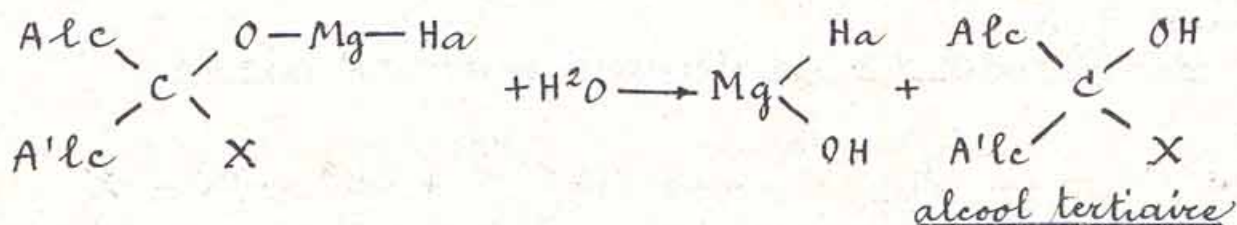
La même réaction se produit avec les éthers-sels de l'acide méthanoïque qui contiennent le groupement.

$-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{l} \text{=} \\ \text{=} \end{array}$ comme les aldéhydes.

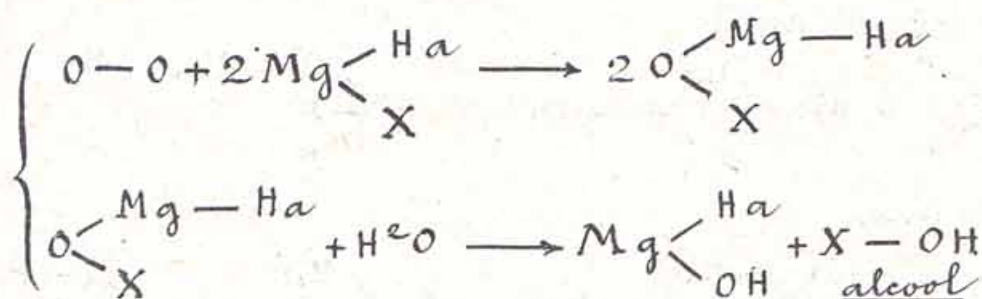
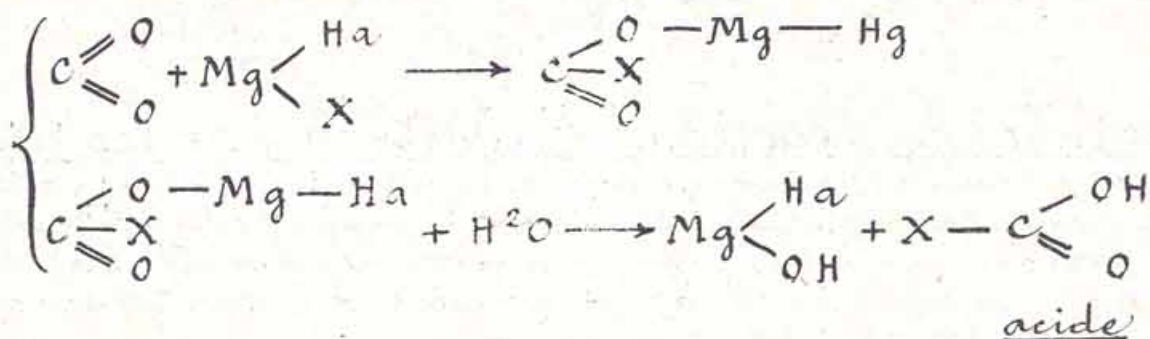
avec les cétones on obtient des alcools tertiaires



et par action de l'eau.



Les additions peuvent se faire déjà avec l'anhydride carbonique et donnent alors des acides, ou avec l'oxygène libre et donnent des alcools



au lieu de faire réagir les composés magnésiens obtenus par substitution ou par addition sur l'eau, on peut les faire agir sur d'autres corps, dérivés halogénés, alcools, phénols, etc., et obtenir des combinaisons de plus en plus compliquées. Dès maintenant, on a réalisé ainsi des milliers de préparations de corps antérieurement connus ou de corps nouveaux, et la série de ces applications est évidemment illimitée.

Réactifs biologiques. - Un grand nombre des réac.

tions qui servent à obtenir ou à dédoubler certains composés organiques se produisent normalement dans la nature, dans les organismes végétaux ou animaux. « La cellule vivante oxyde et réduit, « dédouble et condense, fait des éthérifications et des saponifications, « fabrique des alcools, des aldéhydes et des amides, construit des « composés organo-métalliques compliqués, etc.. (1)

Nous reviendrons plus loin sur ces réactions, dont les plus importantes sont d'ailleurs bien connues; ce sont celles qui donnent naissance à l'alcool par fermentation des liquides sucrés à l'acide acétique ou au vinaigre par oxydation de l'alcool, aux nitrates et aux nitrites dans le sol par oxydation de l'ammoniacque, etc.. Ces transformations se produisent sous l'influence d'organismes généralement microscopiques, ou plus exactement sous l'influence de produits appelés diastases ou enzymes, et qui sont secrétés par les organismes animaux ou végétaux. Ces diastases n'ont pu être reproduites synthétiquement, ni même isolées à l'état de pureté; mais on en obtient facilement des solutions plus ou moins mélangées de matières étrangères qui constituent ce qu'on appelle souvent des réactifs biologiques. Ce sont plutôt des catalyseurs dont elles ont toutes les propriétés. Les diastases ne prennent en effet aucune part aux réactions qu'elles provoquent et qui se produisent toujours dans le sens d'une diminution d'énergie libre. Elles catalysent des réactions immergées de part et d'autre d'un état d'équilibre. Elles ont une action sélective; il y a des diastases hydrolysantes, etc.. Un même système peut donner lieu à des réactions différentes sous l'influence de diastases différentes.

En dehors des exemples bien connus rappelés ci-dessus, il faut surtout signaler les transformations déjà citées des corps optiquement actifs.

La différence entre les corps lévogyres ou dextrogyres, qui n'intervient en aucune façon dans les réactions chimiques ordinaires, apparaît au contraire dans l'action des réactifs biologiques. On a signalé précédemment que Pasteur en cultivant sur de l'acide racémique du *Penicillium glaucum* avait remarqué l'acide tartrique droit disparaissait seul et que l'acide tartrique gauche restait inaltéré. Ce procédé de dédoublement est très général et a été fréquemment employé dans les recherches de stéréochimie. C'est jusqu'ici la plus importante des applications dans les laboratoires scientifiques, des réactifs biologiques, très largement utilisées d'autre part dans les préparations industrielles citées plus haut et un certain nombre d'autres.

(1) Javillier. Conférence à la Société Chimique de France. 11 Novembre 1921.

21^{me} Leçon

Réactions générales

Les problèmes de préparation que l'on a à résoudre en chimie organique consistent le plus souvent à passer d'une case à l'autre du tableau de Gehrardt, dans lequel les corps sont classés par séries homologues et par fonctions; ce passage pourra s'effectuer en suivant d'abord une ligne horizontale, c'est à dire en passant d'une fonction à une autre, puis en suivant une ligne verticale, c'est à dire en passant d'un terme à un autre d'une série homologue.

Passage d'une fonction à une autre. Une fonction initiale étant donnée, on peut, par l'examen des formules de groupements fonctionnels se rendre compte de la modification qu'il faut y introduire pour passer à une autre fonction. L'expérience seule dira, dans chaque cas particulier, quelles sont celles de ces transformations qui sont effectivement réalisables et donnent des résultats satisfaisants.

Par exemple, pour passer d'un acide $\text{Alc} - \text{CO}^2\text{H}$ à un carbure, on voit immédiatement qu'il suffit d'enlever CO^2 . On a déjà signalé que cet enlèvement est facile dans un grand nombre de cas, soit par l'action de la chaleur seule, soit par chauffage avec de la chaux.

