

8^{me} Leçon

Dérivés halogénés des carbures acycliques.

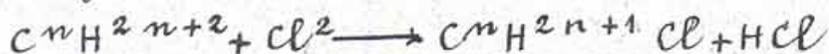
On rapproche d'ordinaire des carbures d'hydrogène, les dérivés les plus simples auxquels ils donnent naissance, ceux dans lesquels il y a simplement substitution d'atomes halogénés monovalents à des atomes d'hydrogène.

La substitution peut d'ailleurs, être obtenue expérimentalement d'une façon directe. On sait que Dumas a montré précédemment avec les halogènes, la très grande généralité de cette réaction.

a/ Avec les carbures saturés, tels que le méthane, on aura



et d'une manière générale



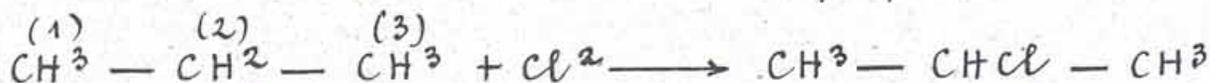
puis



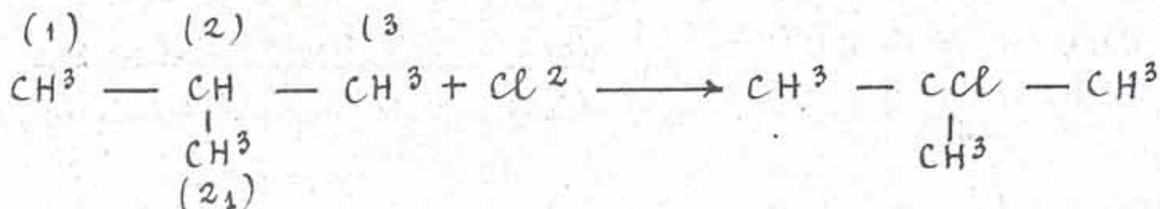
etc...

Dans ces réactions on peut signaler que la substitution commence en un point du carbure que l'on peut désigner à l'avance. On a vu, dans le cours de 1^{re} Année, qu'on donne à un atome de carbone, dans une chaîne carbonée, les noms de carbone primaire, ou secondaire, ou tertiaire, suivant qu'il est rattaché directement à un, deux ou trois autres atomes de carbone. Cette distinction se marque aussi dans les substitutions qui se font de préférence sur l'hydrogène attaché à un carbone tertiaire, et à défaut à un carbone secondaire.

Ainsi dans l'action de Cl sur le propane

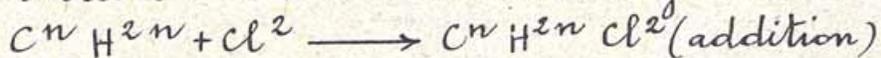


l'hydrogène lié au carbone secondaire (2) est attaqué le premier. Dans le méthylpropane, c'est l'hydrogène lié au carbone tertiaire (2).

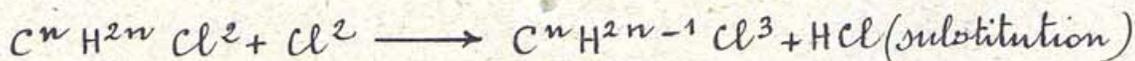


b/ Avec les carbures non saturés, il y aura en général, d'abord addition de l'halogène sur les atomes de carbone présentant des liaisons multiples, puis si on prolonge l'action de l'halogène, il y aura substitution à l'hydrogène. On arrive donc encore ainsi à des dérivés halogénés des carbures saturés.

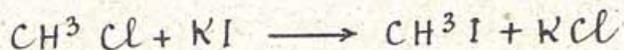
C'est sur l'éthylène ou éthène qu'on a observé d'abord ce phénomène, on aura donc d'une manière générale.



puis



La substitution s'obtient aussi, mais plus difficilement, avec le brome, et surtout avec l'iode. Pour obtenir les dérivés de ce dernier corps, on fait généralement agir l'iodure de potassium sur un dérivé chloré.

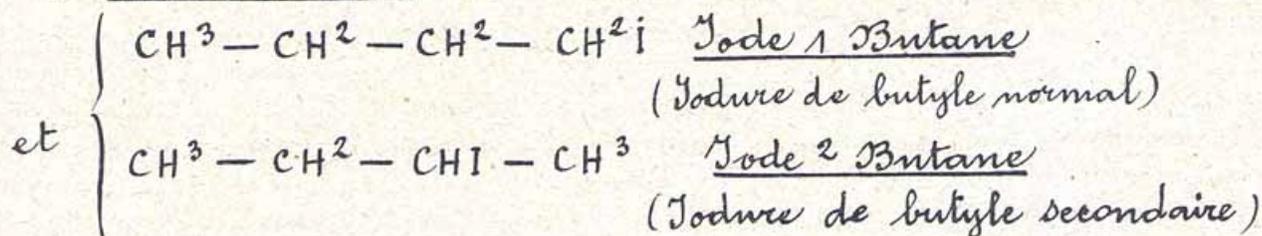


Classification et nomenclature. - La classification et la nomenclature de ces composés dérivent immédiatement de celles des carbures. Pour les nommer on fait précéder le nom du carbure, dans lequel la substitution a été effectuée du nom de l'halogène avec un préfixe indiquant le nombre d'atomes substitués et un numérotage indiquant la place de la substitution.

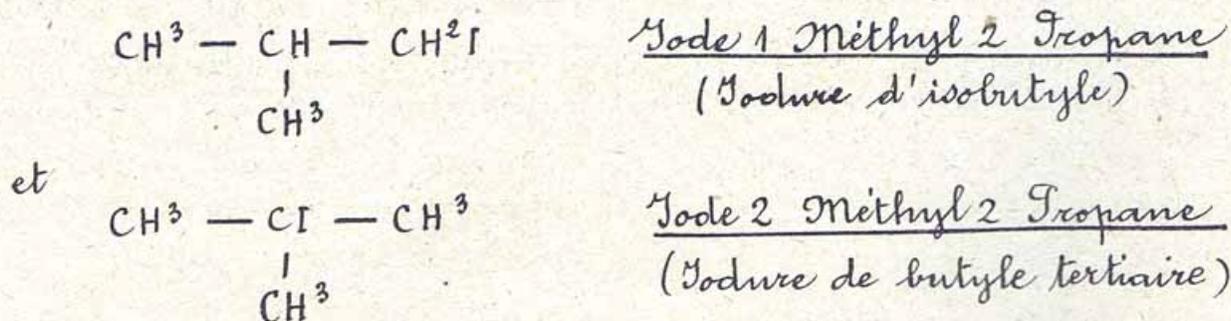
Considérons, par exemple, les dérivés monosubstitués (iodés) des butanes.

Il y a deux butanes isomères donnant chacun deux monoiodures

Le butane normal $CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^3$ donne



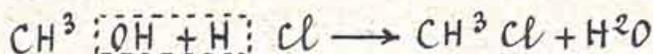
Le méthyl propane (Isobutane) $CH^3 - \underset{\substack{| \\ CH^3}}{CH} - CH^3$ donne



Les mêmes règles s'appliquent, sans difficulté, aux dérivés polyhalogénés, et aux dérivés non saturés.

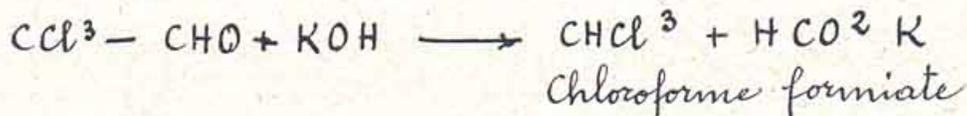
Dérivés halogénés du méthane. - Le chlorométhane ou chlorure de méthyle est un gaz facilement liquéfiable (il bout à -22° sous la pression atmosphérique) qui brûle facilement avec une flamme à bordure verte, caractéristique des composés chlorés.

On le prépare par l'action de HCl sur l'alcool méthylique

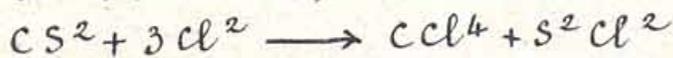


en opérant sous pression, dans un autoclave, la réaction a pu devenir industrielle. Auparavant, on le retirait des produits de la distillation des résidus de sucrerie ou vinasses de betterave. On le trouve dans le commerce, à l'état liquide, dans des réservoirs métalliques. Il est employé comme agent de réfrigération et en médecine.

Le dichlorométhane, CH_2Cl_2 n'a pas d'intérêt, mais le trichlorométhane généralement appelé chloroforme est très employé comme dissolvant. C'est un liquide incolore, à odeur caractéristique, bouillant à 61° , de densité 1,5, très peu soluble dans l'eau (eau chloroformée). On le prépare en distillant un mélange d'alcool éthylique et du chlorure de chaux, ou en faisant agir sur l'alcool (ou sur l'acétone) le chlore en présence de la potasse. On admet qu'il y a d'abord oxydation de l'alcool et formation d'aldéhyde; puis chloration de l'aldéhyde en aldéhyde trichlorée ou chloral, et enfin décomposition du chloral par l'alcali en chloroforme et formiate de potassium.



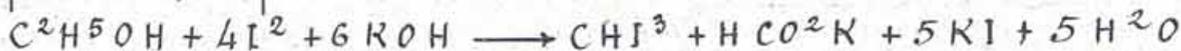
Le tétrachlorométhane ou tétrachlorure de carbone, CCl_4 est un liquide incolore, bouillant à 77° , et employé comme dissolvant des graisses malgré la toxicité de ses vapeurs, et aussi dans certains extincteurs, en raison de son ininflammabilité, et malgré qu'en présence de traces d'eau il ait tendance à former de l'acide chlorhydrique et à attaquer les métaux. On l'obtient en faisant agir le chlore sur le sulfure de carbone en présence de chlorure d'aluminium ou d'antimoine



Parmi les dérivés bromés et iodés, on citera seulement le triiodo-

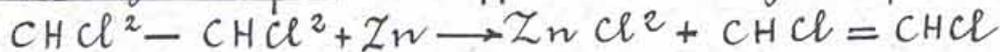
méthane ou iodoforme, solide jaune à odeur forte et persistante, très employé comme antiseptique.

On l'obtient, par une réaction analogue à celle qui donne le chloroforme, en chauffant de l'alcool ou de l'acétone avec de l'iode en présence de potasse.



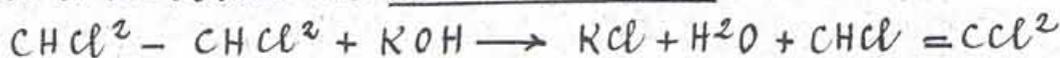
Cette réaction peut être réalisée en électrolysant une solution alcaline d'iodure de potassium additionnée d'alcool ou d'acétone. On évite ainsi la perte d'iode correspondant à la formation des 5 KI.

Dérivés halogénés non saturés. Ces corps ne peuvent être obtenus par action directe des halogènes sur les carbures non saturés, puisqu'il y a d'abord addition. Il faut partir des composés halogénés saturés et enlever soit du chlore par l'action des métaux, soit de l'hydrogène par action des alcalis. Par exemple le tétrachloréthane symétrique chauffé avec du zinc perd Cl^2 .



on obtient ainsi le dichlore-éthène symétrique.

Par une action ménagée de la potasse en solution alcoolique, on enlève HCl et on obtient le trichlore-éthène.



Plusieurs des dérivés chlorés de l'éthène sont fabriqués industriellement, par des réactions de ce genre, en partant de l'acétylène qui donne le tétrachloréthane symétrique par addition.



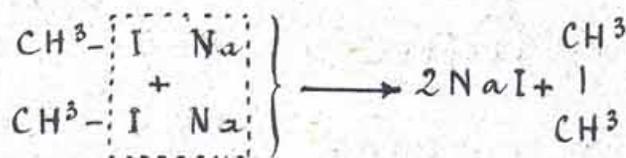
ce sont des liquides ininflammables, employés comme dissolvants des graisses.

Principales réactions. Les dérivés halogénés des carbures sont employés dans de nombreuses réactions de la chimie organique, principalement en raison de leur action sur les métaux et les oxydes métalliques. Les halogènes unis aux radicaux carbonés sont cependant dissimulés à leurs réactifs ordinaires, les sels d'argent. Cependant certains dérivés iodurés donnent avec les sels d'argent un précipité d'iodure qui se forme d'ailleurs progressivement et ne précipite généralement pas la totalité de l'iode.

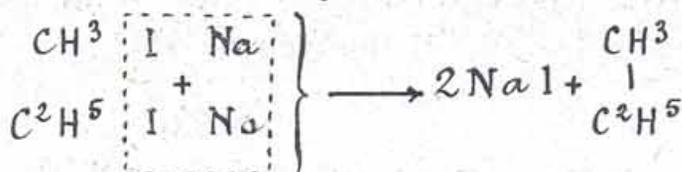
Les dérivés iodés sont aussi ceux pour lesquels il est plus facile d'obtenir une action sur les métaux. Cette propriété a servi de point de départ à une méthode très générale de synthèse des carbures saturés qui est due à Wurtz.

En chauffant (en tubes scellés) de l'iode 1 méthane (iodure de méthyle) avec du sodium, on obtient de l'iodure de sodium

et les deux radicaux carbonés mis en liberté par l'enlèvement de l'iode se soudent ensemble et forment le carbure saturé en C²



Cette réaction extrêmement générale se produit (qualitativement) avec les carbures et dérivés les plus divers; elle s'applique à des mélanges de deux dérivés halogénés.



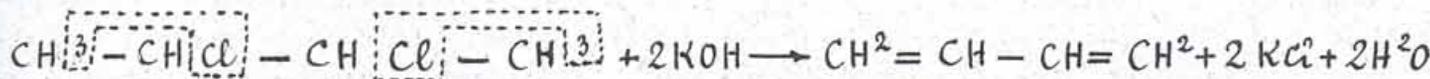
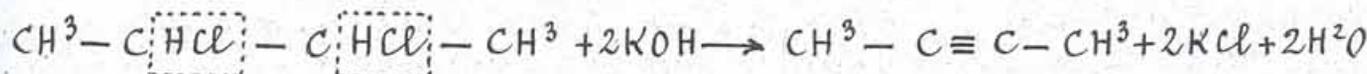
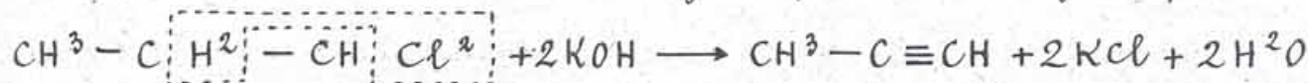
Elle permet donc de s'élever d'un terme au suivant dans la série des homologues et de construire en quelques sortes les molécules les plus compliquées. Cette méthode a fourni un appui expérimental d'une importance capitale aux conceptions relatives à la valence et aux formules de constitution qu'elle a, en quelque sorte, matérialisées.

On retrouvera, dans la suite du cours, les réactions des dérivés halogénés sur le zinc et surtout sur le magnésium, qui donnent des composés dits organo-métalliques dont les applications sont innombrables.

On a signalé tout à l'heure que les hydroxydes alcalins, peuvent enlever à un dérivé halogéné les éléments de l'hydracide correspondant. En partant des composés monohalogénés, on obtient ainsi les carbures éthyléniques.



En partant des composés dihalogénés et employant un excès d'alcali, on obtient les carbures acétyléniques et diéthyléniques.



D'autres hydroxydes peuvent réagir autrement, en substituant OH à l'halogène; cela se produit en particulier avec l'oxyde d'argent et donne une méthode générale de préparation des alcools.



Principales fonctions oxygénées dans la série acyclique.

A. Fonctions simples. - Les corps à fonction oxygénée simple sont ceux dont la formule s'obtient en remplaçant par l'oxyhydrogène OH ou par l'oxygène O, les atomes d'hydrogène reliés à un seul atome de carbone. L'expérience montre qu'on ne peut obtenir aucun corps dans lequel deux des atomes d'H liés à un même carbone seraient remplacés par OH; les deux oxyhydrogènes semblent réagir pour former de l'eau.



Étant compte de cette observation, les fonctions oxygénées simples que l'on a à considérer sont les alcools, les aldéhydes, les cétones, les acides.

Fonction alcool. - La fonction alcool caractérisée par la substitution de OH à H, se subdivise elle-même en trois autres suivant que l'H remplacé est lié à un carbone primaire, secondaire, ou tertiaire.

On mettra ce caractère en évidence dans le groupement fonctionnel et on distinguera finalement.

<u>Fonction</u>	<u>Groupement fonctionnel</u>
Alcool primaire	- CH ² OH
d: secondaire	= CHOH
d: tertiaire	≡ COH

Tous ces corps ont des propriétés communes qui sont celles de la fonction alcool en général. Avec les acides, ils peuvent jouer le rôle de bases et former, avec élimination d'eau, les composés dits éthers-sels. Ils peuvent aussi jouer le rôle d'acides vis à vis des métaux alcalins et former des alcoolates par substitution du métal à l'hydrogène de l'oxyhydrogène fonctionnel (voir cours de 1^{re} année 5^e leçon).