Pour passer d'un acide $\text{Alc} - \text{CO}^2\text{H}$ à un aldéhyde $\text{Alc} - \text{CHO}$, il suffirait d'enlever O . Mais dans ce cas, l'expérience montre que les réactifs réducteurs ne permettent généralement pas cette transformation.

Il faut donc chercher une réaction indirecte, ou un cycle de réactions successives.

On peut, par exemple, passer de l'acide au chlorure d'acide, par substitution de Cl à OH , du chlorure d'acide à l'alcool, par substitution de H à Cl et addition de H^2 , de l'alcool à l'aldéhyde par enlèvement d'hydrogène.

Ces réactions sont en fait, toutes réalisables et permettent de passer de la fonction acide à la fonction aldéhyde.

Sur ce sujet, on ne peut que citer des exemples particuliers. Quelques réactions générales doivent être connues pour permettre les raisonnements par analogie.

Parmi les substitutions simples réalisables pratiquement, rappelons quelques unes des plus importantes.

Dans la série acyclique, on obtient:
les alcools par substitution de OH à H a dans les dérivés halogénés (saponification)..



les éthers par substitution d'un alcoyle à H dans un acide (par étherification).

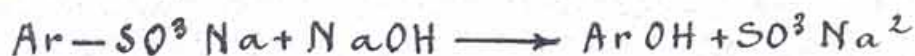
les amines par substitution de NH^2 à Ha dans un dérivé halogéné par action de l'ammoniaque (Réaction d'Hoffmann) ou par action de l'amidure de sodium.



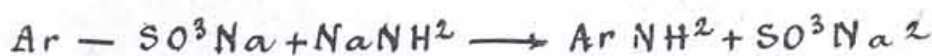
les composés organo-métalliques, par substitution d'un métal à l'halogène dans les dérivés halogénés.
 etc...

Dans la série aromatique les réactions simples les plus importantes correspondent à la formation des dérivés nitrés par substitution de NO^2 à H dans les carbures, et des amines par substitution de H a O dans les dérivés nitrés. des dérivés sulfonés par substitution de SO^3H à H, (action directe de l'acide sulfurique), et de nouvelles substitutions dans ces derniers corps permettent d'obtenir la plupart des fonctions. C'est ainsi qu'on aura:

les phénols par fusion des sulfonés avec les alcalis



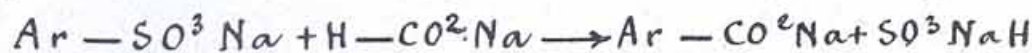
les amines par substitution de NH^2 à SO^3H (action de l'amidure de sodium sur sulfonés).



les nitriles, par substitution de CN à SO^3H (action du cyanure de sodium sur les dérivés sulfonés)



les acides, par substitution de CO^2H à SO^3H (action du formiate de sodium).



etc....

Passage d'un corps en C^n à un corps en C^{n+1}

On a déjà signalé la réaction générale de Wurtz pour compliquer graduellement la molécule des carbures.

On a une réaction très générale pour augmenter d'une unité le nombre des carbures contenus dans une molécule dans la formation des nitriles.

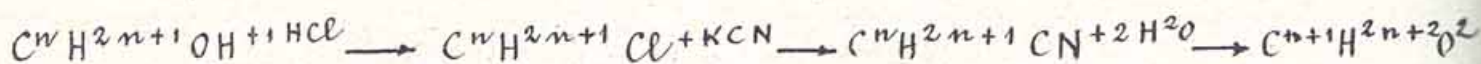
Par action du cyanure de potassium sur un dérivé halogéné, on a



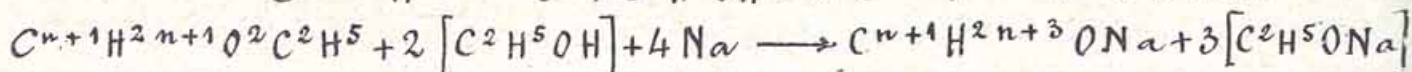
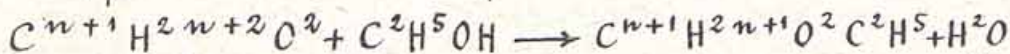
Le nitrile obtenu se transforme, comme on sait, en acide par hydrolyse.



Si par exemple, on part de l'alcool en C^n , on passera à l'alcool en C^{n+1} par la série de réactions suivantes :



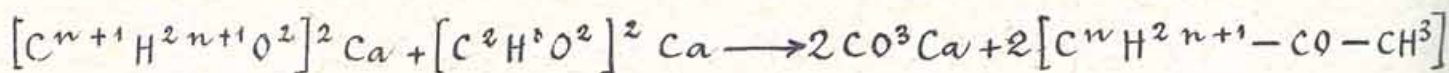
Pour passer ensuite de l'acide à l'alcool on dispose actuellement du procédé Bouveault et Blanc qui utilise la réduction de l'éther-sel de l'éthanol, par le sodium en présence d'un excès d'éthanol.



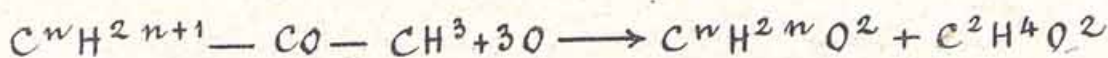
En recommençant la série des réactions on passe à l'alcool en C^{n+2} et ainsi de suite

Passage d'un corps en C^n à un corps en C^{n-1}

Inversement la dégradation ou dissection systématique d'une chaîne carbonée peut être faite en utilisant a/ la formation d'une méthylcétone en distillant un mélange du sel de calcium d'un acide en C^{n+1} avec de l'acétate de calcium



b/ le dédoublement de la cétone par oxydation en 2 molécules d'acide (dont l'un est de l'acide acétique pour une méthylcétone).



On est donc passé de l'acide en C^{n+1} à l'acide en C^n

Par exemple, on a obtenu dans l'étude des corps gras, un corps en C^{16} dans lequel on a reconnu l'existence d'une fonction alcool. C'est l'alcool cétylique, auquel on est conduit à attribuer

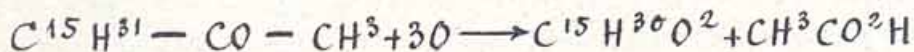
la formule $C^{16}H^{32}OH$.

Par oxydation, on ramène cet alcool à l'état d'acide. On obtient l'acide palmitique, $C^{16}H^{32}O^2$.

Le palmilate de calcium distillé avec de l'acétate de calcium donne une cétone



La cétone oxydée donne deux acides.



On est donc passé de l'acide en C^{16} à l'acide en C^{15} ; on peut recommencer la série des réactions, passer à l'acide en C^{14} , puis en C^{13} et ainsi de suite.

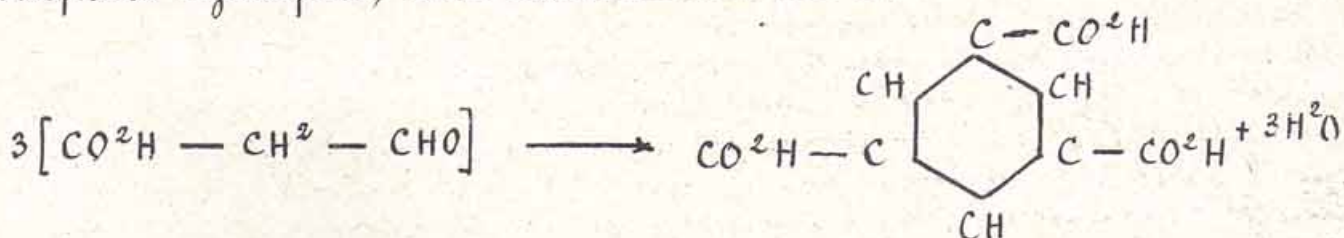
Cyclisations. Il faut signaler spécialement les réactions qui permettent de passer d'une chaîne carbonée ouverte à une chaîne fermée, qui lient, par conséquent la série grasse à la série aromatique.

Le type de ces cyclisations est la condensation des carbures acétyléniques (acétylène ou benzène, etc).