D'autres réactions distinguent les alcools primaires, secondaires et tertiaires; ce sont principalement les réactions d'oxydation, que l'on retrouvera à propos des autres fonctions oxygénées, aldéhyde, cétone, acide, auxquelles elles donnent naissance.

Classification et nomenclature des alcools. - Ce que l'on a dit à propos des carbures et de leurs dérivés halogénés

permet de déterminer facilement la classification et les isoméries des alcools, qui peuvent être considérés comme dérivant des carbures, par substitution de OH à H.

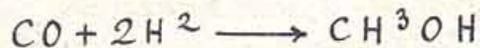
Dans la nomenclature de Genève, on forme le nom d'un alcool en ajoutant la terminaison ol au nom du carbure correspondant, quelle que soit la série à laquelle appartient ce carbure, (acyclique), et on fixe la place de l'oxydyle OH par le numérotage du carbone auquel il est attaché.

Par exemple, il n'y aura qu'un seul alcool primaire pour chaque carbure normal (chaîne non ramifiée) de la série forménique.

CH^4	Méthane	$H - CH^2OH$	<u>Méthanol</u>	(alcool méthylique)
C^2H^6	Ethane	$CH^3 - CH^2OH$	<u>Ethanol</u>	(alcool éthylique)
C^3H^8	Propane	$C^2H^5 - CH^2OH$	<u>Propanol 1</u>	(alcool propylique)
C^4H^{10}	Butane	$C^3H^7 - CH^2OH$	<u>Butanol 1</u>	(alcool butylique)
C^5H^{12}	Pentane	$C^4H^9 - CH^2OH$	<u>Pentanol 1</u>	(alcool amylique)
C^6H^{14}	Hexane	$C^5H^{11} - CH^2OH$	<u>Hexanol 1</u>	
C^7H^{16}	Heptane	$C^6H^{13} - CH^2OH$	<u>Heptanol 1</u>	

Les carbures saturés normaux donneront en outre des alcools secondaires à partir du 3^{me} terme et des alcools tertiaires à partir du 4^{me} terme

Méthanol ou alcool méthylique. - L'alcool méthylique, $H - CH^2OH$, on esprit de bois, est un liquide très inflammable, bouillant à 64° , soluble dans l'eau en toutes proportions. On l'emploie depuis longtemps comme dissolvant et comme combustible, et on tend actuellement à étendre ce dernier emploi aux moteurs à explosion. Aussi a-t-on étudié des procédés de fabrication synthétiques qui puissent augmenter la production limitée, que l'on obtenait par distillation du bois. La synthèse est effectuée actuellement en faisant réagir, dans des appareils du même genre que ceux qui servent à la synthèse de l'ammoniac, l'hydrogène et l'oxyde de carbone en présence de divers catalyseurs, généralement à base d'oxyde de zinc.



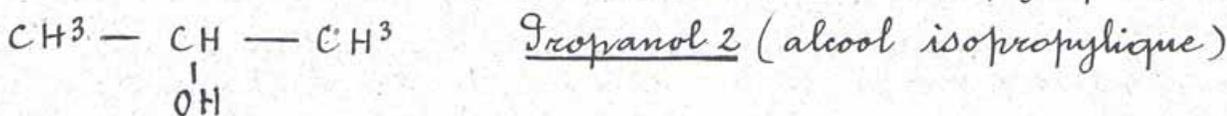
La réaction s'effectue vers 300° à 400° sous une pression de 150 à 200 atmosphère. Elle est fortement exothermique.

En dehors de ses applications comme combustible, l'alcool méthylique donne par oxydation, l'aldéhyde formique ou formol, et par action de HCl, le chlorure de méthyle.

Ethanol ou alcool éthylique. - Liquide inflammable, bouillant à 78°, miscible à l'eau en toutes proportions, obtenu d'abord par distillation des moûts de raisin fermentés et appelé de ce fait esprit de vin. L'alcool éthylique s'obtient encore par fermentation d'un grand nombre de matières sucrées ou amylacées (alcool de vin, alcool de grains, alcool de betterave, etc..) qui donne en même temps de petites quantités des homologues supérieurs, (propanol, pentanol, butanol, etc.). La synthèse de l'éthanol a pu être effectuée en fixant de l'eau sur l'éthylène en présence de l'acide sulfurique, et de préférence, d'un catalyseur, mais n'est pas encore entrée dans la pratique industrielle.

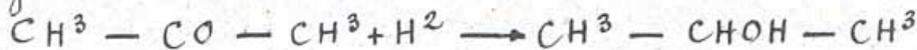
L'alcool éthylique est toujours obtenu sous forme de mélange avec l'eau. La distillation ne permet pas de séparer complètement ces deux liquides. (Voir Cours de 1^{re} année page 114). On obtient un liquide contenant au minimum 4% d'eau; l'alcool absolu est obtenu par distillation en présence de la chaux vive et, depuis peu, par divers procédés sur lesquels on reviendra en parlant des industries de fermentation.

Propanols ou alcools propyliques. - Dans les corps en C³, on a deux alcools isomères, savoir:



L'alcool propylique normal a été retiré par Chancel en 1853, des moûts de raisin fermentés dans lesquels il existe en faible proportion; il bout à 97°.

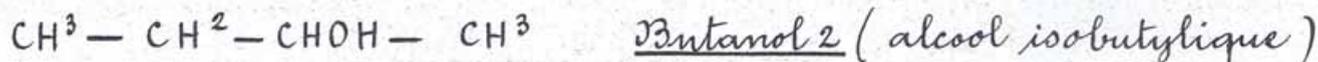
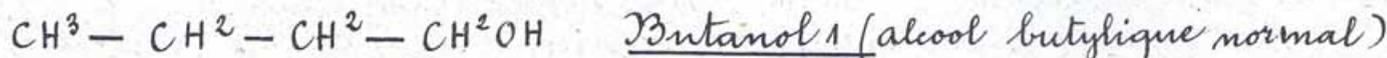
L'alcool isopropylique qui est le premier alcool secondaire connu, a été obtenu par Friedel, en 1862, en réduisant l'acétone par l'hydrogène naissant:



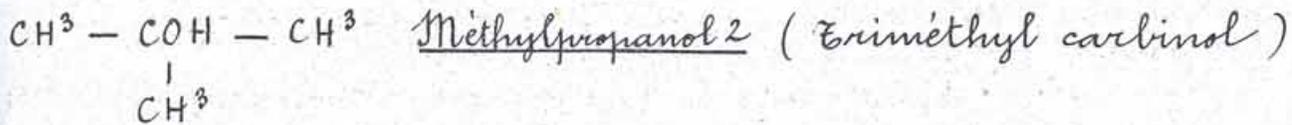
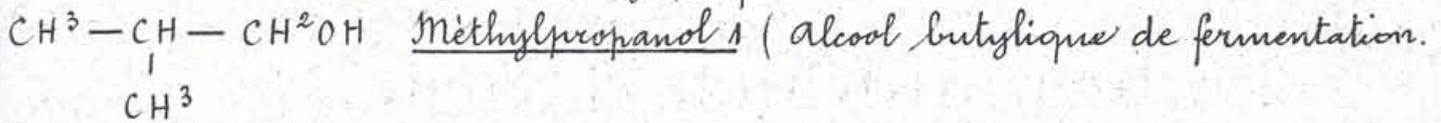
On fait simplement agir à froid sur l'acétone l'amalgame de sodium en présence de l'eau. On distille ensuite et on peut séparer l'alcool isopropylique qui bout à 83°.

Butanols ou alcools butyliques. - Dans les corps en C⁴, on aura 4 alcools isomères dont deux primaires, un secondaire, et un tertiaire.

Deux de ces corps dérivent du butane normal.

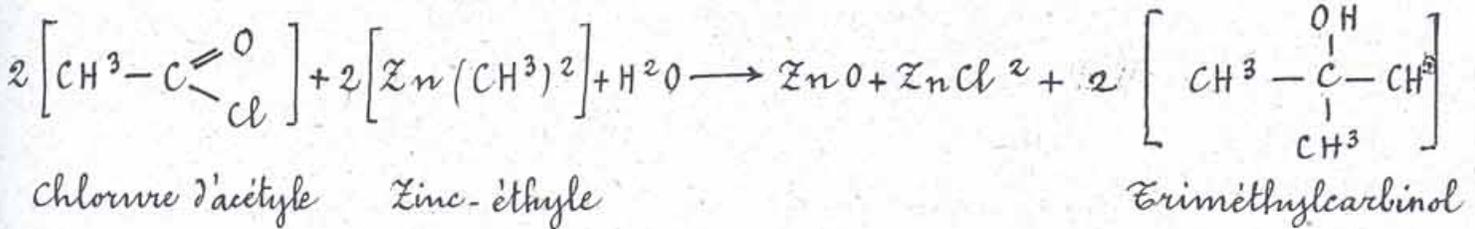


deux autres dérivent du méthylpropane ou isobutane.



Les butanols 1 et 2 et le méthylpropanol 1, sont des liquides partiellement miscibles à l'eau, bouillant respectivement à 117°, 99° et 108°, que l'on a séparés par distillation des produits de fermentation.

Le méthylpropanol 2, premier alcool tertiaire connu, a été découvert par Boullenger en 1863, en faisant agir le zinc-éthyle sur le chlorure d'acétyle.



On reviendra sur le mécanisme de cette réaction à propos des composés organo-métalliques.

Le méthylpropanol 2 est solide à la température ordinaire; il fond à 25°5 et bout à 83°.

Alcools divers. Dans la série en C⁵, les trois pentanes donneront huit monoalcools isomères, dont 4 primaires, trois secondaires et un tertiaire. On établira facilement leurs formules et leurs noms. Tous ces corps sont connus: Les pentanols primaires ont des points d'ébullition de 137°, 131°, 128°, 112°; ce dernier est solide au-dessous de 50°. Les alcools secondaires bouillent respectivement à 118°5, 116°5, 111°5, et l'alcool tertiaire à 102°.

Dans les carbures des séries éthyléniques et acétyléniques on n'a obtenu la substitution de OH à H que sur les carbones qui ne touchent pas la liaison multiple. Le premier terme dans la série éthylénique sera donc CH²=CH-CH²OH Propénol ou alcool allylique, liquide à odeur piquante, très répandu à l'état d'éther dans le règne végétal, notamment dans les essences d'ail, de mortarde, de raifort.

On trouve aussi d'autres alcools de la série éthylénique dans diverses fleurs. Le Rhodinol C¹⁰H¹⁹OH a été retiré de l'essence de roses, le géraniol C¹⁰H¹⁷OH de l'essence de Palmarosa, le Nérol C¹⁰H¹⁷OH de l'essence de fleur d'oranger, etc..

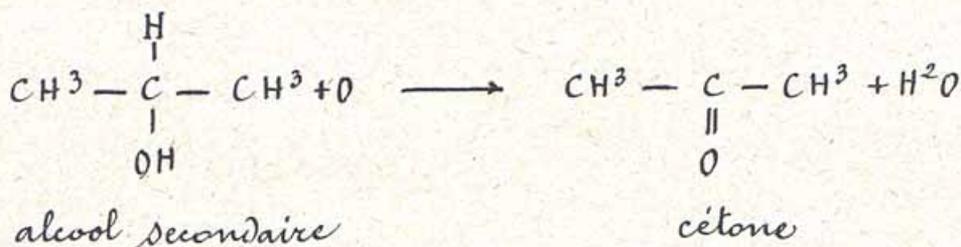
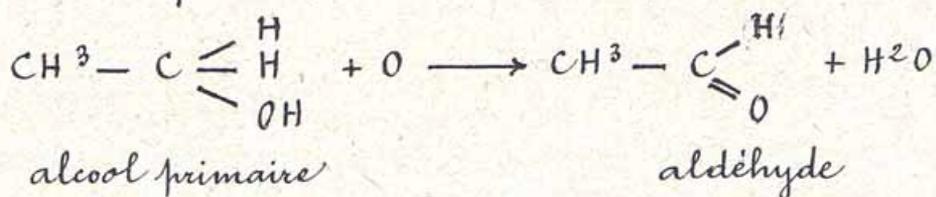
Dans la série acétylénique, on citera seulement le 1^{er} terme CH≡C-CH²OH. Propinol ou alcool propargylique, liquide bouillant

à 115° qui donne avec le chlorure cuivreux ammoniacal un précipité jaune, caractérisant le groupement $\text{CH}\equiv\text{C}-$

Fonctions aldéhyde et cétone. - On a indiqué plus haut que l'action des oxydants sur les alcools pouvait enlever de l'hydrogène. Cette réaction s'opère différemment suivant que l'alcool considéré est primaire, secondaire et tertiaire.

Avec les alcools primaires, le groupement fonctionnel $-\text{CH}^2\text{OH}$, est ramené à $-\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{=} \\ \text{O} \end{matrix}$, ou CHO ; ce sont les corps qui présentent ce groupement auquel on attribue la fonction aldéhyde.

Avec les alcools secondaires $=\text{CHOH}$ devient $=\text{C}=\text{O}$, et le groupement ainsi formé caractérise la fonction cétone.



Enfin comme le groupement fonctionnel des alcools tertiaires $\equiv\text{C}-\text{OH}$ ne contient pas une molécule d'hydrogène l'oxydation ne peut être limitée à ce point et on constate en effet que les alcools tertiaires soumis à des actions oxydantes, se scindent en général en plusieurs composés de poids moléculaires réduits.

Nous arrivons donc à deux fonctions oxygénées de même formule brute, $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}\text{O}$ correspondant respectivement aux alcools primaires et secondaires; les aldéhydes et cétones de même teneur en carbone sont isomères. Pour les dénommer on remplacera dans le nom de l'alcool la terminaison ol par al quand il s'agit d'une aldéhyde, par one quand il s'agit d'une cétone.

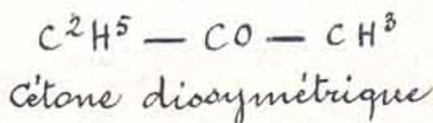
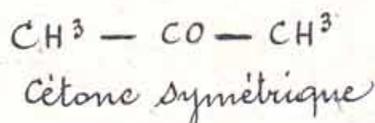
Voici quelques exemples :

	<u>Alcool</u>	<u>aldéhyde</u>	<u>Cétone</u>
Alcools primaires	$H - CH^2OH$ Méthanol (alcool méthylique)	$H - CHO$ <u>Méthanal</u> (aldéhyde formique, formol)	
	$CH^3 - CH^2OH$ Ethanol	$CH^3 - CHO$ <u>Ethanal</u> (aldéhyde acétique, acetaldéhyde)	
	$CH^3 - CH^2 - CH^2OH$ Propanol 1	$CH^3 - CH^2 - CHO$ <u>Propanal</u>	
Alcools secondaires	$CH^3 - CHOH - CH^3$ Propanol 2		$CH^3 - CO - CH^3$ <u>Propanone</u> (acétone ordinaire diméthyl cétone)
	$CH^3 - CH^2 - CHOH - CH^3$ Butanol 2		$CH^3 - CH^2 - CO - CH^3$ <u>Butanone 2</u> (méthyl, éthyl cétone)
Alcools non saturés	$CH^2 = CH - CH^2OH$ Propénol	$CH^2 = CH - CHO$ <u>Propenal</u> (aldéhyde acrylique, acroléine)	
	$CH \equiv C - CH^2OH$ Propinol	$CH \equiv C - COH$ <u>Propinal</u> (aldéhyde propionique, Propargyle)	

On voit facilement que les isoméries sont les mêmes pour les aldéhydes que pour les alcools primaires. A chaque alcool primaire correspond un aldéhyde et un seul.

De même, à chaque alcool secondaire correspond une cétone et une seule.

On peut distinguer les cétones en symétriques et non symétriques suivant que de part et d'autre du groupement CO il y a un même radical ou deux radicaux différents



La même distinction pourrait être faite sur les alcools secondaires.

Méthanal ou aldéhyde formique. - L'aldéhyde formique, souvent appelée aussi formol, est un gaz à odeur suffocante, soluble dans l'eau, liquéfiable à -21° , qui se polymérise facilement en donnant un corps solide blanc, le trioxy méthylène, auquel on attribue la formule $(CH_2O)_3$ et qui reproduit le méthanal quand on le chauffe.

Le formol se prépare par oxydation de l'alcool méthylique au moyen de l'air ou de l'oxygène, au contact du platine chauffé (lampe sans flamme). On peut aussi faire passer le mélange d'air et de vapeur d'alcool méthylique sur du charbon de bois chauffé ou sur du cuivre ou de l'argent réduits.

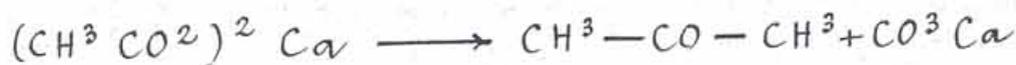
Le formol est très employé comme désinfectant, et aussi comme corps réducteur (argenture et photographie).

Ethanal ou aldéhyde acétique. - Liquide très volatil, bouillant à $+21^{\circ}$, d'odeur piquante, soluble dans l'eau et dans l'alcool, présente des propriétés réductrices énergiques.

L'éthanal a été découvert par Scheele en oxydant l'alcool éthylique par un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse ou de bichromate de potassium. On trouve ce corps et plusieurs de ses homologues dans les produits de distillation des moûts fermentés.

D'assez nombreux aldéhydes existent dans les essences retirées de plantes odoriférantes, notamment des Labiées.

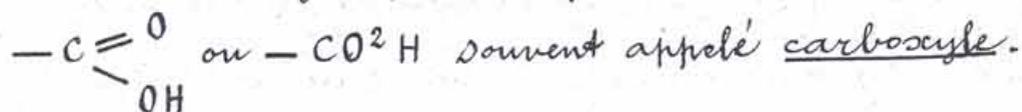
Propanone ou acétone. - L'acétone ordinaire a été obtenue par décomposition pyrogénée de l'acétate de calcium.



on la retire des produits de la distillation du bois.

C'est un liquide incolore, bouillant à $+56^{\circ}$, miscible à l'eau, très employé comme dissolvant dans la fabrication des poudres pyroxyliées, du celluloïd, des vernis, etc.. On a vu qu'il sert aussi à dissoudre l'acétylène, et à préparer le chloroforme et l'iodoforme.

Fonction acide. - Les acides organiques sont les corps qui proviennent de l'oxydation complète des alcools primaires; ils contiennent le groupement fonctionnel monovalent.



Cette notation fait ressortir l'existence d'un atome d'hydrogène différent des autres contenus dans la molécule et qui est en effet remplaçable par un métal, pour donner des sels, ou par un radical d'alcool pour donner des éthers-sels.

Les acides organiques sont d'ailleurs ionisables, comme les acides

minéraux, mais à un degré beaucoup moins accentué; les premiers termes, seuls solubles dans l'eau d'une façon appréciable, rougissent le tournesol; les termes de poids moléculaire élevé peuvent cependant donner des sels et des éthers sels.

Les acides correspondent donc comme isomérisie et comme nomenclature aux alcools primaires; pour les désigner, on emploie, après le nom du carbure correspondant la terminaison oïque. Le carbone du carboxyle est considéré comme faisant partie de la chaîne et reçoit le N° 1.

Dans la série saturée on aura:

en C $\text{H}-\text{CO}^2\text{H}$ acide méthanoïque (formique)

en C² $\text{CH}^3-\text{CO}^2\text{H}$ acide éthanoïque (acétique)

en C³ $\text{C}^2\text{H}^5-\text{CO}^2\text{H}$ acide propanoïque (propionique)

en C⁴ $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H} \\ \text{CH}^3-\text{CH}-\text{CO}^2\text{H} \\ \quad | \\ \quad \text{CH}^3 \end{array} \right.$ acide butanoïque (butyrique)
acide méthylpropanoïque (isobutyrique)

2 isomères

etc.

Acide méthanoïque ou formique.-- Liquide à odeur piquante exerçant sur la peau une action corrosive, qui existe dans le venin de certains insectes, fourmis, abeilles, etc. et dans le suc de certaines plantes, orties, etc. L'acide formique bout à 101°, il se mélange à l'eau en toutes proportions et ne peut en être séparé par distillation, la courbe des points d'ébullition présentant un maximum, à 107° pour le mélange, à 77% d'acide.

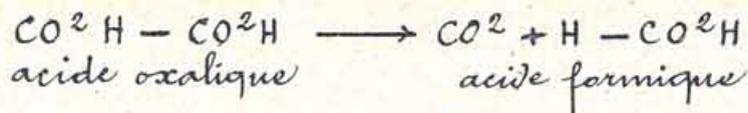
L'acide formique se prépare en fixant de l'eau sur l'oxyde de carbone.



On réalise cette opération, qui est maintenant industrielle, en chauffant, sous pression, l'oxyde de carbone avec de la chaux éteinte

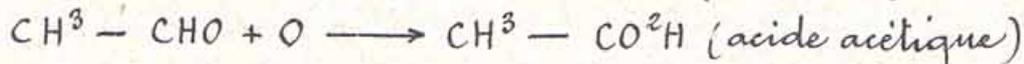
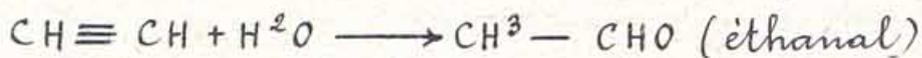


Le formiate de calcium est ensuite décomposé par l'acide sulfurique. La distillation des solutions de formiates ou même d'acide formique en présence d'acide sulfurique permet d'obtenir l'acide formique pur; mais il faut opérer dans le vide de façon à abaisser la température. Sous la pression atmosphérique, l'acide sulfurique déshydrate l'acide formique et donne un dégagement de CO. C'est une préparation usuelle de CO dans les laboratoires. L'acide formique est aussi obtenu par décomposition de l'acide oxalique par la chaleur; on opère en présence de la glycérine.



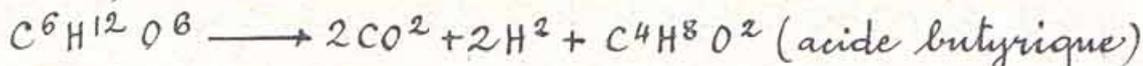
Acide éthanoïque ou acétique. - L'acide acétique se forme par oxydation de l'alcool éthylique (préparation du vinaigre); on l'obtient aussi par distillation du bois (acide pyroli-gueux); il est très répandu dans la nature à l'état d'éthers acétiques, dans les plantes.

On le prépare actuellement par synthèse directe, en fixant sur l'acétylène, d'abord de l'eau (en présence de sels de mercure) puis de l'oxygène (en présence de sels de manganèse).



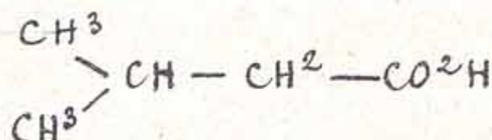
L'acide acétique est un liquide à odeur piquante, qui cristallise à 17°, et bout à 118°; il est miscible à l'eau en toutes proportions et forme avec les métaux des acétates dont plusieurs sont employés industriellement; acétates alcalins, acétates d'aluminium, acétates de cuivre, acétates de plomb, etc.

Acides divers. - L'acide butanoïque normal ou butyrique a été découvert par Chevreul, en 1814, dans le beurre; il existe dans beaucoup d'autres graisses et se forme dans la fermentation de nombreuses matières animales; on le prépare par fermentation du sucre interverti ou glucose, en l'absence de l'air. Sous l'influence des ferments butyriques (anaérobies) le glucose se dédouble



L'acide butyrique, liquide d'odeur très désagréable, est employé pour fabriquer des éthers qui sont, au contraire, parfumés et entrent dans la composition des essences de fruits artificielles.

Parmi les quatre acides pentanoïques ou valérianiques, qui sont tous connus, on citera seulement l'acide iso-valérianique

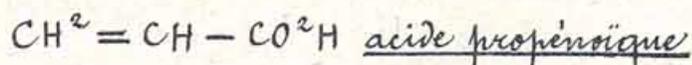


qui existe dans la valériane et est employé en médecine comme calmant. Là encore, les éthers sont agréablement parfumés tandis que l'acide libre a une odeur pénétrante et des plus désagréables.

Les homologues supérieurs, notamment en C¹⁶, C¹⁷, C¹⁸, acides margarique, palmitique, stéarique, etc. se retrouveront dans l'étude des corps gras, huiles et graisses végétales ou animales,

dont ils forment les principaux constituants.

Parmi les acides dérivant des carbures non saturés, on citera seulement, dans la série éthylénique, le premier terme



ou acrylique qui correspond à l'alcool allylique ou propénool, et à l'aldéhyde acrylique, propénoal ou acroléine (1)

Dans la série acétylénique, enfin, on citera aussi le premier terme $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CO}^2\text{H}$ acide propinoïque (ou propargylique) correspondant au propinal (ou propargyle) $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CHO}$.

Cet acide peut se former en faisant absorber CO^2 par le dérivé sodé de l'acétylène.

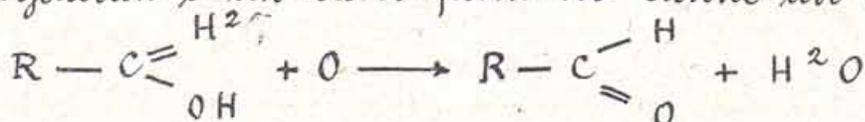


cette réaction s'applique d'ailleurs aussi aux homologues supérieurs.

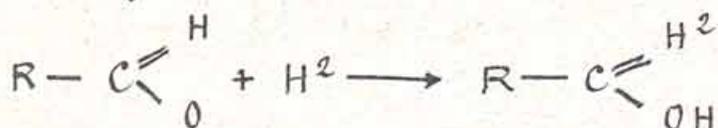
Relations des fonctions oxygénées simples.

Les relations des acides avec les alcools primaires et les aldéhydes se résument dans les réactions principales suivantes :

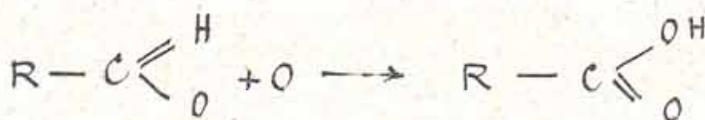
1/ L'oxydation d'un alcool primaire donne un aldéhyde



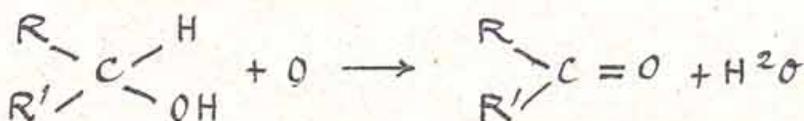
2/ L'hydrogénation d'un aldéhyde donne un alcool primaire



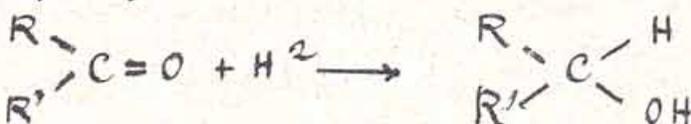
3/ L'oxydation d'un aldéhyde donne un acide



4/ L'oxydation d'un alcool secondaire donne une cétone



5/ L'hydrogénation d'une cétone donne un alcool secondaire

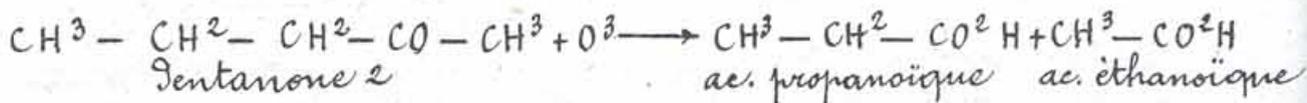
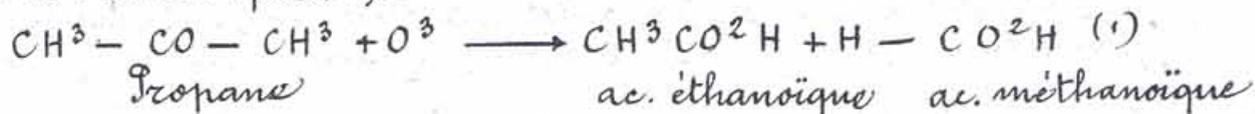


6/ L'oxydation d'une cétone coupe la molécule et donne 2 acides

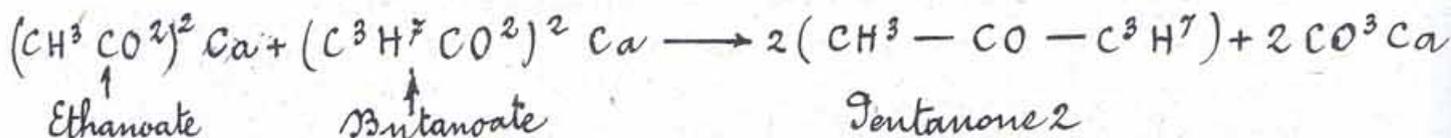
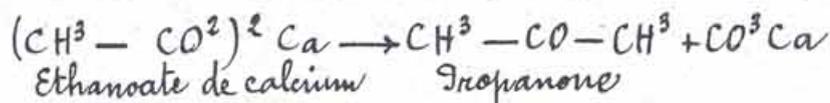


(1) L'acroléine liquide très volatil (bout à 52°), émettant des vapeurs très

C'est ainsi qu'on a



Inversement, deux molécules d'acide chauffées avec de la chaux qui enlève CO^2 peuvent former une cétone (symétrique ou non symétrique)



9^{me} Leçon

Dérivés halogénés des fonctions oxygénées.

Les halogènes peuvent être introduits dans les corps que l'on vient d'examiner, de deux façons différentes, suivant qu'ils se substituent à l'hydrogène non typique, c'est à dire non compris dans le groupement fonctionnel, ou au contraire à l'hydrogène du groupement fonctionnel, quand ce dernier en contient. Dans ce dernier cas, on se trouve en présence d'une nouvelle fonction.

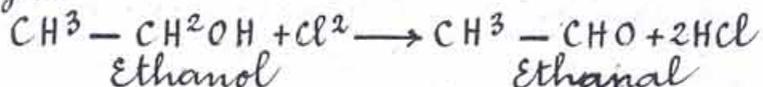
Comme exemple du premier cas, on citera seulement certains dérivés chlorés des corps les plus simples.

irritantes, employées comme gaz de combat, se forme par deshydratation de la glycérine sous l'influence de l'acide sulfurique.



(1) Dans ce cas particulier l'acide méthanoïque peut - lui-même être oxydé en $\text{CO}^2 + \text{H}^2\text{O}$.

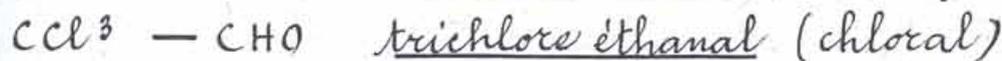
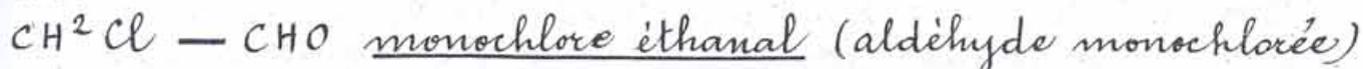
Ceux des alcools ne présentent guère d'importance; ils ne peuvent d'ailleurs être préparés par substitution directe; on a déjà signalé que le chlore agit sur l'alcool comme oxydant en donnant de l'aldéhyde



Mais on peut obtenir l'addition d'un halogène sur un alcool non saturé.



avec les aldéhydes, les cétones et les acides, on peut obtenir la substitution directe. Par exemple avec l'éthanal, on a successivement:



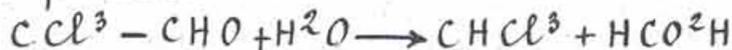
Le plus important de ces corps est le dernier, aldéhyde trichloré ou chloral

Le chloral a été découvert par Liebig, en 1832, dans l'action du chlore sur l'alcool éthylique absolu, il y a d'abord deshydrogénation de l'alcool en aldéhyde puis chloruration de l'aldéhyde.



Le chloral se combine facilement avec une molécule d'eau et donne un hydrate cristallisé, fondant à 57°, facilement soluble dans l'eau et employé comme hypnotique

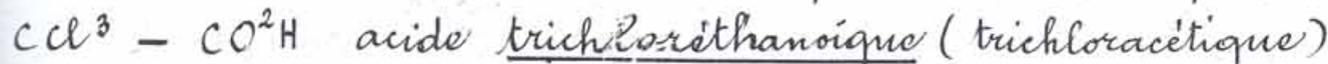
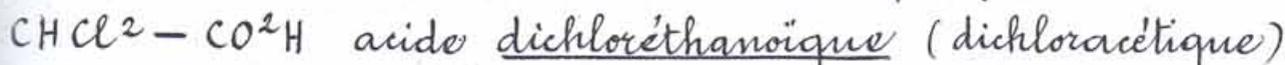
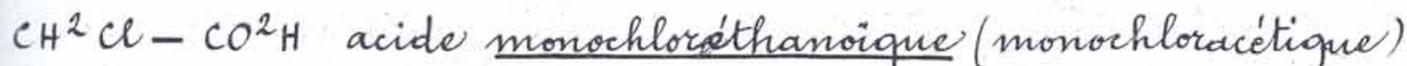
On interprète souvent son action par la formation de chloroforme suivant l'équation



qui se produit surtout en présence des bases



Par oxydation des aldéhydes chlorées ou par action directe du chlore sur l'acide éthanoïque on obtient les acides chlorés



L'acide monochloracétique, corps solide blanc fondant à 63° présente une grande importance industrielle; il sert notamment,

dans la préparation de l'indigo artificiel. On le prépare, soit par action du chlore sur l'acide acétique à la température d'ébullition, en présence de soufre, ou d'iode; soit par fixation de H^2O (en présence de l'acide sulfurique) sur le trichloréthène, obtenu en partant de l'acétylène



L'acide trichloracétique se sépare sous forme de cristaux déliquescents, fusibles à 52° , quand on expose au soleil un mélange de chlore et de vapeurs d'acide acétique. On l'obtient aussi par oxydation du chloral.