On sait que le même type de condensation s'obtient avec des fonctions oxygénées, telles que l'acétone. Trois molécules d'acétone s'unissent pour former du mésitylène (triméthylbenzène) en éliminant trois molécules d'eau.

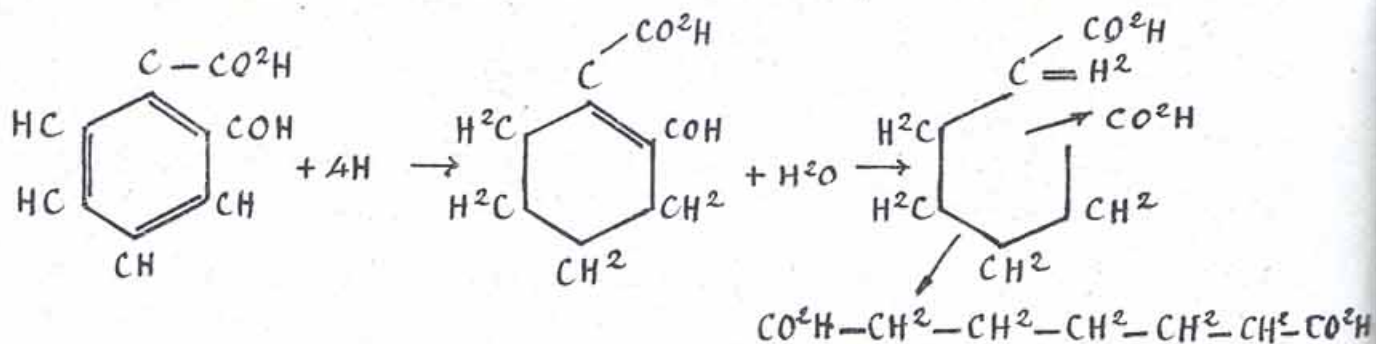


Citons encore la condensation de l'acide formylacétique CO^2H-CH^2-CHO ou mieux de ses sels $CO^2Alc.-CH^2-CHO$ qui automatiquement, au moment de la préparation se transforment en composés cycliques, avec élimination de $3H^2O$.



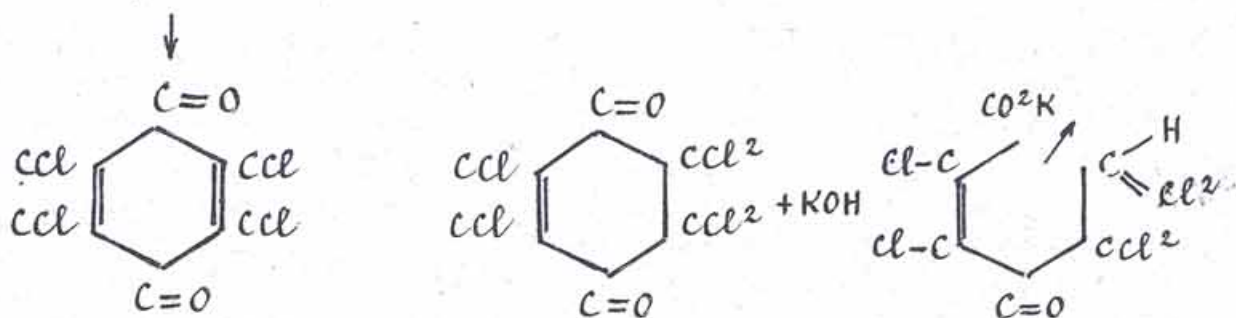
Inversement, on peut passer des composés cycliques aux composés aliphatiques; ce résultat s'obtient soit par réduction, soit par oxydation, en cherchant à saturer toutes les valences.

Par réduction en solution alcaline de l'acide salicylique, par exemple, on obtient d'abord l'acide tétrahydrosalicylique, qui n'a plus que des liaisons simples entre carbones et sur lequel une molécule d'eau peut se fixer et donner l'acide pimélique, composé à chaîne ouverte.



L'oxydation très difficile à pousser aussi loin sur le noyau aromatique, réussit à rompre la chaîne si on fait intervenir en même temps la chloruration, il se forme des dérivés chlorés de la quinone puis des acides.

Ex: par action du chlore sur l'hydroquinone on obtient la tetrachloroquinone, puis le dicétochlorohexène.



Et ce dernier corps, au contact de la potasse donne le sel de l'acide perchloracrylacrylique.

Réactions irrégulières. — Toutes les réactions qu'on a étudiées jusqu'ici ont pu être interprétées en s'appuyant sur la théorie de la valence et le principe de la conservation du type. Il faut signaler que dans certains cas, ces règles ne s'appliquent plus; on a donc des réactions qui, par rapport aux théories jusqu'ici doivent être considérées comme irrégulières.

« Le principe dont on se sert, dit Ladenburg, pour conclure des réactions à la constitution exprime que, dans ces transformations, les relations des atomes restent invariables, à l'exception de celles qui concernent les atomes qui se séparent; mais que les atomes ou groupes, d'atomes qui entrent dans la molécule reprennent ces relations qu'avaient les atomes qui en sont sortis. »

« Malheureusement on n'a donné aucune démonstration de ce principe. Son exactitude, qui n'est certainement pas hors de doute, n'est admise que parce que les conclusions qu'on en a tirées, ont fourni dans la plupart des cas, des résultats d'accord entre eux, c'est à dire qu'elles ont conduit, pour la même substance à des formules identiques, quel que fut le mode de formation envisagée. »

« Sans doute une telle concordance ne se rencontre pas toujours »⁽¹⁾
 Citons encore les phrases suivantes de M. Urbain:

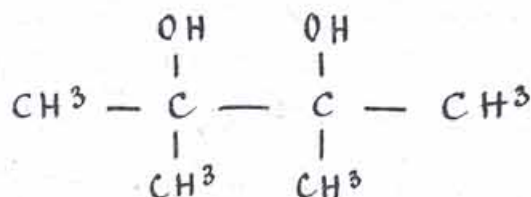
« La Chimie organique procède du simple au composé, et présente de la sorte une haute valeur didactique. »

« Malheureusement, elle ne peut coordonner logiquement que les faits qui obéissent, à ses principes fondamentaux.

« C'est pourquoi les réactions qui rentrent dans ce cadre ont reçu le nom de réactions régulières. Il existe donc des réactions irrégulières. Leur caractéristique est de donner des produits dont les types sont sans rapport avec ceux des composés mis en œuvre. »⁽²⁾

Transpositions moléculaires. — Lorsque les réactions d'un corps ne correspondent pas à la formule qu'on lui attribuerait normalement d'après les conditions de sa préparation, on dit qu'il y a eu transposition ou migration moléculaire.

L'exemple classique est fourni par certains glycols présentant deux fois la fonction alcool tertiaire et qu'on appelle des pinacones, du nom donné d'abord au plus simple de ces corps, dont la formule s'écrit:



C'est le diméthyl 2.3 butane diol 2.3 (Pinacone).⁽³⁾

La déshydratation de ce corps donne lieu en effet à une observation particulière. Tous les glycols α , c'est à dire ceux dans lesquels les deux fonctions alcool sont portées par deux carbones voisins, sont susceptibles de perdre une molécule d' H_2O sous l'action des déshydratants.

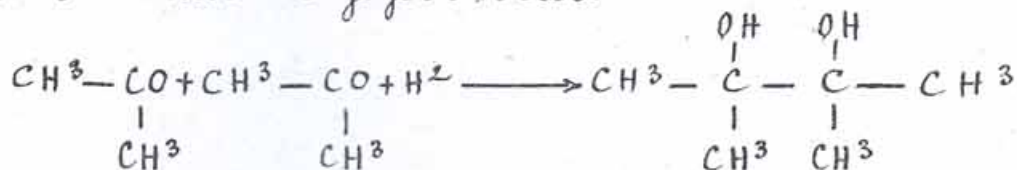
(1) Ladenburg. — Histoire du développement de la chimie, pages 252, 253.

(2) Urbain. — Les disciplines d'une science. La Chimie. pages 260-261.

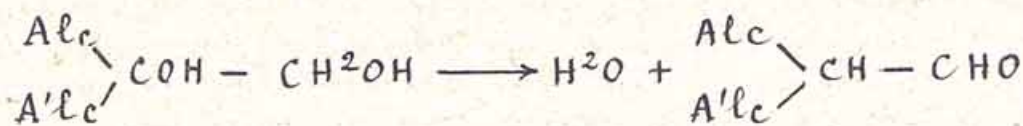
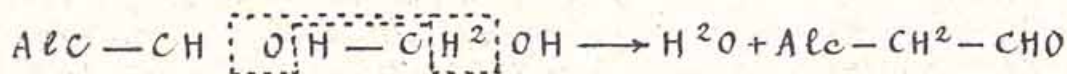
(3) Ce corps se forme dans la réduction ménagée de l'acétone; la réduction complète donne l'alcool secondaire



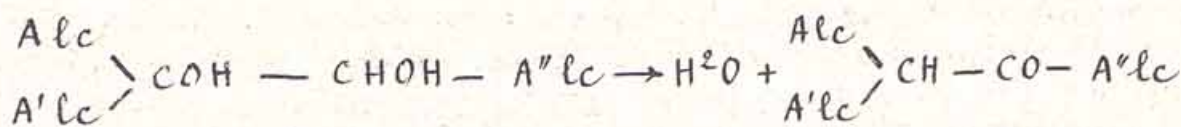
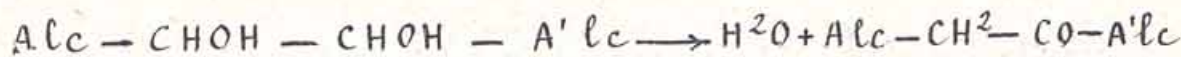
avec une réduction incomplète, deux molécules de cétone peuvent se dimer et donner le glycol bitertiaire.



Quand il y a une fonction alcool primaire, il se forme normalement ainsi des aldéhydes.

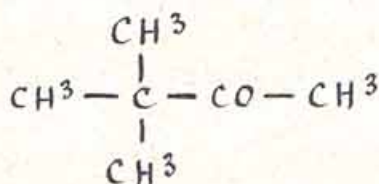


Quand il y a deux fonctions alcool secondaire, il se forme des cétones.

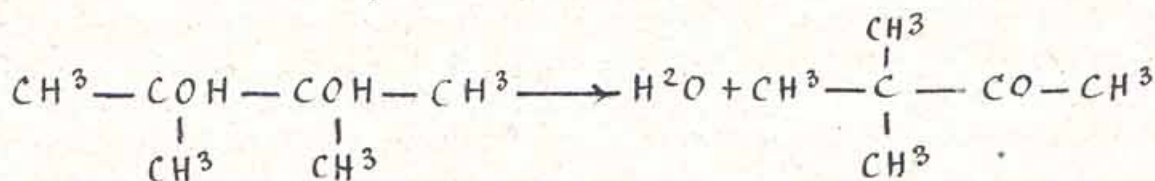


Dans le cas des glycols deux fois alcool tertiaire, (ou du moins avec certains d'entre eux), on obtient aussi une cétone.

Par exemple la pinacone donne la pinacolone à laquelle on ne peut attribuer que la formule de constitution.



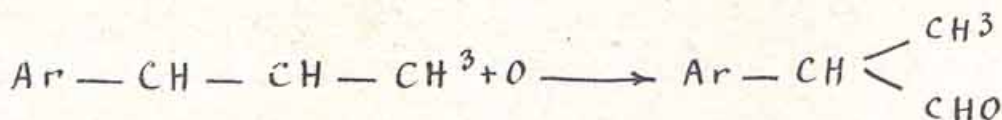
C'est la diméthyl 2.2 butanone 3



il a donc dû se produire une migration d'un groupe CH^3 qui est passé du carbone 3 au carbone 2.

Le même phénomène se produit avec différents homologues supérieurs de la pinacone et a reçu le nom de transposition pinacolique.

Une autre réaction de même nature et assez générale se produit quand on fait agir un mélange oxydant (iode + oxyde de mercure en présence d'eau) sur certains carbures aromatiques présentant une chaîne latérale à liaison éthylinique. L'oxygène se fixe sur la chaîne en supprimant la double liaison, mais donne dans ces conditions un aldéhyde, ce qui n'est possible que par transposition.



Le groupe extrême CH_3 s'est déplacé et est venu se fixer sur le carbone le plus rapproché du noyau. C'est la migration phénylique.

Ces faits indiquent donc que la tendance à la conservation du type n'est pas toujours la condition dirigeante dans une réaction. La réaction par substitution reste la plus générale en chimie organique, mais il se produit aussi des réactions, qui apparaissent plus nombreuses de jour en jour, et que l'on cherche actuellement à systématiser en définissant des tendances ou des aptitudes migratrices, comme on a défini les influences dirigeantes (pouvoir d'orientation) ou orientantes des divers radicaux dans les règles de substitution.

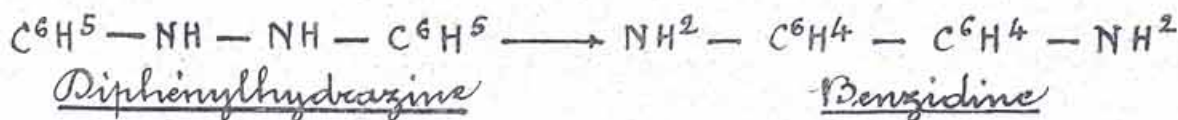
Les deux ordres de considérations interviennent simultanément dans certains cas; si on tend, par une réaction indirecte à introduire un substituant dans une position qui ne concorde pas avec celle qui résulte des règles de substitution, ou si la position que doit régulièrement venir prendre un groupe que l'on cherche à substituer est déjà occupée par un autre radical, il peut se produire une transposition, (ou quelquefois des réactions secondaires).

Ainsi la fusion avec la potasse des trois dérivés ortho, méta et para benzène disulfonés, donne le même diphenol, la résorcine, ou métadiphenol. Avec les dérivés sulfonés ortho et para, il y a donc en migration moléculaire.

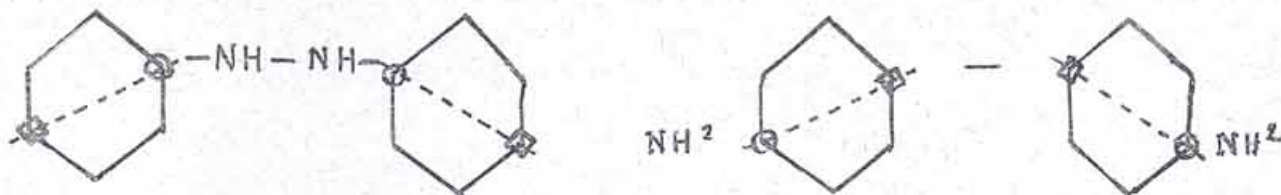


Transposition benzidinique. Citons encore la transposition dite benzidinique.

Sous l'influence des acides forts les hydrazines phénoliques symétriques se transforment par transposition intra moléculaire en benzidines (dérivés du diphenyle) présentant deux fonctions amines.



Les deux fonctions amines qui se forment se placent en position para par rapport au point de soudure des deux noyaux.



Si l'un des noyaux porte déjà un groupement en position para, empêchant la soudure en cette position; il se fait néanmoins une transposition mais il n'y a retournement que d'un seul noyau et l'on obtient une base dérivée de la diphenylamine. C'est ce qu'on

appelle la transformation semi-lenzidinique ou semi-dinique.



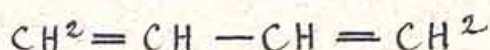
Transpositions dans les carbures non saturés.

Un exemple particulièrement simple de migration moléculaire est fourni par les carbures acétyléniques dans lesquels on peut déplacer la triple liaison sans autre modification. Les carbures acétyléniques vrais chauffés à 150° avec une solution alcoolique de potasse, se transforment en carbures acétyléniques bisubstitués.



Inversement, les carbures bisubstitués, chauffés avec du sodium se transforment en carbures acétyléniques vrais.