Cette oxydation est obtenue par l'acide azotique.

On a déjà signalé que les acides chloracétiques, surtout le dernier ont une acidité beaucoup plus accentuée que l'acide acétique lui-même.

L'acide trichloracétique est un acide fort.

Fonction chlorure d'acide. Comme exemple du second cas, dans lequel l'halogène est introduit dans le groupement fonctionnel lui-même, on citera la substitution du chlore à l'hydrogène du groupement acide qui donne naissance à des corps très employés comme réactifs, les chlorures d'acides; on en trouve déjà des exemples dans la chimie minérale, tels que:

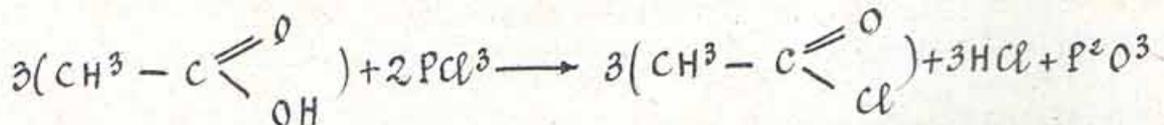
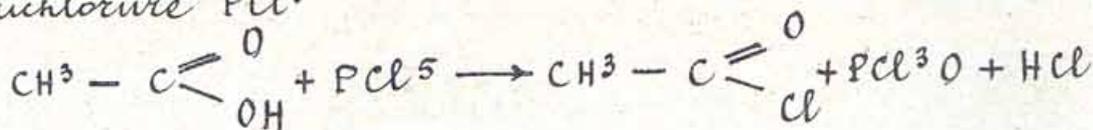
SO^2Cl chlorure de sulfoyle, ou de thyonyle

NO^2Cl chlorure d'azotyle etc.

En chimie organique, les chlorures d'acides seront représentés par le groupement fonctionnel $-C \begin{smallmatrix} O \\ // \\ \backslash \\ Cl \end{smallmatrix}$ ou $COCl$, obtenu par substitution de Cl à OH dans le groupement acide CO^2H

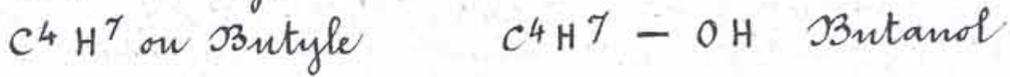
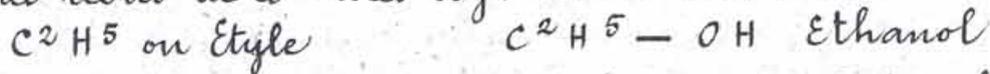
Le corps $CH^3 - COCl$ correspondant à $CH^3 - CO^2H$ acide éthanique sera appelé chlorure d'éthanoyle (chlorure d'acétyle).

On obtient cette substitution par l'action directe de certains réactifs chlorurants, notamment le perchlorure de phosphore PCl^5 ou le trichlorure PCl^3

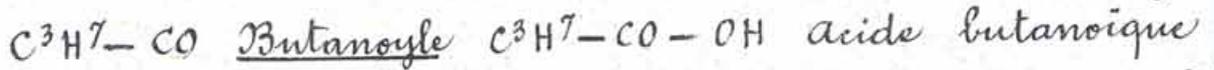
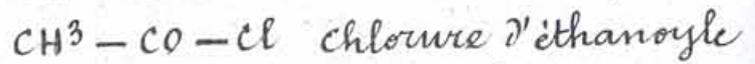
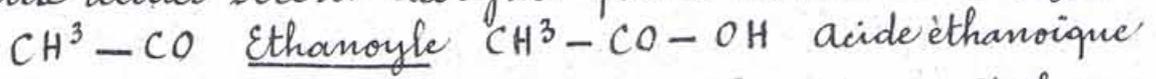


on sépare par distillation le chlorure d'éthanoyle qui bout à 55° .

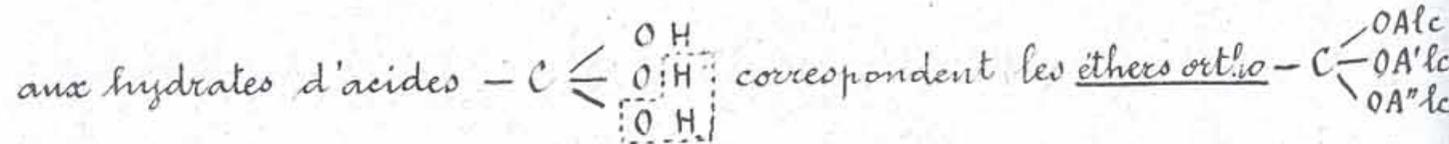
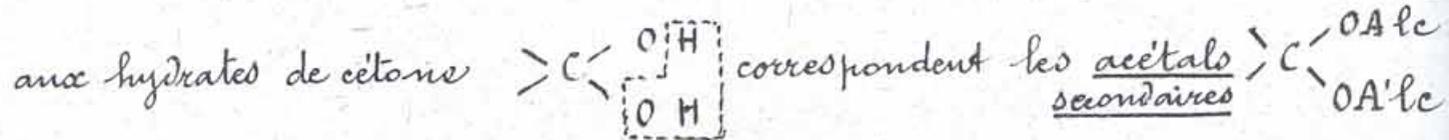
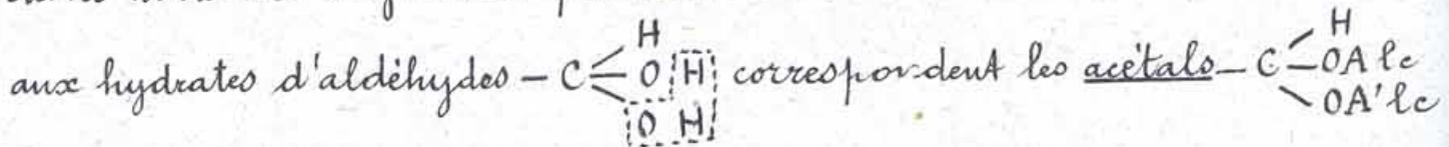
ainsi, la formule générale d'un alcool sera $A'c - OH$ et la formule générale d'un acide sera $Ac - OH$. Les radicaux alcooliques sont les restes de carbures déjà cités et dénommés.



Les radicaux acides seront désignés par la terminaison oyle

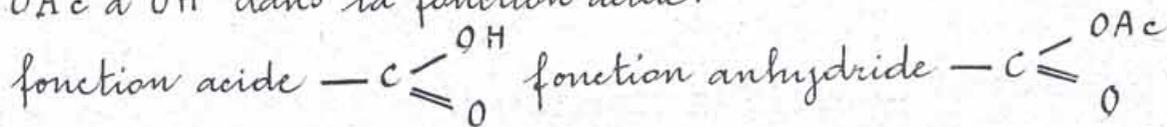


Ces conventions étant posées, si on substitue à l'hydrogène lié à un carbone des groupements $-OAc$ ou $-OAc'$, on obtient des fonctions dérivées correspondant aux fonctions simples obtenues par substitution de OH , et énumérées ci dessus. Le nombre en est même d'autant plus grand que dans ces conditions, la restriction faite à la coexistence de deux OH attachés au même carbone disparaît. Il existera donc des fonctions dérivées correspondant aux fonctions instables signalées précédemment.

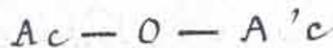


De ces nombreuses fonctions dérivées, nous considérerons seulement les trois plus importantes, savoir:

1^o Les anhydrides d'acides correspondant à la substitution de OAc à OH dans la fonction acide.



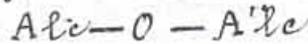
et comme l'acide pourrait s'écrire $A'cOH$, on voit que la formule générale des anhydrides d'acides sera en réalité



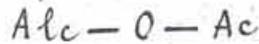
et pourra être considéré comme formé par union de deux molécules d'acide avec élimination d'eau



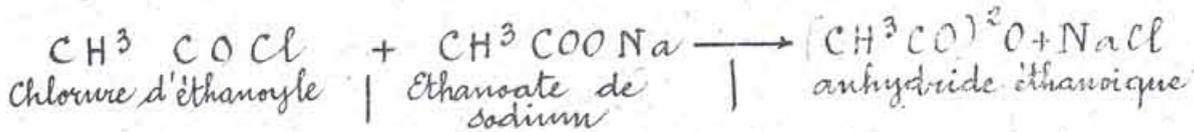
2° Les éthers-oxydes, correspondant à la substitution de OAlc à OH dans un alcool primaire, secondaire ou tertiaire, Alc pouvant être lui-même primaire, secondaire ou tertiaire; on peut faire les mêmes remarques que pour les anhydrides, arriver à la formule générale



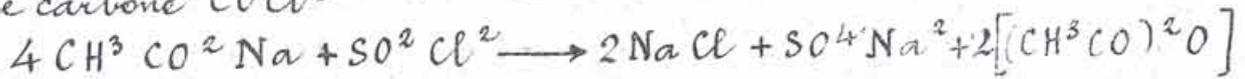
3° Les éthers-sels correspondent à la substitution de OAlc à OH dans une fonction alcool, ce qui donne comme formule générale



Fonction anhydride d'acide: On a déjà vu (Chimie minérale et Cours de 1^{re} année) que certains deshydratants, permettent d'obtenir ces anhydrides d'acides qui se forment aussi, par action des chlorures d'acides sur les acides (anhydride azotique).
L'anhydride éthanoyique ou anhydride acétique, s'obtient de même par action du chlorure d'éthanoyle sur un éthanolate (acétate).

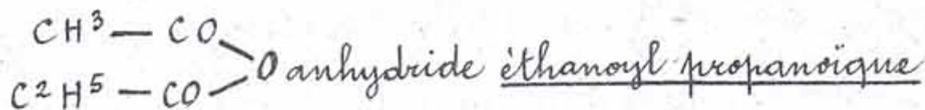


On peut aussi faire agir sur un sel de sodium, le chlorure de sulfuryle $\text{SO}_2 \text{Cl}_2$, ou l'oxychlorure de phosphore POCl_3 , ou l'oxychlorure de carbone COCl_2

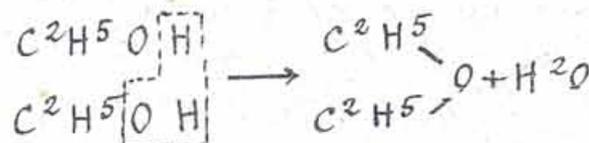


On sépare par distillation un liquide à odeur piquante, bouillant à 137° , se transformant lentement au contact de l'eau en acide acétique. C'est un réactif très employé pour produire des deshydratations ou des acétylations.

Les noms des anhydrides simples sont les mêmes que ceux des acides correspondants. On peut obtenir des anhydrides mixtes, en éliminant $\text{H}^2 \text{O}$ entre deux molécules d'acides différents; on énoncera alors les noms des deux radicaux acides réunis.



Fonction éther-oxyde. Un mécanisme analogue conduit aux éthers oxydes par élimination d'eau entre deux molécules d'alcool.



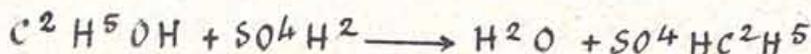
Ce corps qu'on appellera, éthane-oxy-éthane (oxyde d'éthyle) est appelé souvent encore éther sulfurique parce qu'on le prépare en traitant l'alcool ordinaire (éthanol) par l'acide sulfurique; mais

ce dernier n'intervient que pour faciliter la deshydratation.

On comprend facilement la formation du nom des divers éthers oxydes qui peuvent être simples ou mixtes, en séparant les noms des carbures générateurs par le mot oxy.

$\text{CH}^3 - \text{O} - \text{C}^2\text{H}^5$ sera le méthane-oxy-éthane

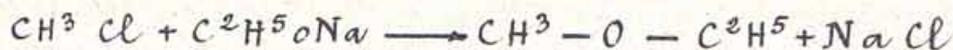
Le plus important des éthers oxydes est l'éthane-oxy-éthane ou oxyde d'éthyle connu depuis longtemps sous le nom d'éther ordinaire ou éther sulfurique. C'est un liquide mobile, très volatil (bout à 35°), très inflammable, employé comme anesthésique et comme dissolvant, notamment dans la fabrication des poudres sans fumée. On le prépare en chauffant de l'alcool avec de l'acide sulfurique. On admet qu'il se forme un composé intermédiaire, l'acide sulfovinique, comme dans la préparation de l'éthylène; mais en chauffant lentement et modérément, on évite le dédoublement de la molécule, l'acide sulfovinique réagit sur une deuxième molécule d'alcool.



L'acide sulfurique peut servir à transformer environ vingt-cinq fois son volume d'alcool; on laisse couler ce liquide peu à peu, dans le récipient chauffé d'où l'éther formé s'élimine par distillation.

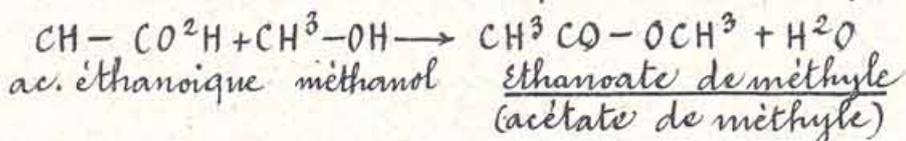
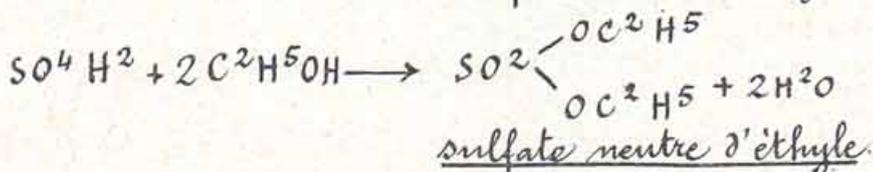
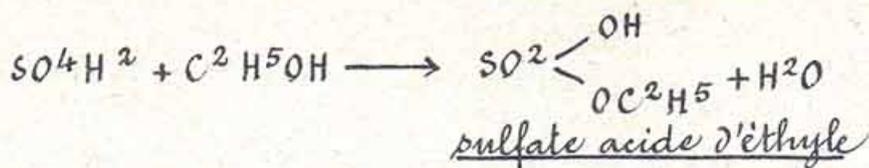
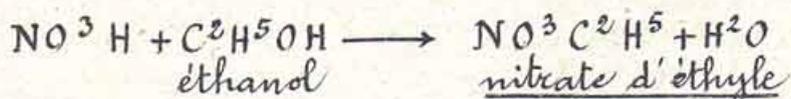
Cette réaction est générale. La deshydratation des alcools s'obtient aussi au contact de catalyseurs, notamment l'alumine. En faisant passer sur Al^2O^3 chauffée à 250° des vapeurs de méthanol on obtient la transformation intégrale en méthane-oxy-méthane et eau.

Les éthers-oxydes s'obtiennent, d'une manière générale, par action d'un dérivé halogéné d'un carbure sur un alcoolate métallique (Williamson)



Fonction éther-sel. - à différentes reprises, on a eu à signaler les corps dits éthers-sels ou esters, formés par l'union d'une molécule d'acide et d'une molécule d'alcool avec élimination d'eau, le phénomène, très important de l'éthérification est limité par la réaction inverse dite saponification; il se produit aussi bien avec les alcools secondaires et tertiaires qu'avec les alcools primaires, et avec les acides minéraux qu'avec les acides organiques.

Les noms des éthers sels sont formés comme ceux des sels métalliques, les alcoyles jouant le rôle du métal.



Corps à fonctions multiples. La chimie minérale fournit de nombreux exemples d'acides polybasiques, de bases polyvalentes, et par conséquent de corps présentant plusieurs fois une même fonction. L'acide sulfurique est deux fois acide, l'acide phosphorique trois fois acide; les acides siliciques auxquels on a attribué les formules $\text{Si}(\text{OH})^4$, $\text{Si}^2\text{O}(\text{OH})^6$, etc., paraissent pouvoir former des molécules présentant un nombre quelconque de fois la fonction acide; les hydroxydes d'aluminium, donnent lieu à la même remarque.

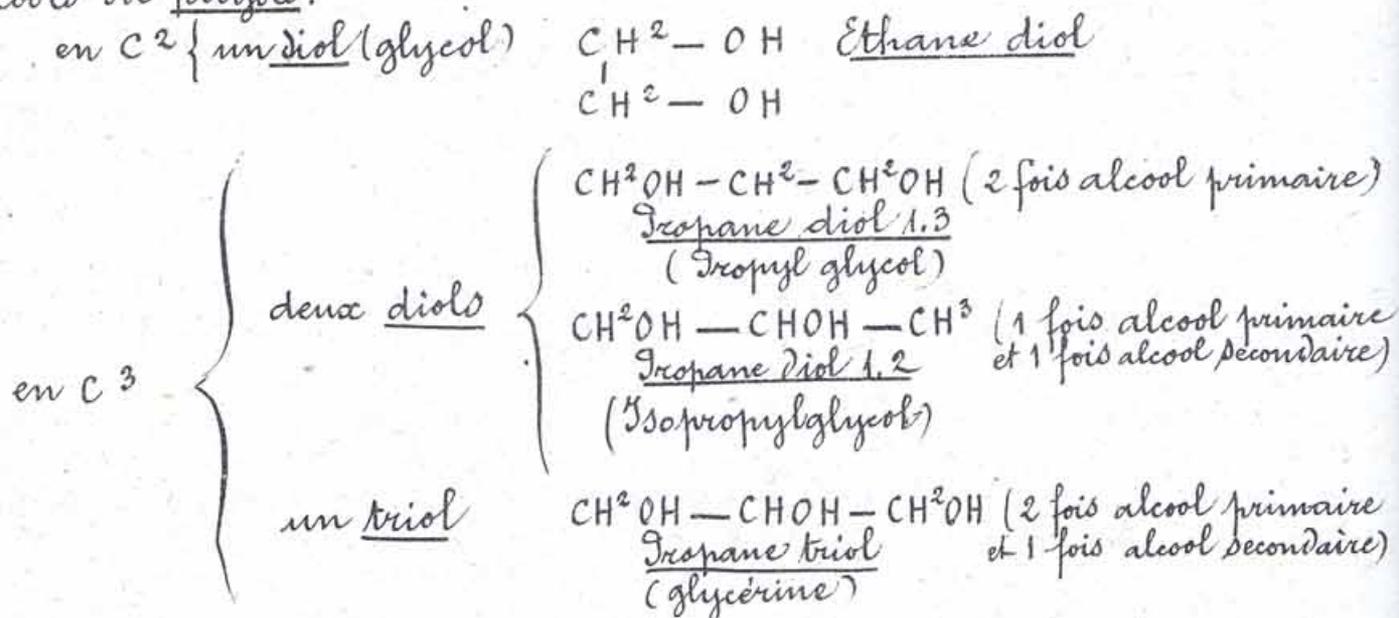
Ce phénomène est très fréquent en chimie organique et se complique du fait que les fonctions chimiques sont beaucoup plus nombreuses qu'en chimie minérale. On pourra avoir des corps plusieurs fois aldéhydes, plusieurs fois acides, etc..

De plus, il pourra exister simultanément dans la même molécule différentes fonctions et en nombre quelconque; ce seront les corps à fonctions mixtes; très rares en chimie minérale ou ils se réduisent à peu près aux sels acides et aux sels basiques, ils sont extrêmement nombreux en chimie organique, et peuvent même comprendre des fonctions susceptibles de réagir mutuellement, mais qui sont maintenues par les résistances passives (état de contrainte chimique). On aura donc des corps à la fois acides et alcools, aldéhydes et alcools, etc.. Bien entendu, les molécules complexes ainsi constituées sont instables, et peuvent, si les résistances passives viennent à diminuer pour une raison quelconque, donner lieu à des réactions internes sur lesquelles on reviendra plus loin.

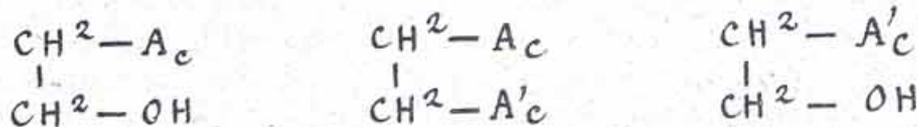
La classification des corps à fonctions multiples est devenue facile par l'emploi des formules de constitution et des groupements fonctionnels; les isoméries peuvent être retrouvées par les procédés indiqués pour les dérivés halogénés, en admettant que les différents corps se déduisent des carbures par substitution des divers groupements fonctionnels suivant les règles de la valence.

On peut dire qu'il y a concordance complète entre les déductions théoriques de la notation en valences et les résultats de l'expérience; on n'a jamais obtenu plus d'isomères répondant à une même formule que n'en faisaient prévoir les formules de constitution; on a obtenu tous ceux que faisaient prévoir les formules dans un grand nombre de cas simples. La principale (et presque la seule) restriction qu'il y ait lieu de signaler à la possibilité de déduire les isoméries des formules établies a priori consiste en ce que l'on n'obtient jamais les corps dans lesquels deux ou trois oxyhydroyles seraient attachés au même atome de carbone; ce fait qui limite le nombre des polyalcools a déjà été indiqué comme correspondant à une tendance des oxyhydroyles aussi rapprochés à s'unir pour former de l'eau. (1)

Ainsi en partant des carbures saturés, on aura comme polyalcools ou polyols.



Chacun de ces alcools peut donner des éthers-sels et des éthers-oxydes; par exemple l'éthane-diol (glycol) donnera avec les radicaux acides Ac et A'c les éthers



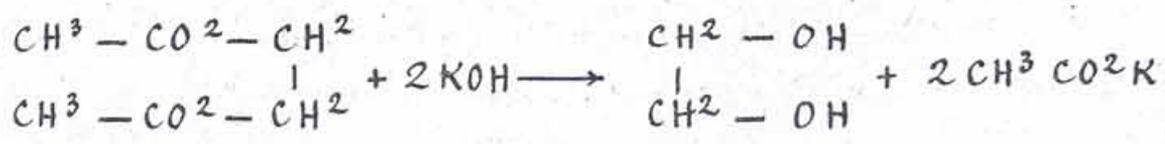
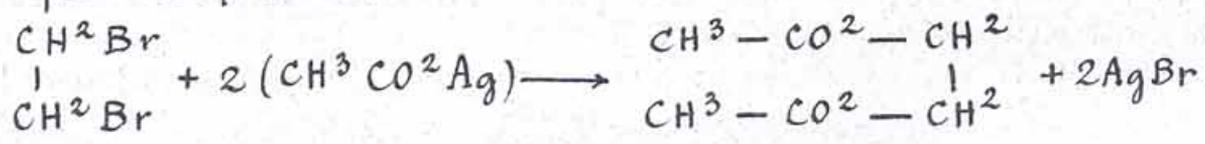
On a un classement analogue pour les différentes fonctions multiples, polyoïques (polyacides) polyals (polyaldéhydes) etc...

Quand plusieurs fonctions différentes interviennent, le nombre des dérivés augmente rapidement.

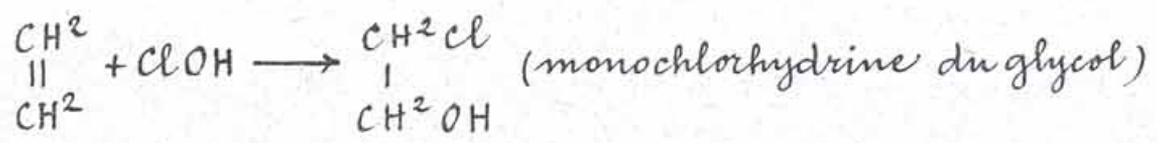
Principaux alcools polyvalents... Le glycol ou éthane-diol a été découvert par Wurtz en 1859 en traitant le dibromure d'éthylène par l'acétate d'argent et saponifiant l'éther

(1) Rapprocher cette indication de celle précédemment donnée que, dans les carbures non saturés, les substitutions de divers radicaux ne se font pas au contact des liaisons multiples.

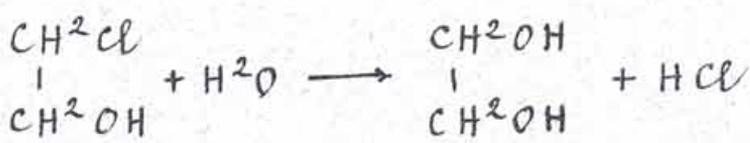
obtenu par la potasse.



Actuellement, on prépare directement l'éther chlorhydrique ou monochlorhydrine en faisant agir l'acide hypochloreux sur l'éthylène.



et on chauffe avec de l'eau qui donne facilement la réaction



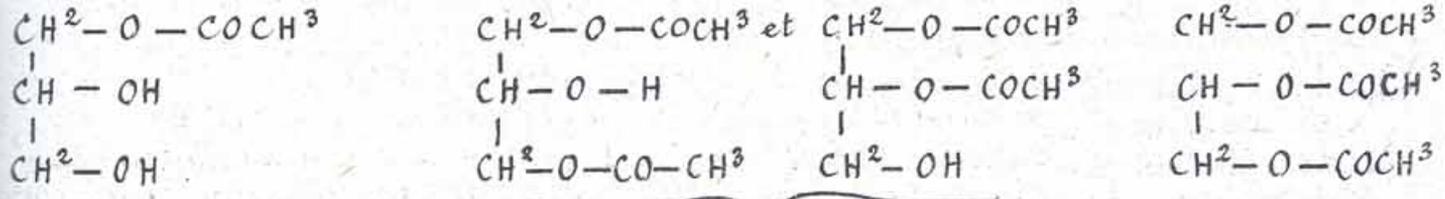
Le glycol est un liquide sirupeux, de saveur sucrée qui distille à 197°, miscible à l'eau et à l'alcool en toutes proportions.

La glycérine ou propane-triol, a été découverte par Scheele en 1779 et étudiée longuement par Chevreul, par Berthelot et par Wurtz qui ont établi le caractère d'un corps possédant trois fonctions alcool. On retire la glycérine des graisses qui sont formées par des éthers de ce corps avec les acides gras, en les traitant par des alcalis. C'est de là qu'est venue l'application du mot saponification à la décomposition des éthers en alcool et acide d'une manière générale. La glycérine reste dissoute dans l'eau provenant de la saponification des corps gras. On la sépare par distillation dans le vide.

C'est un liquide sirupeux, incolore, sucré, qui se mélange à l'eau en toutes proportions, cristallise à + 17° mais reste très facilement en suspension, bout à 290° mais commence à se décomposer à cette température.

En raison de la triple fonction alcool, on obtient avec les acides trois groupes d'éthers, les monoéthers, les diéthers, les triéthers.

Par exemple avec l'acide acétique, on aura les corps suivants:



mono acétine

diacétines

triacétine

On sait que les éthers nitriques sont très employés comme explosifs (nitroglycérine-dynamite)

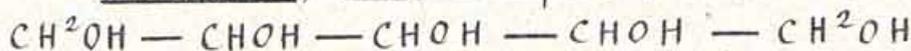
Après le glycol et la glycérine, on trouve comme polyols

l'Erythrite, Butane-tétrol 1.2.3.4



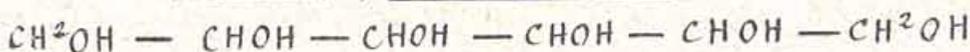
qui existe dans certains végétaux (algues et lichens).

l'Arabite, Pentane-pentol

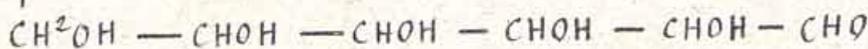


qui se retire de la gomme arabique.

la Mannite, Hexane-hexol



qui constitue en majeure partie la manne du frêne. Ces corps possèdent de nombreux isomères stéréochimiques sur lesquels on reviendra plus tard, en parlant des sucres, dont le plus commun, le glucose présente cinq fois la fonction alcool et une fois la fonction aldéhyde et répond à la formule :

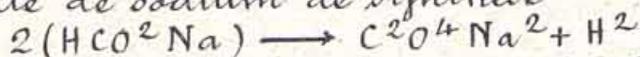


Acides polybasiques. Parmi les corps présentant plusieurs fois la fonction acide, le plus simple est l'acide éthane-dioïque ou oxalique, $\text{CO}^2\text{H} - \text{CO}^2\text{H}$.

L'acide oxalique, qui existe à l'état d'oxalates dans diverses plantes (sel d'oseille), est très employé en teinture. On le prépare en chauffant de la sciure de bois (cellulose $(\text{CH}^2\text{O})^n$) avec de la soude caustique; il se forme de l'oxalate de sodium; en traitant par la chaux, on sépare l'oxalate de calcium insoluble, qui est décomposé par SO^4H^2 . On peut aussi combiner directement CO^2 avec du Na chauffé à 250° .



et dissocier le formiate de sodium de synthèse



On citera encore divers produits qui se rencontrent dans la nature :

l'acide malonique $\text{CO}^2\text{H} - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$ (propane dioïque)

l'acide succinique $\text{CO}^2\text{H} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$ (butane dioïque)

jusqu'à l'acide sébacique $\text{CO}^2\text{H} - (\text{CH}^2)^8 - \text{CO}^2\text{H}$ (décane dioïque)

Les acides alcools comprennent aussi un grand nombre de produits naturels importants, tels sont :

l'acide lactique (propanoïque 2) $\text{CH}^3 - \text{CHOH} - \text{CO}^2\text{H}$

l'acide malique (butanol 2 dioïque) $\text{CO}^2\text{H} - \text{CHOH} - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$

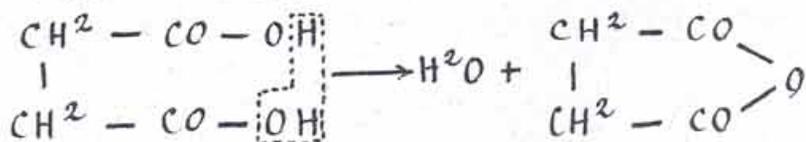
l'acide tartrique (butane diol 2.3 dioïque) $\text{CO}^2\text{H} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CO}^2\text{H}$

l'acide citrique (pentanol 3 dioïque méthylolique) $\text{CO}^2\text{H} - \text{CH}^2 - \underset{\text{CO}^2\text{H}}{\text{COH}} - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$

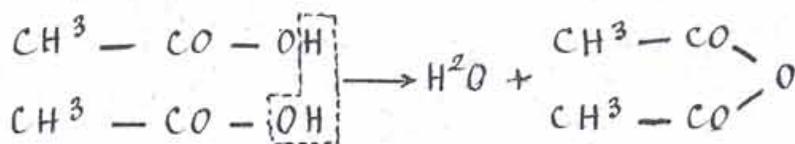
Fonctions provenant de réactions internes.

Revenons sur le fait signalé plus haut que deux groupements fonctionnels existants dans une même molécule peuvent réagir mutuellement et donner naissance à de nouvelles fonctions. Ainsi dans un corps qui est deux fois acide, il peut se séparer une molécule d'eau et se former un anhydride interne.

L'acide butane dioïque (1) (acide succinique) $\text{CO}^2\text{H} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO}^2\text{H}$ donne ainsi par chauffage une molécule d'eau et un anhydride interne; on peut écrire la réaction

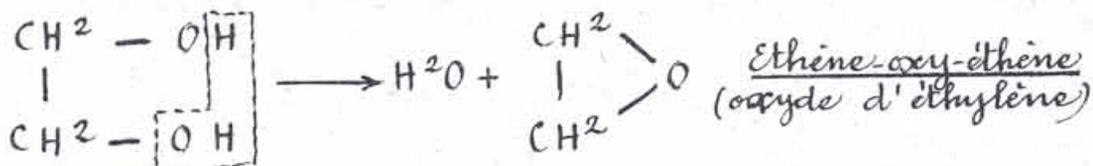


ce qui la met sous forme comparable à la formation de l'anhydride éthanóïque (acétique) par exemple:



De même, la réaction qui donne les éthers-oxydes par élimination d'eau entre deux molécules d'alcool peut se produire dans une même molécule et donner un éther-oxyde interne.

L'éthane diol (glycol) donne ainsi: (2)

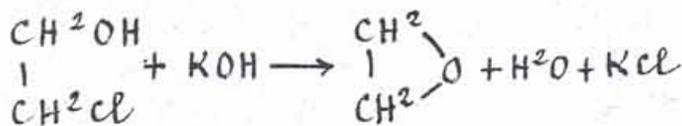


Enfin, on peut avoir éthérification interne, entre une fonction alcool et une fonction acide. Les éthers-sels internes ainsi formés, appelés souvent encore des lactones, doivent être désignés, d'après la nomenclature de Genève, par la terminaison olide.