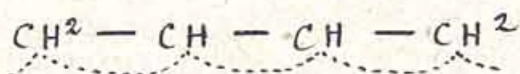
Dans certains carbures polyéthyléniques, on observe des transpositions analogues. Par exemple, si on cherche à fixer par addition deux atomes de brome sur le butadiène.



on obtient non pas le composé dissymétrique que donnerait la fixation sur l'une des doubles liaisons existantes, mais un composé symétrique avec déplacement de la double liaison restante entre les carbones 2 et 3.



C'est pour expliquer ce résultat que Thiele a imaginé sa théorie des valences partielles qui a été signalée à propos de la formule de constitution du benzène. Dans cette conception, la formule du butadiène serait :



et l'addition se ferait normalement sur les valences partielles extérieures qui restent libres comme conséquence de la non saturation, créant comme conséquence deux valences libres dans la région centrale.



Cette interprétation est évidemment intéressante, mais, comme on l'a fait remarquer à propos du benzène, elle remet en question toute la théorie de la valence qui a fourni par ailleurs tant de résultats importants.

Tautomérisie.

On peut rapprocher de ces faits ceux que l'on rassemble sous le nom de tautomérisie, et d'après lesquels un même corps peut se comporter, en réagissant dans les mêmes conditions sur des corps différents comme s'il avait deux formules de constitution différentes. Mais dans ce cas, l'exception à la règle de conservation du type semble n'être qu'apparente, et on est arrivé à une interprétation satisfaisante des expériences en admettant que les deux formes isomères (tautomères) du corps considéré coexistent et sont en équilibre dans les conditions où l'on opère, et que celle qui entre en réaction se développe graduellement aux dépens de l'autre.

L'un des exemples qui ont été le plus étudiés est fourni par les alcools monovalents dérivés de carbures non saturés dans lesquels l'oxygène est relié au carbone qui porte la double liaison, et que l'on appelle souvent des énols.

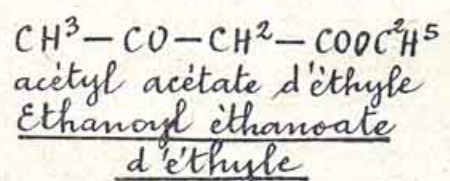
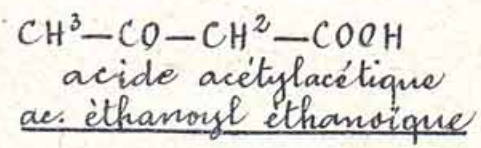
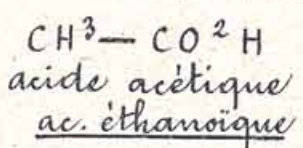
Le groupement énolique $\text{—C}=\text{C}=\text{—}$
 $\quad\quad\quad |$
 $\quad\quad\quad \text{OH}$

groupement cétonique $\text{—C}=\text{C}=\text{—}$
 $\quad\quad\quad || \quad |$
 $\quad\quad\quad \text{O} \quad \text{H}$

La réaction paraît réversible dans certaines conditions et cela explique pourquoi certains corps se comportent tantôt comme s'ils contenaient le groupement énolique, tantôt comme s'ils contenaient le groupement cétonique.

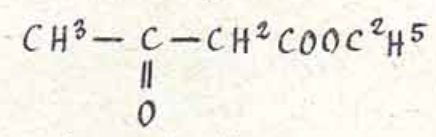
Considérons par exemple l'éther acétylacétique.

Par substitution du radical acétyle à un atome d'hydrogène de l'acide acétique; on obtient l'acide acétylacétique qui donne un éther éthylique.

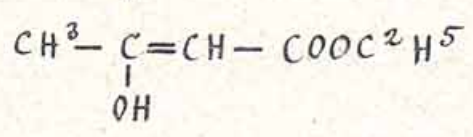


L'éther acétylacétique présente certaines réactions des cétones, (il se combine au bisulfite de sodium, etc.), il se comporte d'autres fois comme un alcool, (il donne un alcoolate avec le sodium etc.).

On admet qu'il peut exister sous deux formes.



forme cétonique



forme énolique

qui peuvent coexister, en équilibre chimique, dans diverses conditions et notamment à la température ordinaire.

Si donc, sur le liquide constitué par un mélange des

deux formes en certaines proportions on fait agir un réactif qui se combine avec la forme cétonique, l'équilibre est rompu, une nouvelle portion de cétone se produit au dépens de l'énol et la réaction se poursuit jusqu'à disparition complète de l'énol.

Inversement sous l'action d'un réactif de la forme énolique, le corps paraît uniquement formé d'énol.

Cette manière de voir est confirmée par diverses observations et notamment par l'étude de propriétés physiques, telles que la réfraction moléculaire ou les propriétés magnétiques.

Au moyen des formules empiriques qui ont été données précédemment on peut calculer les valeurs de la susceptibilité magnétique correspondant soit au type énolique, soit au type cétonique. Si dans un échantillon déterminé on trouve expérimentalement une susceptibilité magnétique intermédiaire entre les deux valeurs ainsi calculées on en conclura qu'il contient un mélange des deux formes dont on peut calculer la proportion.

Pour l'acétylacétate d'éthyle on trouve pour la susceptibilité magnétique moléculaire χ_m les valeurs suivantes:

$$\text{forme énolique } 799 \times 10^{-7}$$

$$\text{forme cétonique } 745 \times 10^{-7}$$

Si on décompose par un acide très étendu le dérivé sodique, on obtient un liquide qui correspond à la forme énolique à peu près pure, mais il s'y produit la forme cétonique; les propriétés varient et permettent de suivre la transformation qui paraît s'arrêter quand il y a environ 90% de cétone et 10% d'énol à la température ordinaire.

Si on abaisse la température d'une solution dans l'éther de pétrole, on peut séparer un solide qui correspondrait à la forme cétonique pure.

De nombreux faits s'interprètent par le mécanisme de la tautomérisation. On citera seulement encore le cas de l'acide cyanhydrique auquel on peut attribuer soit la formule $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ soit la formule $\text{C}\equiv\text{N}-\text{H}$.

Le fait déjà signalé que par action des acides sur le cyanure de potassium on obtient les nitriles $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ et sur le cyanure d'argent, les carbylamines $\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$, conduit à penser que les cyanures peuvent présenter les deux formes tautomères, dans des proportions très inégales suivant la nature du métal combiné.

Donc, lorsqu'un corps présente deux formes isomères, il peut se présenter divers cas, qu'on pourrait résumer de la façon suivante.

Si les deux formes sont miscibles et forment un système homogène en équilibre, ne subissant pas l'influence de résistances passives, on a les phénomènes de tautomérisation, qui sont justifiables par suite de la loi de l'action de masse. A chaque température le rapport des concentrations des deux formes est constant:

$$\frac{c_A}{c_B} = K$$

Si les deux formes ne sont pas miscibles et sont en équilibre à une température donnée sans qu'il y ait de résistances passives notables, le passage de l'une à l'autre se fera réversiblement à cette température suivant les lois ordinaires des changements d'état physique ou allotropique. Cela se présente notamment pour diverses polymérisations (au sens restreint); c'est le cas du cyanogène, de la cyamélide et de l'acide cyanique, etc..

Si dans les mêmes conditions il y a des résistances passives, le changement d'état, soit dans un sens soit dans l'autre se fera avec des retards qui peuvent être réduits ou annulés par certains catalyseurs.

Si une des deux formes est dans les conditions de l'expérience plus stable que l'autre, et que cette dernière ait pu néanmoins être obtenue et conservée grâce aux résistances passives, la transformation tendra à se produire d'une façon irréversible mais sans qu'on puisse prévoir les conditions nécessaires à l'amorçage de la réaction.

Lorsqu'enfin cette transformation pourra s'amorcer au moment même où la forme la moins stable prendra naissance, l'ensemble des deux réactions (préparation et transformation) constituera une réaction avec transposition moléculaire.