Ces corps se forment dans les molécules riches en carbone; et entre radicaux attachés à des carbones éloignés (3) (positions

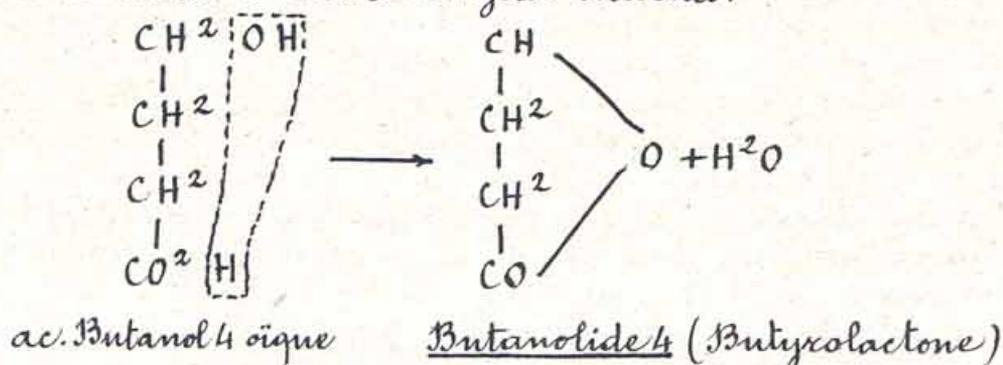
(1) On a déjà signalé dans le cours de 1^{re} année la même réaction pour l'acide maléïque $\text{CO}^2\text{H} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}^2\text{H}$, acide butène 2 dioïque.

(2) La déshydratation se fait quelquefois directement pour les diols comme pour les dioïques. On peut aussi obtenir ces oxydes internes par réactions indirectes; dans le cas actuel.



(3) Rapprochez cette observation de celle faite dans la 6^{me} leçon sur la forme des chaînes carbonées et la possibilité de fermeture.

1,4 ou 1,5), on les obtient alors par simple chauffage, comme certains anhydrides internes et éthers-oxydes internes.



10^{me} Leçon

Principales fonctions azotées dans la série grasse

On peut s'attendre, a priori, à trouver une grande complication dans le classement des fonctions qui contiennent de l'azote, par suite de la polyvalence de cet élément, de la facilité avec laquelle plusieurs atomes d'azote s'unissent en échangeant des valences pour former des chaînes azotées comparables aux chaînes carbonées, et enfin du nombre élevé de combinaisons qu'il forme déjà en se combinant seulement avec l'hydrogène (ammoniac, hydrazine, acide azo-hydrique) avec l'oxygène (oxydes d'azote, anhydrides) ou avec l'oxygène et l'hydrogène simultanément (hydroxylamine, acides hypoazoteux, azoteux, azotique).

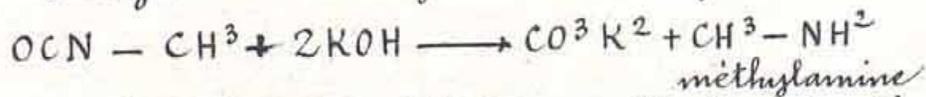
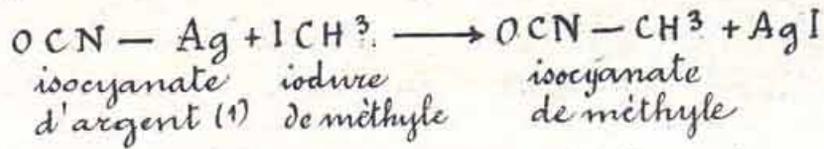
Tous ces corps peuvent concourir à la formation de molécules organiques que l'on a considérées tantôt comme provenant de la substitution de radicaux hydro-carbonés à l'hydrogène dans les composés de l'azote, tantôt comme correspondant à la substitution de radicaux azotés dans un carbure d'hydrogène. L'utilisation de ces deux points de vue n'est pas sans entraîner une certaine confusion qui s'aggrave du fait que la nomenclature de Genève ne pose pas de règle générale précise pour la dénomination de ces composés azotés.

Nous examinerons seulement ici les plus importantes de ces fonctions en considérant successivement celles qui ne contiennent que du carbone, de l'azote et de l'hydrogène (notamment les amines et les nitriles) celles qui contiennent du carbone, de l'hydrogène de l'azote, et de l'oxygène (notamment les amides).

Fonction amine. Parmi les corps formés seulement de carbone, d'hydrogène et d'azote, on a d'abord caractérisé la fonction ammoniacale composée ou amine.

Wurtz (en 1848) prépara la méthylamine CH_3NH_2 qui, par ses propriétés physiques et chimiques, se rapproche tellement de l'ammoniac NH_3 qu'elle fut d'abord confondue avec ce corps, mais qui s'en distingue parce qu'elle brûle facilement en formant CO_2 .

La méthylamine fut obtenue en faisant réagir l'iodure de méthyle sur l'isocyanate d'argent, puis en traitant par la potasse l'éther obtenu.



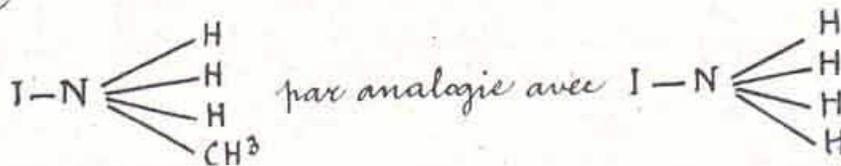
Très peu après, Hoffmann obtint par l'action de l'ammoniac sur les dérivés halogénés des carbures, toute une série de corps analogues, dits ammoniacales composés, ou substitués.

Quand on chauffe en tube scellé une solution alcoolique de gaz ammoniac avec un iodure, par exemple, l'iodure de méthyle, il se produit des réactions complexes que l'on interprète généralement comme résultant des réactions successives suivantes :

Il se forme d'abord un composé d'addition entre l'ammoniac et l'iodure :

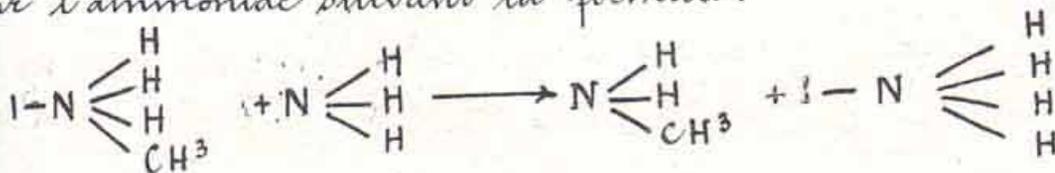


On rapproche ce corps de l'iodure d'ammonium que l'on obtient par action de l'ammoniac sur l'acide iodhydrique; on lui donne la formule



et on l'appelle iodure de méthylammonium.

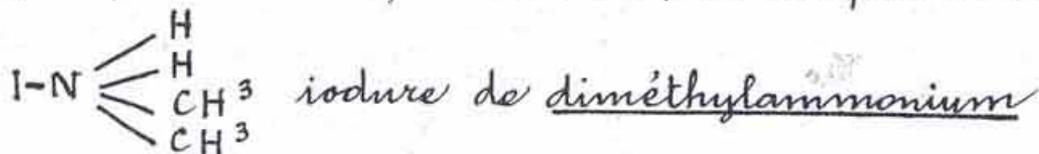
Les premières portions de l'iodure ainsi formé peuvent réagir sur l'ammoniac suivant la formule :



(1) Le cyanure de potassium (ou le ferrocyanure) traité par un oxydant tel que le permanganate, fixe un atome d'O et donne le sel potassique d'un corps appelé souvent acide cyanique ou isocyanique, auquel on attribue la formule :



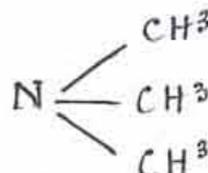
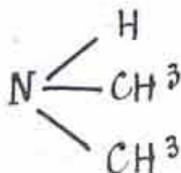
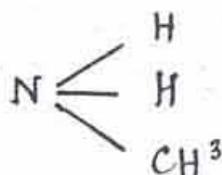
On obtient donc ainsi le corps NH^2CH^3 , ou méthylamine.
La méthylamine ainsi formée réagit elle-même sur l'iodure de méthyle pour donner, comme NH^3 , un composé d'addition.



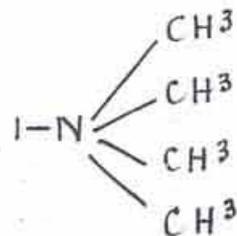
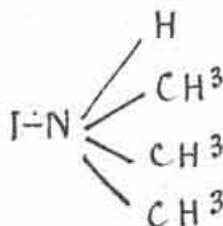
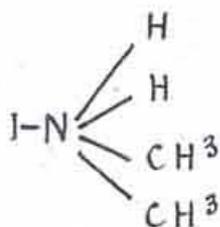
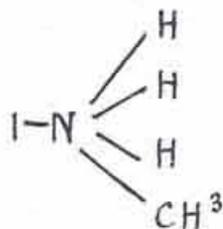
L'action de l'iodure de diméthylammonium sur NH^3 donne la diméthylamine



Ces différentes réactions, qui s'effectuent, se développent simultanément; on obtient donc finalement un mélange de leurs différents produits, soit, en plus de NH^3 et de NH_4I les trois amines.

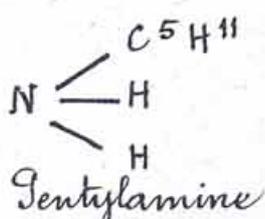
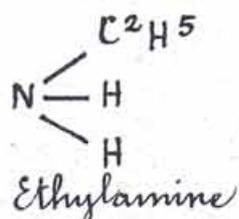
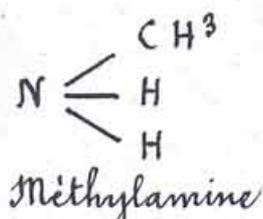


que l'on appelle: monométhylamine, diméthylamine, triméthylamine et que l'on qualifie d'amines primaire, secondaire et tertiaire et les quatre iodures:

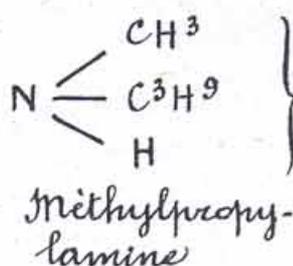
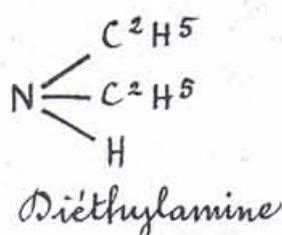
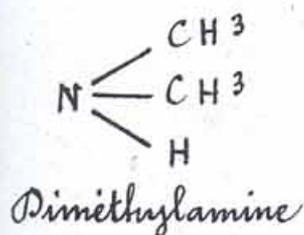


iodures d'ammoniums primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire. C'est bien ce qu'on a pu vérifier après une séparation laborieuse sur laquelle nous reviendrons ultérieurement.

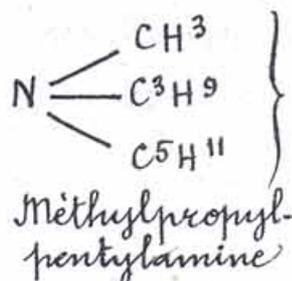
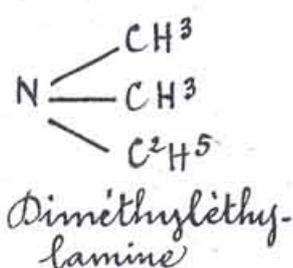
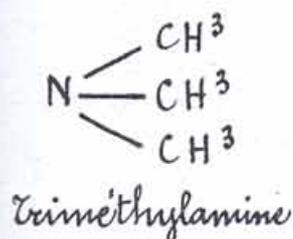
En opérant de même avec des mélanges d'iodures alcooliques on a obtenu des amines mixtes et des ammoniums mixtes qui peuvent être classés de la même façon et dont il suffira de citer quelques exemples:



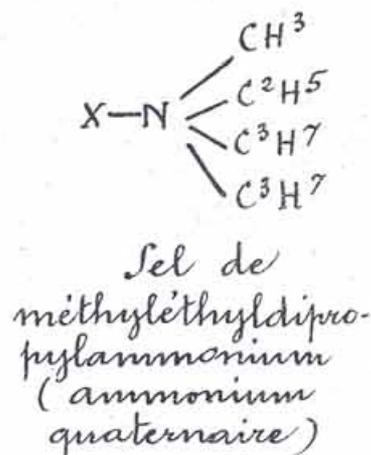
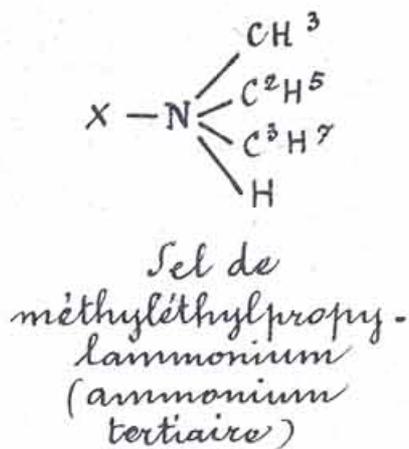
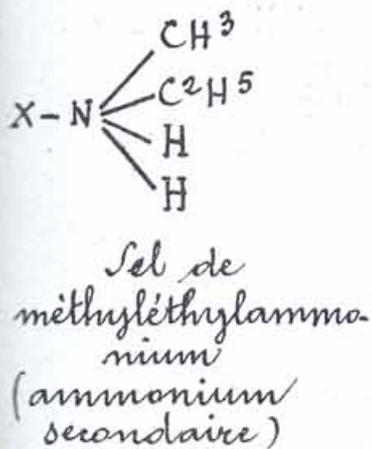
} amines primaires



} amines secondaires



} amines tertiaires



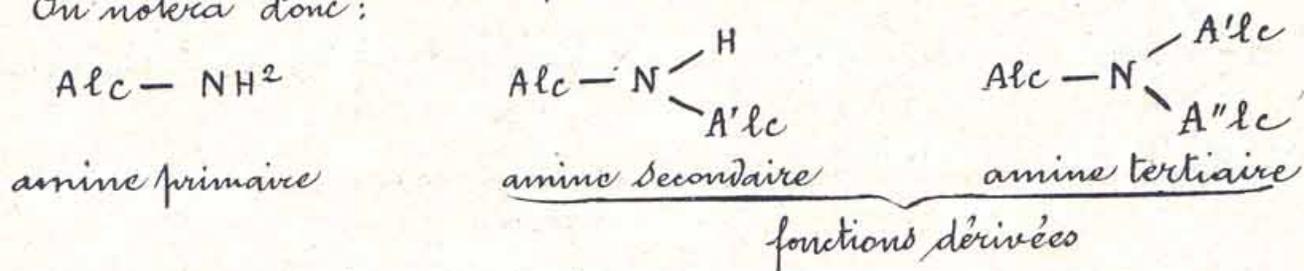
La lettre X, dans ces dernières formules, représentent un halo-
gène, ou un radical acyle, ou un oxydyle (hydrates d'am-
moniums)

Dans ces notations et dénominations, on se rapporte au type am-
moniac NH^3 et au type NH^4X , sel d'ammonium, les radicaux
alcooliques étant substitués à l'hydrogène dans ces types. Cela,
n'est pas conforme au principe général auquel on s'est arrêté
dans les classifications actuelles, et d'après lequel tous les composés
organiques sont considérés comme dérivant des carbures d'hydrogène
et sont caractérisés par un groupement fonctionnel qui est
substitué dans le carbure.

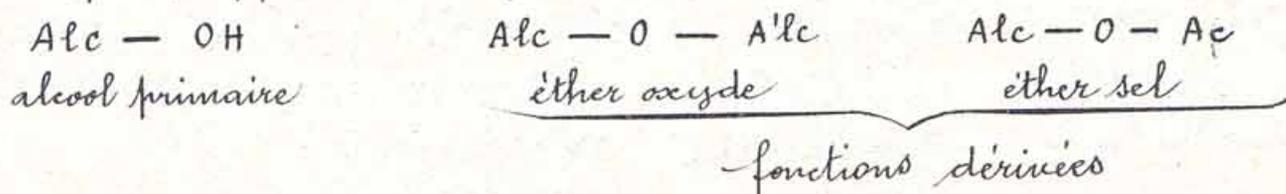
Dans cet ordre d'idées, la fonction amine primaire, serait ca-
ractérisée par le groupement fonctionnel monovalent NH^2 , devrait ap-
pelé amidogène ou amigène

Les fonctions amine secondaire, amine tertiaire, sels d'ammonium substitués seraient des fonctions dérivées de la fonction amine primaire, (comme les éthers sont des fonctions dérivées de la fonction alcool, les anhydrides, des fonctions dérivées de la fonction acide, etc..) les substitutions qui leur donnent naissance se faisant dans le groupement fonctionnel même:

On notera donc:



comme par rapport aux alcools



La nomenclature basée sur ces conceptions est encore mal fixée. On emploie cependant des désignations dans lesquelles la présence du groupe NH^2 , considéré comme substituant, est marqué par le mot amino; cette règle, comme on le verra plus loin, a l'avantage de pouvoir être appliquée aux fonctions mixtes.

$\text{CH}^3 - \text{NH}^2$ sera l'amino-méthane

$\text{C}^3\text{H}^7 - \text{NH}^2$ sera l'amino-propane

Avec les butanes on aura quatre amines primaires isomères (qui sont toutes connues)

(1) $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{NH}^2$ amino 1 butane

(2) $\text{CH}^3 - \underset{\text{CH}^3}{\text{CH}} - \text{CH}^2 - \text{NH}^2$ amino 3 méthyl 2 propane

(3) $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \underset{\text{NH}^2}{\text{CH}} - \text{CH}^3$ amino 3 butane

(4) $\text{CH}^2 - \underset{\text{CH}^3}{\overset{\text{CH}^3}{\text{C}}} - \text{NH}^2$ amino 2 méthyl 2 propane

Les substitutions du radical -NH^2 se font exactement comme celles de l'oxydrique -OH et conduisent au même nombre d'isomères.

Principales amines.

La méthylamine $\text{CH}^3\text{-NH}^2$, est un gaz liquéfiable à -6° , combustible, d'odeur piquante. L'eau en dissout 1150 fois son volume et forme une solution à réaction basique plus accentuée que l'ammoniaque. Cette solution précipite les hydroxydes; en excès, elle dissout Cu(OH)^2 comme NH^3 ; par contre, elle ne dissout pas CO(OH)^2 non plus que Ni(OH)^2 , mais elle dissout Al(OH)^3 . La solution de méthylamine donne des sels très peu solubles avec des chlorures d'or ou de platine.

La méthylamine se forme dans l'hydrogénation de l'acide cyanhydrique.



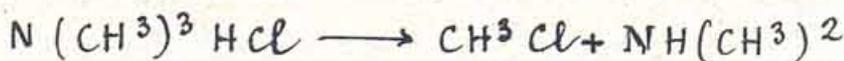
On l'obtient aussi en chauffant de l'aldéhyde formique avec de l'ammoniaque, (ou mieux avec du chlorhydrate d'ammoniaque qui donne du chlorhydrate de méthylamine).



Les homologues supérieurs ont des propriétés analogues. Leur point d'ébullition s'élève avec le poids moléculaire. L'éthylamine bout à 19° ; la propylamine bout à 49° , etc. Les propriétés basiques s'affaiblissent et la solubilité diminue quand le poids moléculaire augmente.

La diméthylamine (liquide bouillant à $+7^\circ$) a une réaction basique plus accentuée que celle de la monométhylamine, celle de la triméthylamine (ébullition à $+40^\circ$) est encore plus marquée.

Ce dernier corps existe dans les produits de décomposition des animaux marins et dans divers végétaux; il se concentre à l'état de chlorhydrate, dans les vinasses de betterave et se décompose quand on les distille, en donnant du chlorure de méthyle.



Avec un excès d'HCl on peut décomposer de même la diméthyl et la monométhylamine.

Polyamines. - La substitution du groupe NH^2 peut se faire plusieurs fois et donner des polyamines, de même que la substitution de plusieurs oxydriques donne des polyalcools ou polyols. L'analogie est même poussée très loin, en ce sens que les mêmes restrictions subsistent. On a indiqué qu'on ne pouvait observer la présence de deux oxydriques attachés au même carbone, le groupement:

$=C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$ n'étant pas stable et se transformant en $=C=O$ avec élimination d'eau.

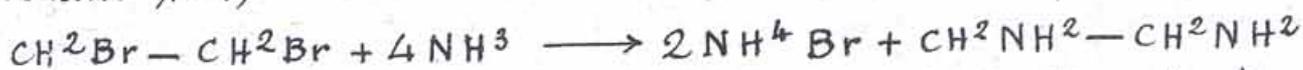
Le même fait se présente pour les amines; le groupement $=C \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown NH \end{matrix}$ ne paraît pas stable et se transforme en $=C=NH$ avec élimination d'ammoniac.

On arrive ainsi à un nouveau groupement fonctionnel $=C=NH$ caractéristique de la fonction imine que nous ne ferons que signaler en passant. (1)

Les polyamines existantes ne comportent donc qu'un groupement NH^2 attachés à chaque carbone. On n'a quère préparé d'ailleurs dans la série acyclique que des diaminés, dans lesquelles les groupes NH^2 sont attachés à des carbones primaires.

La plus simple $NH^2CH^2-CH^2NH^2$ (obtenue en 1853 par S. Cloey) a été appelée éthylène diamine.

Elle a été préparée au moyen du bromure d'éthylène (dibromométhane 1.2.).



cette désignation est encore très souvent employée au lieu de diamino éthane 1.2.

On a même étendu ces désignations à des homologues supérieurs.

$NH^2CH^2-CH^2-CH^2-CH^2NH^2$ (diamino butane 1.4 est appelé tétraméthylène diamine (putrescine).

$NH^2CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2NH^2$ (diamino pentane 1.5 est appelé pentaméthylène diamine (cadavérine).

Ces bases se rattachent à la série des ptomaines qui se forment dans la décomposition des matières animales.

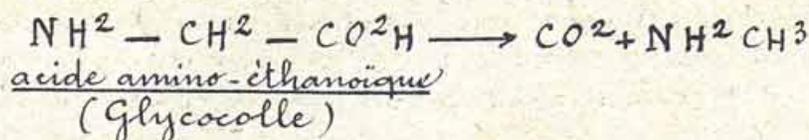
Dans tous les cas, la présence du groupe $-NH^2$ dans une molécule correspond à des propriétés basiques nettement accentuées, supérieures dans bien des cas à celles de l'ammoniaque même. Les acides forment avec les amines des sels ammoniacaux.

Les polyamines donnent avec les acides des sels neutres et des sels basiques.

Fonctions aminées mixtes. — La fonction amine peut coexister avec d'autres fonctions dans une même molécule. On aura donc des amino-alcools, des amino-aldéhydes, etc., on obtient même des amino-acides, c'est à dire ces corps dont on a déjà signalé l'existence, dans lesquels la fonction acide et la fonction basique restent juxtaposés grâce aux résistances passives. Ces corps qui jouent un rôle très important en chimie biologique (parce qu'ils figurent dans les produits de dégradation des albuminoïdes) sont naturellement peu stables; ils perdent CO^2

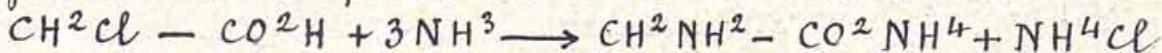
(1) On peut obtenir simultanément sur le même carbone un groupement $=NH$ et un groupement NH^2 ; on a ainsi $-C \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown NH^2 \end{matrix}$, caractéristique de la fonction amidine.

sous l'influence de la chaleur seule, ou en présence de la chaux et reproduisent les amines.



Ce premier exemple d'acide aminé a été obtenu par Bracomot en traitant la gélatine par l'acide sulfurique. C'est un corps cristallisé, soluble dans l'eau, de saveur sucrée (glycocolle) à réaction très faiblement acide, qui se décompose quand on essaie de le fondre, vers 200°.

D'une manière générale, on prépare les acides aminés en faisant réagir l'ammoniaque sur les dérivés chlorés des acides



Le sel ammoniacal ainsi obtenu est transformé en sel de calcium insoluble par voie humide et l'action de CO_2 permet d'isoler l'acide libre.

Fonction nitrile. - L'azote peut être rattachée par trois valences au carbone et former le groupement $-\text{C} \equiv \text{N}$, caractéristique de la fonction nitrile.

Le nitrile le plus simple est l'acide cyanhydrique $\text{H}-\text{C} \equiv \text{N}$ (1)

Les homologues supérieurs de la série grasse ont des formules qui dérivent de celle-ci par remplacement de H par les divers radicaux carbonés ou qui dérivent des carbures par substitution de N à H^3 .

On peut les regarder comme les éthers formés par les alcools avec l'acide cyanhydrique. Ils peuvent en effet être obtenus de cette façon, ou aussi par action des dérivés halogénés des carbures sur le cyanure de potassium.

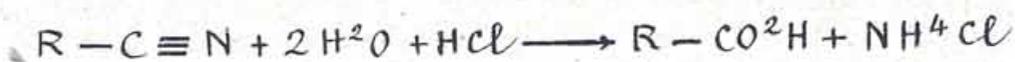


Les nitriles se forment aussi par déshydratation des sels ammoniacaux, sous l'influence de la chaleur seule ou en présence d'un déshydratant.



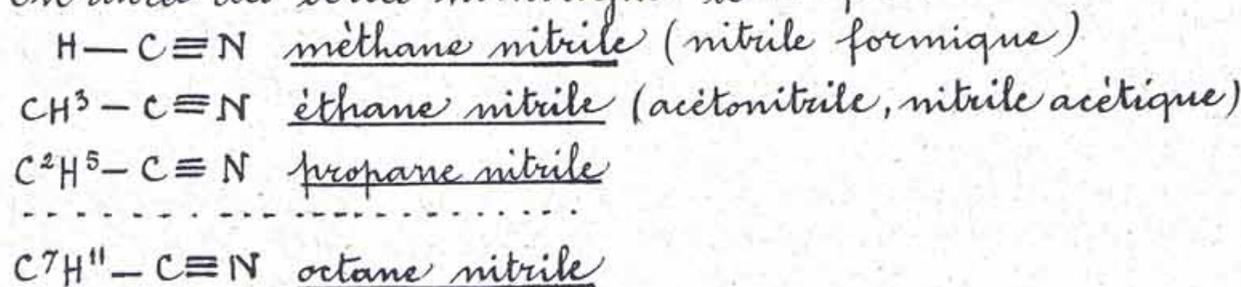
On est conduit à rattacher les nitriles aux acides par suite de cette réaction et surtout à cause de la réaction inverse, fréquemment employée comme moyen de synthèse des acides par hydratation des nitriles. En présence de l'acide chlorhydrique, on aura

(1) Les premiers termes des différentes séries homologues ont presque toujours des propriétés qui diffèrent de celles des termes suivants, parce que le groupement fonctionnel y est lié à un atome d'hydrogène et non à un radical carboné. Cette différence est très marquée dans le cas des nitriles, dont le premier terme a des propriétés acides (acide cyanhydrique) tandis que les termes suivants sont des corps neutres.



L'azote étant rattaché au carbone par trois valences, ne peut d'ailleurs être fixé qu'à un carbone primaire. Les isoméries des nitriles sont donc les mêmes que celles des acides (ou des alcools primaires).

On aura des séries homologues telles que :



Acide cyanhydrique ou nitrile formique.

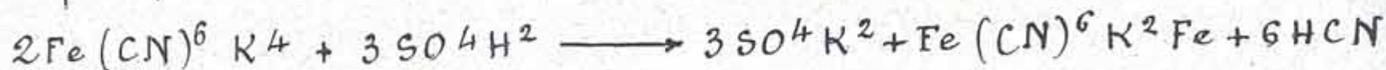
L'acide cyanhydrique ou prussique, $H-C \equiv N$, est un liquide incolore, de densité 0,69, bouillant à $26^\circ 5$, miscible à l'eau en toutes proportions, d'une odeur prononcée d'amandes amères. C'est un corps très toxique; l'ingestion ou l'inhalation de traces de ce corps produit une mort foudroyante.

L'acide cyanhydrique est un acide extrêmement faible, monobasique.

Les cyanures alcalins et alcalino-terreux, ainsi que le cyanure mercurique, sont solubles dans l'eau; tous les autres cyanures sont insolubles.

Le cyanure de potassium, le plus important de tous s'obtient en chauffant le ferrocyanure de potassium, au rouge, à l'abri de l'air; il se forme du carbure de fer, de l'azote, et du cyanure de K. Le ferrocyanure lui-même se retire généralement des produits d'épuration du gaz d'éclairage.

L'acide cyanhydrique s'obtient en traitant le cyanure de Hg par l'acide chlorhydrique, ou le ferrocyanure par l'acide sulfurique.



les vapeurs doivent passer sur un deshydratant puis être refroidies énergiquement pour donner HCN anhydre, à l'état liquide.

On obtient aussi l'acide cyanhydrique par deshydratation du formiate d'ammonium sous l'action de la chaleur.



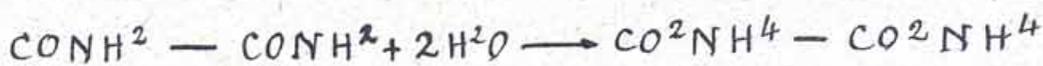
C'est un procédé général de préparation des nitriles; la réaction est réversible; les solutions aqueuses d'HCN s'altèrent en formant du formiate.

Enfin, la synthèse totale de l'acide cyanhydrique s'obtient par plusieurs réactions dont la plus importante est celle de l'ammoniac sur le charbon au rouge, qui donne en même temps le méthane



Polynitriles - Cyanogène. - On connaît surtout les dinitriles dont le plus simple et le plus important est l'éthane dinitrile $\text{N} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{N}$ ou cyanogène ou nitrile oxalique (acide oxalique $\text{CO}_2\text{H} - \text{CO}_2\text{H}$).

Le cyanogène a été découvert par Gay-Lussac en 1815. C'est un gaz incolore, d'odeur d'amandes amères, qui se liquéfie à -21° , très vénéneux. Il est assez soluble dans l'eau; la solution s'altère en donnant d'abord de l'oxamide, puis de l'oxalate d'ammonium.



la réaction est réversible, par déshydratation de l'oxamide, on obtient le cyanogène.

Ce gaz se prépare généralement en décomposant par la chaleur le cyanure de mercure.



Il se forme en même temps un solide brun, le paracyanogène polymère du cyanogène. La transformation du paracyanogène en cyanogène est réversible et limitée à chaque température par une pression dite tension de transformation.

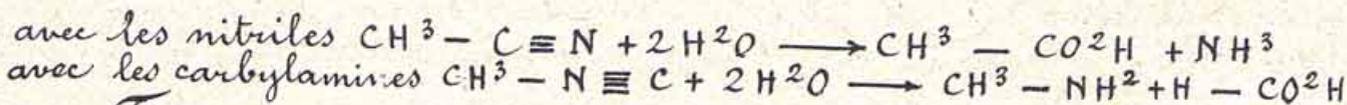
Le cyanogène brûle avec une flamme pourpre; il se combine directement avec les métaux alcalins pour donner des cyanures.

Carbylamines. - Quand on fait agir les dérivés halogénés des carbures sur le cyanure d'argent (au lieu du cyanure de potassium) on obtient des corps qui ont la même composition que les nitriles mais qui ont des propriétés nettement différentes. On dit que ces isomères correspondent à une fonction spéciale, la fonction carbylamine et on leur attribue la formule.

$\text{Alc} - \text{N} \equiv \text{C}$ dans laquelle l'azote est quintavalent. On peut de cette façon interpréter convenablement les différences d'action chimique présentées par les nitriles et les carbylamines, (1) par exemple

(1) On a émis l'idée que les cyanures métalliques existent sous deux formes différentes $\text{M}_e - \text{C} \equiv \text{N}$ et $\text{M}_e - \text{N} \equiv \text{C}$; la première formerait principalement le cyanure de potassium ordinaire, la deuxième le cyanure d'argent. Mais on pourrait passer de l'un à l'autre, dans des conditions encore mal connues. En faisant agir l'iodure de méthyle sur des cyanures alcalins soigneusement déshydratés on obtient souvent un mélange de nitrile et de carbylamine.

l'action sur l'eau.

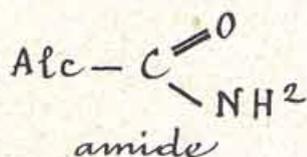
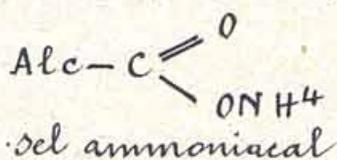
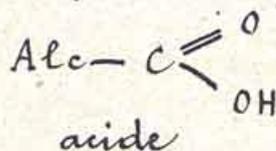


Fonctions azotées et oxygénées

Fonction amide. On a déjà signalé que la déshydratation des sels ammoniacaux s'effectue en deux temps et avant d'arriver aux nitriles par perte de deux molécules d'eau donne des corps contenant une molécule d'eau et qui constituent les amides.

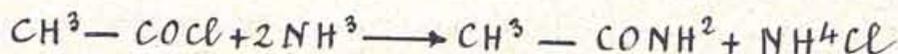


Le groupement fonctionnel caractéristique des amides est $-\text{CONH}^2$



on peut considérer l'amide comme dérivant de l'acide par substitution de NH^2 à OH (comme les amines dériveraient des alcools par substitution de NH^2 à OH).

On peut aussi regarder les amides comme formés par substitution d'un radical acyle à H dans l'ammoniaque, (comme les amines, par substitution d'un radical alcoolique). En fait on peut les préparer par une réaction parallèle à celle d'Hoffmann en faisant agir l'ammoniaque sur les chlorures d'acides.



la substitution de plusieurs radicaux acyles dans NH^3 donne des amines secondaires et tertiaires (on n'a pas obtenu de composés quaternaires); mais ces corps n'ont pas d'importance et on ne fera que signaler leur existence.