22^{me} Leçon

3^{me} Partie

Etude de quelques séries de corps organiques

Produits organiques naturels. - On sait que la genèse des composés organiques dans la nature commence dans les plantes à feuilles vertes auxquelles la fonction chlorophyllienne permet d'utiliser l'énergie des radiations solaires pour décomposer l'anhydride carbonique de l'atmosphère, et de combiner le carbone avec les éléments de l'eau et avec l'azote provenant des nitrates du sol ou puisé directement dans l'atmosphère dans le cas des légumineuses. Les produits à forte énergie utilisable ainsi créés servent ensuite à la nutrition et au développement de la plante elle-même, des plantes sans chlorophylle vivant en symbiose, des animaux herbivores, puis carnivores et enfin des micro-organismes qui achèvent la dégradation et ramènent les éléments à l'état d'eau, d'anhydride carbonique, d'azote libre ou ammoniacal.

Les plus importants des innombrables produits formés au cours de cette évolution ont été classés en trois grandes catégories : les corps gras, les hydrates de carbone, les protéines; les premiers ne contenant que de l'hydrogène, de l'oxygène et du carbone, les troisièmes contenant en outre de l'azote. Nous les examinerons successivement d'une façon sommaire.

Les corps gras. - On trouve en abondance, dans les organismes animaux et végétaux, toute une série de corps ayant des propriétés physiques communes; les huiles, les graisses et les cires.

Chevreul consacra à ces corps, à partir de 1811 des études qui ont posé les bases de l'analyse immédiate et constitué l'un des premiers chapitres de la chimie organique. Par dissolution fractionnée dans des mélanges d'alcool et d'éther, il parvint à retirer des principales matières grasses des principes immédiats bien définis, tels que la stéarine, la palmitine, l'oléine, etc.

« Ces principes immédiats, écrit Chevreul, se divisent
 « sous l'action de la potasse en deux portions; la première,
 « de beaucoup la plus importante, possède des propriétés acides
 « latentes que la force alcaline de la potasse réussit à faire
 « apparaître; le reste de la masse fixe de l'eau et donne
 « la glycérine. »

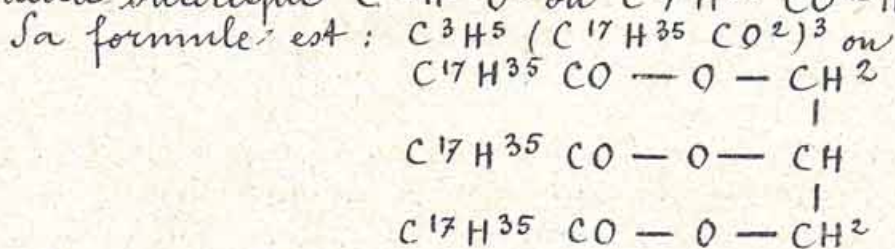
L'idée émise par Chevreul que les corps gras sont formés par un acide gras et la glycérine, et que leur constitution les rapproche ainsi des éthers, a été confirmée et étendue par les recherches de Berthelot et précisée par celles de Wurtz. Il a été établi que la majeure partie des corps gras naturels est constituée par des éthers de la glycérine.

Les acides qui se combinent à la glycérine pour former ces éthers sont très variés; ils vont depuis le terme en C^4 jusqu'au terme en C^{30} des acides aliphatiques saturés $C^n H^{2n} O_2$; et comprennent aussi des acides non saturés, à une liaison éthyliénique, $C^n H^{2n-2} O_2$, à deux liaisons éthyliéniques $C^n H^{2n-4} O_2$, et quelques autres.

Les éthers sont toujours des triglycérides, c'est à dire que les trois fonctions alcool de la glycérine sont saturées, soit par un même acide (glycérides simples), soit moins souvent, par des acides différents (glycérides mixtes).

Il y a aussi, dans les cires, notamment, des éthers formés par ces mêmes acides avec d'autres alcools (monols ou diols) que la glycérine et quelques corps de fonctions différentes (certains alcools libres et même des carbures) mais les glycérides sont de beaucoup les plus importants.

La stéarine solide blanche, fondant à 72° , est le triglycéride de l'acide stéarique $C^{18} H^{36} O_2$ ou $C^{17} H^{35} CO_2 H$.



La formule brute de la stéarine est donc $C^{57} H^{110} O_6$ et son poids moléculaire est égal à 890.

La palmitine, solide fondant à 66° est le triglycéride de l'acide palmitique $C^{16} H^{32}$ ou $C^{15} H^{31} CO_2 H$. Elle a pour formule $C^3 H^5 (C^{15} H^{31} CO_2)^3$.

L'oléine, liquide à la température ordinaire, solide à -6° est le triglycéride de l'acide oléique, $C^{18} H^{34} O_2$ ou $C^{17} H^{33} CO_2 H$.

Les acides stéarique et palmitique sont des acides saturés, tandis que l'acide oléique est non saturé et doit présenter une liaison éthyliénique.

Matières grasses naturelles Parmi les matières grasses naturelles les plus importantes, on citera :

a/ les graisses d'animaux terrestres, notamment les suifs de ruminants, (mélanges de stéarines, de margarines et d'oléine), les saindoux (graisse de porc), la graisse de cheval etc. auxquels il faut joindre les graisses d'os, la lanoline (provenant des suints de laines de mouton) et dans un autre ordre, le beurre.

b/ les graisses d'animaux marins, Spermaceti ou blanc de baleine, huiles de poissons, huiles de foie de squales ou de morues, etc..

c/ les graisses végétales, huiles d'olive, d'arachides, de colza, de pavot, huile de lin, huile de ricin, huile de palme, beurre de coprah ou de coco, etc..

Caractérisation des matières grasses naturelles.

Tous ces corps sont des mélanges en proportions variables de divers principes immédiats. Pour les caractériser au point de vue pratique, on se contente généralement, sans aller jusqu'à l'analyse complète qui serait très laborieuse de les soumettre à certaines réactions qui définissent les indices.

Le plus employé est l'indice d'iode. On l'obtient en soumettant, la matière grasse examinée à l'action d'une solution d'iode et de bichlorure de mercure dans l'alcool ou de chlorure d'iode dans l'acide acétique.

On détermine la quantité d'iode fixée qui varie surtout avec la quantité d'acides non saturés contenus dans la graisse.

On détermine aussi l'indice de saponification, représenté par la quantité de potasse nécessaire pour saponifier une quantité de graisse déterminée, qui varie avec le poids moléculaire des acides gras.

L'indice d'acides volatils la vapeur d'eau entraînant seulement les acides contenant C^{12} et au dessous et laissant tous les acides plus riches en carbone.

On peut de même déterminer un indice pour fixer la proportion d'acides solubles dans l'eau (acide butyrique en C^4 et caproïque en C^6) etc..

Ces derniers indices permettent, par exemple, de distinguer le beurre naturel des émulsions de suif dans le lait, désignées sous le nom de margarines et vendus comme succédanés du beurre.

Quand on veut préciser davantage la composition d'une graisse, il faut séparer les différents acides M^r Haller a recommandé pour cela la transformation des acides en éthers méthyliques (ou éthyliques) qui s'obtiennent facilement par action sur les glycérides d'un mélange d'alcool méthylique et d'acide chlorhydrique. Ces éthers peuvent être facilement séparés par distillation fractionnée; leurs points d'ébullition varient de 52° pour le caproate de méthyle (en C^6); à 215° pour le stéarate de méthyle (en C^{18}).

On peut aussi transformer les acides en sels métalliques, ou savons de potassium, d'ammonium, de lithium, de magnésium, de baryum, de plomb, etc. et utiliser les différences de solubilité dans différents solvants; par exemple, les sels de plomb des

acides gras solides sont insolubles dans l'éther; ceux des acides gras liquides (acide oléique) sont solubles.

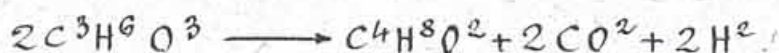
Principaux acides gras naturels.

a/ acides saturés $C^n H^{2n} O_2$

On trouve surtout dans les produits naturels les termes pairs dans la série à partir de l'acide butanoïque (acide butyrique) $C^4 H^8 O_2$ jusqu'à l'acide en C^{32} , acide lauréique $C^{32} H^{64} O_2$. Cependant il existe quelques termes impairs (contrairement à ce qui avait été indiqué par certains chimistes), notamment l'acide méthyl 3 butanoïque (acide valérienique) $C^5 H^{10} O_2$, qui existe dans la racine de valériane et dans l'huile de dauphin, (l'acide heptadécanoïque (acide daturique) $C^{17} H^{34} O_2$, etc., les autres termes impairs et un grand nombre d'isomères ont pu être préparés artificiellement.

La plupart des acides gras naturels sont les acides normaux. (1)

L'acide butanoïque normal ou butyrique, existe à l'état de triglycéride dans le beurre auquel il communique un goût désagréable quand il est mis en liberté dans le phénomène du rancissement. Il se forme abondamment quand l'acide lactique (du petit lait) fermente sous l'influence de *Bacillus butyricus*, cette fermentation



ne se développe que dans un liquide neutralisé par la chaux, l'acidité détruisant le bacille; elle fournit du butanoate de calcium qu'on peut décomposer par l'acide sulfurique.

L'acide butanoïque, liquide incolore (se solidifiant à -69°), d'odeur très désagréable, forme des éthers parfumés, le butanoate d'éthyle est employé comme essence d'ananas artificielle.

Les plus importants des acides gras saturés naturels sont ceux qui ont été signalés: l'acide hexadécanoïque normal (acide palmitique) $C^{16} H^{32} O_2$ et (l'acide octadécanoïque normal) $C^{18} H^{36} O_2$ se retirent du suif en le saponifiant par la chaux. Ce sont des corps solides, blancs, fondant à $62^\circ 6$ à $69^\circ 3$. Comme on l'a déjà indiqué, la température de fusion des acides gras saturés normaux s'élève quand le poids moléculaire augmente, mais pas d'une façon régulière; les termes impairs fondant à une température inférieure à celle du terme pair qui les précède.

Par exemple: L'acide en C^{12} fond à $43^\circ 4$

— C^{13} —	40°
— C^{14} —	53° 6
— C^{15} —	51°

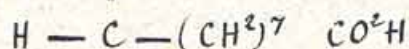
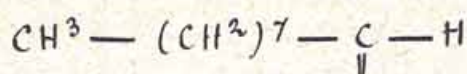
(1) On a déjà signalé les premiers termes de la série homologue, acide méthanoïque ou formique, CH^2O_2 , acide éthanoïque ou acétique, $C^2H^4O_2$, acide propanoïque ou propionique $C^3H^6O_2$.

b/ Acides non saturés $C^n H^{2n-2} O^2$. Le premier terme de cette série est l'acide propénoïque ou acrylique $CH^2 = CH - CO^2 H$.

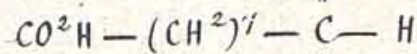
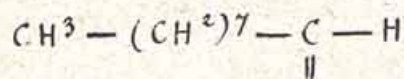
Le corps naturel le plus important est l'acide octodécénoïque ou acide oléique, $C^{18} H^{34} O^2$ qui existe à l'état de triglycéride dans les huiles d'olive, d'amande, de poisson, etc. C'est un liquide incolore qui se solidifie à 14° . On le considère comme un acide à chaîne carbonée droite, la liaison éthylénique (dont la position est déterminée par différentes méthodes et notamment par formation d'un ozonide) étant située entre les atomes de carbone 9 et 10; la coupure à l'emplacement de cette liaison donne des aldéhydes normaux.

On peut prévoir un grand nombre d'isomères de l'acide oléique (dont un certain nombre ont été préparés) soit par déplacement de la liaison éthylénique dans la chaîne soit, pour une même position, par isomérisation stéréochimique (isomérisation éthylénique). Par l'action de certains corps et notamment de l'acide nitreux, l'acide oléique se transforme en un isomère solide fondant à 51° (acide élaidique) que l'on considère comme le stéréoisomère trans (l'acide oléique étant l'isomère cis).

On a indiqué à propos des acides fumarique et maléique, comment se schématisent cette isomérisation.



acide trans



acide cis

c/ Dans les acides non saturés $C^n H^{2n-4} O^2$ à deux liaisons éthyléniques on citera l'acide octadécadiénoïque ou linoléique $C^{18} H^{32} O^2$ qui existe dans l'huile de lin et que l'on considère comme un acide à chaîne droite avec ses deux liaisons éthyléniques en 9-10, et en 12-13.

d/. On citera enfin, comme existant aussi dans l'huile de lin, l'acide ricinoléique ou octadécédène 9-10 ol 12 oïque, qui présente une liaison éthylénique entre les atomes de carbone 9-10, et une fonction alcool, attachée au carbone 12.

Séparation industrielle des acides gras. Stéarinerie.

Les acides gras solides servent surtout à la fabrication des bougies dites stéariques, qui, à la suite des travaux de Chevreul et de Milly, ont remplacé les chandelles de suif.

C'est encore le suif qu'on emploie surtout comme matière première. Le suif en branches est d'abord fondu puis lavé à l'eau acidulée. On le soumet ensuite à la saponification en le traitant soit par la chaux, soit par l'acide sulfurique, soit par l'eau acidulée surchauffée, soit par une diastase extraite des graines de ricin, la lipase.

Quand on saponifie par la chaux (en autoclave, à 170°) on obtient les acides gras à l'état de sels insolubles de calcium, (et un excès d'acides libres) qu'on sépare par essorage et qu'on décompose par l'acide sulfurique. La glycérine reste en solution dans l'eau.

On a effectué parfois la saponification par l'acide sulfurique concentré, qui donnait les acides libres, mais transformait la glycérine en éther sulfurique qu'il fallait ensuite décomposer. On emploie aujourd'hui de l'eau contenant seulement 2 à 3% d'acide sulfurique mais en chauffant en autoclave, l'acide joue seulement ici un rôle de catalyseur qu'on attribue aux ions d'H, car l'action saponifiante relative des différentes solutions acides varie comme leur teneur en ions H.

C'est aussi une action catalytique qu'exercent les lipases qui peuvent comme les acides, saponifier des éthers autres que les glycérides.

Dans tous les cas, on obtient finalement les acides gras réunis en une masse que l'on enferme dans des sacs et que l'on soumet à une forte pression, à une température modérée, l'acide oléique, liquide, se sépare, et il reste un gâteau presque exclusivement formé d'acides stéarique et palmitique. C'est ce mélange que l'on emploie pour les bougies en le coulant dans des moules cylindriques suivant l'axe desquels est tendue une mèche tressée imprégnée d'acide borique.

L'acide oléique est employé pour la fabrication des savons. Les eaux résiduaires, après neutralisation et filtration sont concentrées puis distillées dans le vide et fournissent la glycérine.

Glycérine. — La glycérine (Propane triol). Liquide incolore, sirupeux, de saveur sucrée, bout à 290° mais se décompose déjà à cette température, de sorte qu'on la purifie en la distillant dans le vide.

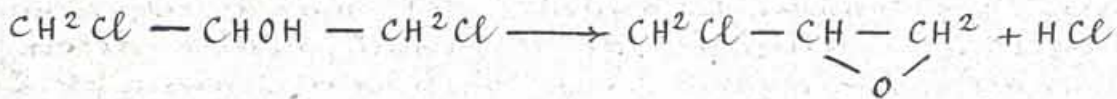
En présence d'un germe, elle se solidifie à $+20^{\circ}$, mais reste facilement surfondue jusqu'à des températures très basses. Les mélanges d'eau et de glycérine forment un eutectique fusible à -36° , ce qui les fait employer comme liquide incongelable.

La glycérine présente deux fois la fonction alcool primaire et une fois la fonction alcool secondaire. Elle forme des alcoolates métalliques peu stables.

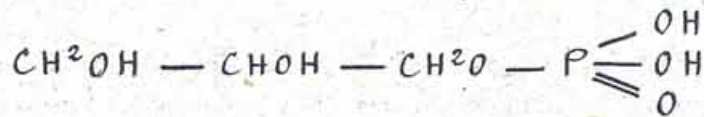
Elle forme des éthers en se combinant avec une, deux ou trois molécules d'acide monobasique (mono, di, triglycérides). On a signalé les triglycérides simples formés avec l'acide stéarique, l'acide palmitique, l'acide oléique. Il existe aussi dans des corps gras naturels de nombreux triglycérides mixtes, palmito-distéarine, palmito-dioléine, oléo palmito stéarine, etc. Le grand nombre des isomères possible explique que des corps gras contenant les mêmes acides sensiblement dans les mêmes proportions présentent des propriétés très différentes. La séparation de tous ces corps, par dissolution fractionnée est des plus laborieuses.

Avec les acides minéraux on obtient aussi trois séries d'éthers, par exemple les monochlorhydrine, dichlorhydrine, trichlorhydrine. Les dichlorhydrines soumises à l'action des bases perdent HCl et donnent un éther

oxyde interne, l'épichlorhydrine.



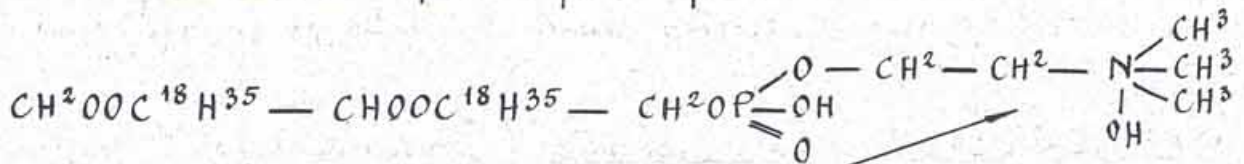
L'éther formé par l'action de l'acide phosphorique sur la glycérine est connu sous le nom d'acide glycéro-phosphorique.



ses sels sont employés en médecine.

Les éthers mixtes fournis par l'acide phosphorique et les acides gras donnent naissance en se combinant avec les hydroxydes d'ammoniums quaternaires à des corps très importants au point de vue biologique, les lecithines ou graisses phosphorées (on en trouve dans la substance cérébrale et surtout dans le jaune d'œuf).

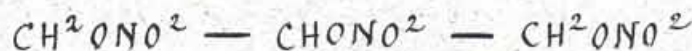
La lecithine stéarique a pour formule



Le corps $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CH}^2 - \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \\ \text{OH} \end{array}$ (hydroxyde de triméthyl oxéthylammonium).

est connu sous le nom de choline.

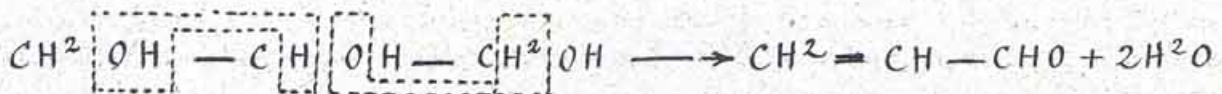
Le plus important des éthers minéraux est l'éther trinitrique généralement appelé nitroglycérine



liquide huileux, se solidifiant à 8°, qui constitue un explosif extrêmement violent, employé généralement sous forme de dynamite.

On l'obtient par action des mélanges d'acides azotique et sulfurique concentrés sur la glycérine.

Sous l'action des deshydratants, la glycérine donne un aldéhyde non saturé, l'acroléine.



L'acroléine, liquide incolore bouillant à 52°, donne des vapeurs très irritantes qui l'on fait employer comme gaz agressif.

Transformations des corps gras en savons. - Les sels des acides gras riches en carbone constituent les savons; on emploie surtout les savons alcalins, de soude et de potasse, qui sont solubles, s'hydrolysent en solution et émulsionnent les matières grasses.

On prépare les savons en traitant les huiles (ou l'acide oléique provenant des stéarinerie) par une lessive de soude ou de potasse.

Les savons de soude sont séparés par addition à la lessive obtenue de chlorure de sodium; c'est ce qu'on appelle le relargage; le savon, insoluble dans l'eau salée, se rassemble à la surface en une masse que l'on soumet à des compressions et laminages pour en extraire le liquide. Le savon est ensuite chauffé et moulé en pains. On y incorporait autrefois un peu de sel de fer qui donnait des marbrures, indice d'une proportion d'eau restreinte.

Le savon de soude est dur; le savon de potassium est mou; on ne peut le séparer de la lessive en y ajoutant du chlorure de sodium qui formerait du savon de soude; on évapore donc jusqu'à consistance sirupeuse et on obtient une masse colorée, dite savon vert ou savon mou, qui contient avec la glycérine, de la potasse en excès et beaucoup d'eau. On le prépare en général avec les graisses inférieures.

Le savon de soude est soluble dans l'alcool, et dans l'eau distillée. En présence de sels de calcium, il donne des grumeaux de savon calcaire et ne mousse plus. On sait que cette réaction est la base de l'hydrotimétrie.

Hydrogénation des huiles. - Les procédés d'hydrogénation par catalyse au moyen des métaux et notamment du nickel ont pu être appliqués aux huiles, le nickel étant mis en suspension dans le liquide, sur lequel on comprime fortement de l'hydrogène. On peut transformer ainsi les acides non saturés en acides saturés et passer des huiles liquides aux graisses solides, de l'oléine à la stéarine. Cette transformation était surtout intéressante pour utiliser l'acide oléique liquide produit par les stéarinerie; cette application devient moins importante en raison de la diminution de la fabrication des bougies stéariques.

L'hydrogénation est surtout appliquée aujourd'hui aux huiles de poisson qui étaient sans application; non seulement elle les solidifie, mais elle fait disparaître leur odeur très désagréable, et les transforme en produits employés dans la savonnerie et même pour l'alimentation.

Oxydation des huiles. - L'oxygène de l'air peut agir sur les huiles et intervenir de deux façons différentes. Dans beaucoup de cas, il détermine une formation d'aldéhydes qui constitue le rancissement. Certains corps qui s'opposent à la plupart des actions oxydantes, et qu'on appelle anti-oxydant ou anti-oxygènes (hydroquinone) empêchent nettement le rancissement. D'autre part, certaines huiles riches en acide non saturés (huile de lin) fixent facilement l'oxygène et se transforment en produits résineux solides; c'est le phénomène de la déssication; il semble qu'il y ait polymérisation

en même temps qu'oxydation.

Les huiles siccatives ont de nombreux emplois, pour la peinture, la fabrication du linoléum, des toiles cirées, des imperméables, des caoutchoucs factices, etc.. On exagère leurs propriétés par des catalyseurs d'oxydation qui sont généralement des oxydes métalliques, oxyde de plomb, oxyde de manganèse, etc.. l'action de la chaleur facilite aussi la polymérisation (huile de lin cuite).

L'indice d'iode permet de distinguer facilement et même de classer les huiles siccatives pour lesquelles il correspond à des valeurs beaucoup plus élevées que pour les huiles non siccatives.

Les huiles comme combustibles. On a longtemps employé les huiles pour l'éclairage; on tend à revenir sous une toute autre forme à cette utilisation, en raison de la pénurie de combustibles liquides et du développement de leur emploi.

Au point de vue chimique, il faut signaler spécialement les procédés qui permettent à M^r Mailhe de passer des huiles végétales à des carbures légers utilisables dans des moteurs à explosion.

Par l'action de la chaleur en présence de chlorure de zinc, on obtient en effet des carbures d'hydrogène et du gaz carbonique. Ce procédé n'est pas pratiqué industriellement en raison du prix de revient.

Le passage inverse, des carbures saturés aux corps gras a été obtenu aussi par les Allemands qui manquaient de graisses solides pendant la guerre. En soumettant à l'action d'oxydants violents, ozone, peroxyde d'azote, air chaud sous pression, de la paraffine ou des résidus d'huiles minérales, on obtient en même temps que l'anhydride carbonique des acides gras qui combinés au glycol éthylenique de synthèse donnent des corps comparables dans une certaine mesure, aux graisses. Les Allemands ont annoncé qu'ils avaient pu les utiliser pour l'alimentation des animaux et des prisonniers