Pour la nomenclature, on s'en tient à la première conception et on considère par suite les amides comme dérivées des carbures.

$\text{H} - \text{CONH}^2$ méthane amide (formiamide amide formique)

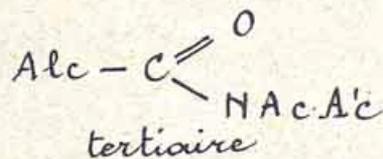
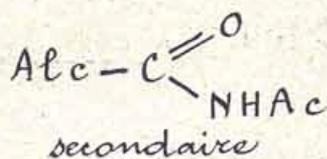
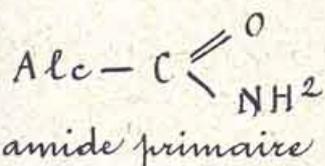
$\text{CH}^3 - \text{CONH}^2$ éthane amide (acétamide amide acétique)

$\text{C}^2\text{H}^5 - \text{CONH}^2$ propane amide propionamide - amide propionique)

Les isoméries sont les mêmes que celles des acides, alcools primaires, etc...

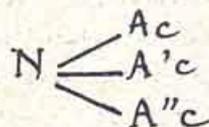
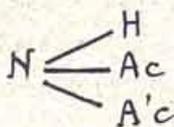
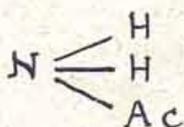
Dans cette conception, les amides secondaires et tertiaires seront des fonctions dérivées de la fonction amide primaire.

En écriant :



Ac et A'c étant des radicaux acyles

Si on remarque que $\text{Alc} - \text{C} = \text{O}$ est, en réalité, un acyle, cela correspond bien à

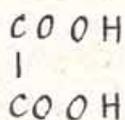


On a signalé que les amines présentent des propriétés basiques très accentuées; pour les amides, l'introduction d'un radical acyle neutralise au contraire le caractère basique de l'ammoniaque: les amides sont à peu près neutres, en général, ou même amphotères.

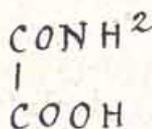
La méthane-amide ou formiamide est liquide. Tous les homologues supérieurs sont solides.

L'éthane-amide ou acétamide fond à 82° et bout à 222° . Ce corps est soluble dans l'eau; les termes supérieurs ne sont solubles que dans l'alcool et l'éther.

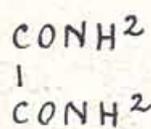
Diamides. Acides amidés. Imides. — La fonction amide peut exister plusieurs fois dans une même molécule. On connaît surtout les diamides qui correspondent aux acides libasiques, comme produits intermédiaires de trouvent les corps qui présentent une fonction acide et une fonction amide.



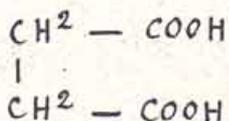
ac. éthane dioïque
(ac. oxalique)



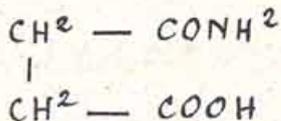
ac. éthane amidoïque
(ac. oxamique)



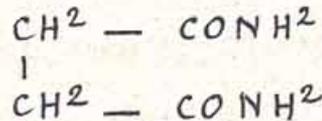
éthane diamide
(oxamide, amide, oxalique)



ac. butane dioïque
(ac. succinique)

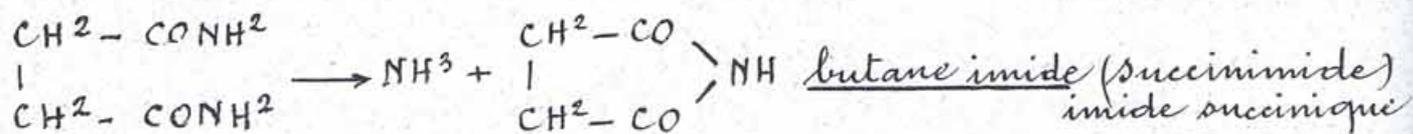
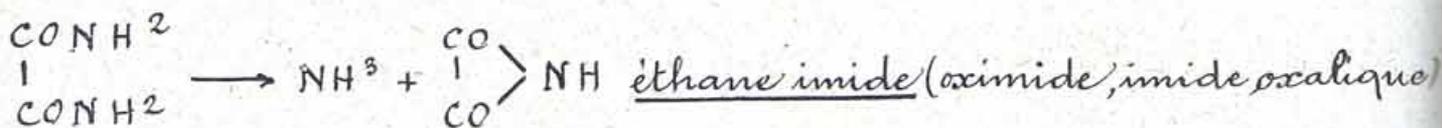


ac. butane amidoïque
(ac. succinamique)

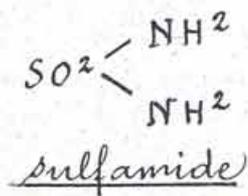
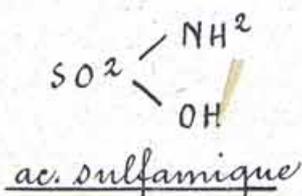
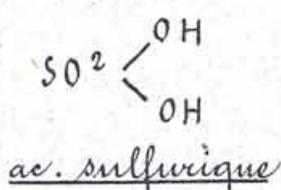


butane diamide
(succinamide)

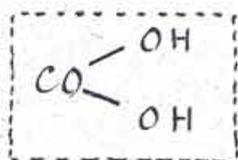
Dans les molécules ainsi constituées, il peut se produire une réaction interne entre les deux radicaux NH_2 ; une molécule de NH_3 s'élimine et il reste un groupement divalent >NH qui caractérise la fonction imide, dérivant spécialement des acides lib. siques.



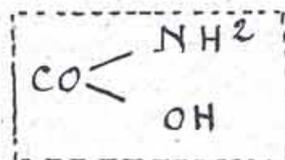
Tout ce qui vient d'être dit sur les relations des amides et des acides s'applique non seulement aux acides organiques mais aussi à certains acides minéraux par exemple avec l'acide sulfurique, on a



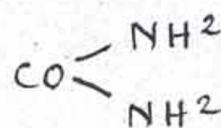
Dans le cas particulier de l'acide carbonique, on arrive à toute une série de dérivés très importants; dont le point de départ est l'urée, diamide carbonique.



ac. carbonique

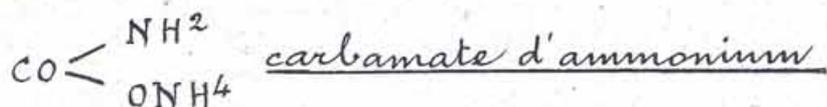


ac. carbamique



carbamide
diamide carbonique
urée

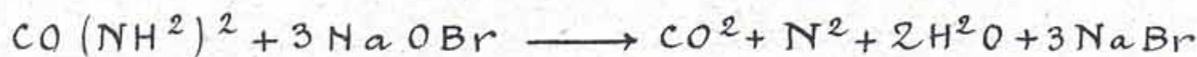
On ne connaît pas plus l'acide carbamique que l'acide carbonique, mais on connaît ses sels notamment.



qui se forme par combinaison directe de CO^2 et NH^3 secs.

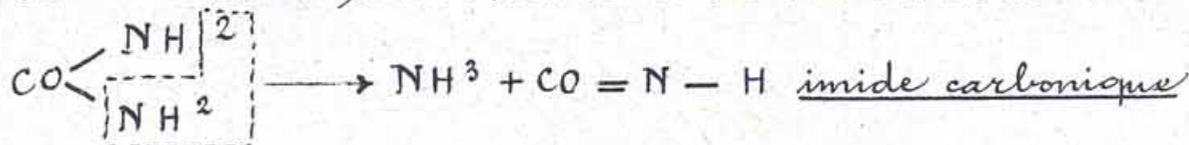
Urée ou diamide carbonique. L'urée se forme chez les animaux carnivores par destruction des substances albuminoïdes et est éliminée dans l'urine. On l'en extrait en ajoutant, après évaporation, de l'acide nitrique qui forme avec l'urée un sel peu soluble, dans lequel un seul des deux groupes NH^2 est uni à l'acide. Ce sel peut être décomposé par le carbonate de baryum, et après évaporation l'urée est dissoute dans l'alcool. C'est un corps très soluble dans l'eau; la solution aqueuse s'altère et donne du carbonate d'ammonium qui tend lui-même à se dissocier.

En présence d'oxydants, tels que les hypochlorites ou hypobromites, l'urée se transforme instantanément :



La mesure du volume de gaz dégagé permet de doser l'urée. L'urée donne naissance à toute une série de dérivés substitués par remplacement des atomes d'hydrogène par divers radicaux.

Par élimination d'une molécule de NH^3 on obtient



En chauffant avec précaution, on obtient généralement un corps solide blanc cristallisé, soluble dans l'eau, dit acide cyanurique et auquel on attribue la formule $(\text{CONH})^3$. Quand on essaie de distiller ce corps on obtient l'imide carbonique ou acide isocyanique CONH , sous forme d'un liquide très volatil, corrosif à odeur piquante, ce corps se transforme peu à peu en un autre isomère solide, la cyanélide, $(\text{CONH})^n$, qui par distillation donne de nouveau l'acide isocyanique.

L'acide cyanique peut se combiner avec les bases et donne notamment le cyanate d'ammonium $\text{CON}(\text{NH}^4)$ qui est un isomère de l'urée.

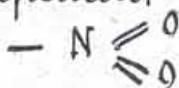
On sait que ce sel se transforme très facilement sous l'influence de la chaleur en son isomère, l'urée.

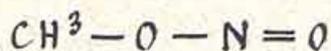
Le cyanate d'ammonium peut se préparer au moyen du cyanate de potassium qui se forme par oxydation du cyanure de potassium au moyen du permanganate. Wöhler, en 1828, a réalisé au moyen de ces réactions, la première synthèse d'un produit de l'organisme animal en partant des éléments.

On a déjà indiqué que c'est en essayant de saponifier les éthers obtenus par action de l'acide cyanique sur les alcools que Wurtz a découvert les amines. Signalons enfin que l'amide correspondant à l'acide cyanique, la cyanamide, $\text{N} \equiv \text{C} - \text{NH}^2$ a pris une importance considérable comme source d'ammoniac et comme engrais azoté, depuis qu'on a pu préparer son dérivé, la cyanamide calcique $\text{N} \equiv \text{C} - \text{N} \text{Ca}$ par action de l'azote atmosphérique sur le carbure de calcium.

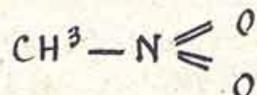
Dérivés nitrés des carbures, composés azoïques, etc.

Parmi les corps qui sont formés de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote figurent les éthers donnés par les alcools avec les acides azotiques et azoteux. De plus, on a obtenu des isomères des éthers nitreux que l'on appelle les dérivés nitrés des carbures et qui contiennent le groupement fonctionnel



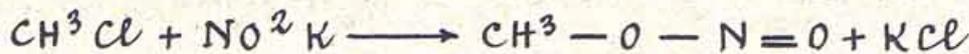


nitrite de méthyle

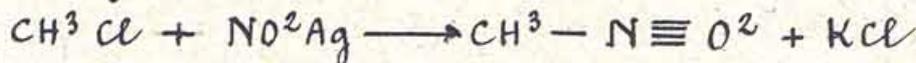


nitrométhane

Ces corps se produisent, en particulier, quand on traite un dérivé halogéné d'un carbure par le nitrite d'argent alors que les nitrites alcalins donnent l'éther nitreux.



le nitrite d'argent donne le dérivé nitré.



11^{me} Leçon

Carbures aromatiques. - On comprend sous le nom de carbures cycliques tous les carbures dont la formule de constitution présente une partie de chaîne carbonée fermée formant noyau; sur les différents carbones de ce noyau, dont aucun ne peut être primaire, peuvent venir se greffer des chaînes dites latérales, ouvertes, droites ou ramifiées, ou bien d'autres chaînes fermées, donnant des carbures cycliques à plusieurs noyaux. On voit la multiplicité des cas qui peuvent se présenter et dont on a trouvé, en effet de nombreux exemples.

La considération des chaînes fermées a été envisagée d'abord à propos du benzène et de ses homologues, dits souvent carbures aromatiques, qui forment de beaucoup le groupe le plus important des carbures cycliques.

Le benzène (ou benzine), liquide incolore bouillant à 80°, produit important de la distillation de la houille, est particulièrement intéressant au point de vue théorique comme au point de vue pratique.

La formule brute est C^6H^6 , et il constitue le premier terme d'une série homologue de carbures non saturés répondant à la formule générale $\text{C}^n\text{H}^{2n-6}$ (toluène, xylènes, etc.).

La recherche de sa formule de constitution a fait l'objet de nombreux travaux qui ne peuvent être considérés comme ayant abouti à des conclusions définitives, bien que les conséquences techniques obtenues soient déjà considérables; elle est basée sur l'étude des dérivés du benzène.

Constitution du benzène. On considère comme établi par l'expérience qu'il existe un seul dérivé monosubstitué du benzène, que par conséquent, les six atomes de carbone et les six atomes d'hydrogène qui leur sont liés sont placés dans des conditions identiques, ce qui conduit à chercher une formule de constitution parfaitement symétrique.

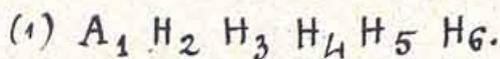
D'autre part, on considère également comme établi expérimentalement que les dérivés disubstitués donnent trois isomères, que l'on emploie un seul substituant ou deux substituants différents.

Ces résultats, indiqués par un grand nombre d'observations isolées, ont fait l'objet d'une vérification systématique, suivant une méthode analogue à celle qui a été employée par Henry pour démontrer l'identité des quatre valences du carbone (1) mais naturellement beaucoup plus compliquée; on donnera un résumé de cette méthode dont l'application est due principalement à Ladenburg.

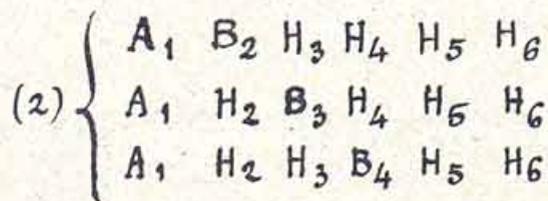
La molécule du benzène contient 6 atomes de carbone et 6 atomes d'hydrogène.

Représentons ces derniers par $H_1, H_2, H_3, H_4, H_5, H_6$.

On prépare un dérivé monosubstitué en remplaçant par un radical A l'un des atomes d'H. Supposons que ce soit H_1 . On a donc le corps:



On essaie de préparer un dérivé disubstitué en partant de ce corps et en employant un autre radical B. On constate que l'on obtient trois isomères différents, auxquels on peut attribuer les formules



Si dans ces trois corps on remplace A_1 par H on obtient dans tous les cas le même produit, qui se forme aussi si on

(Voir le Cours de 1^{re} année, page 62).

remplace A par B dans (1).

On peut donc conclure à l'identité des quatre corps.

B ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆
H ₁	B ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆
H ₁	H ₂	B ₃	H ₄	H ₅	H ₆
H ₁	H ₂	H ₃	B ₄	H ₅	H ₆

Les atomes d'hydrogène H₁, H₂, H₃, H₄, jouent donc exactement le même rôle, quand on les considère isolément; mais, par rapport à l'un d'eux, H₁, les atomes H₂, H₃, H₄ sont distincts, puisque l'on a trois dérivés bisubstitués.

Pour étendre ce résultat aux atomes H₅ et H₆, on considère une nouvelle substitution, en partant de l'un des produits bisubstitués (2) du premier, par exemple: A₁, B₂, H₃, H₄, H₅, H₆ dans lequel on substitue à l'hydrogène un troisième élément ou radical C qui vient occuper l'une des places 3, 4, 5 et 6.

Dans les différents corps que produit cette opération, on remplace B par H, puis C par B. On obtient ainsi divers dérivés substitués A H H B H H, dans lesquels B occupe des places autres que 2. Or on trouve que l'un de ces corps est identique à celui d'où l'on est parti. On conclut donc qu'il existe un atome d'hydrogène qui joue le même rôle que H₂, non seulement quand on le considère isolément, mais aussi par rapport à H₁, ce n'est donc ni H₃ ni H₄; supposons que ce soit H₆.

On recommence alors en faisant une quatrième substitution, d'un corps D, et on trouve qu'il y a un atome d'H qui joue le même rôle que H₃ et qui ne peut être que H₅. (1)

On conclut de là:

1^o Les six atomes d'hydrogène du benzène jouent exactement le même rôle quand on les considère isolément (Il n'y a qu'un seul dérivé monosubstitué).

2^o Par rapport à l'un d'entre eux, les atomes d'hydrogène du benzène forment deux groupes de deux atomes qui jouent le même rôle. On peut donc obtenir trois groupements différents de deux des atomes d'hydrogène et trois seulement (Il y a trois dérivés bisubstitués).

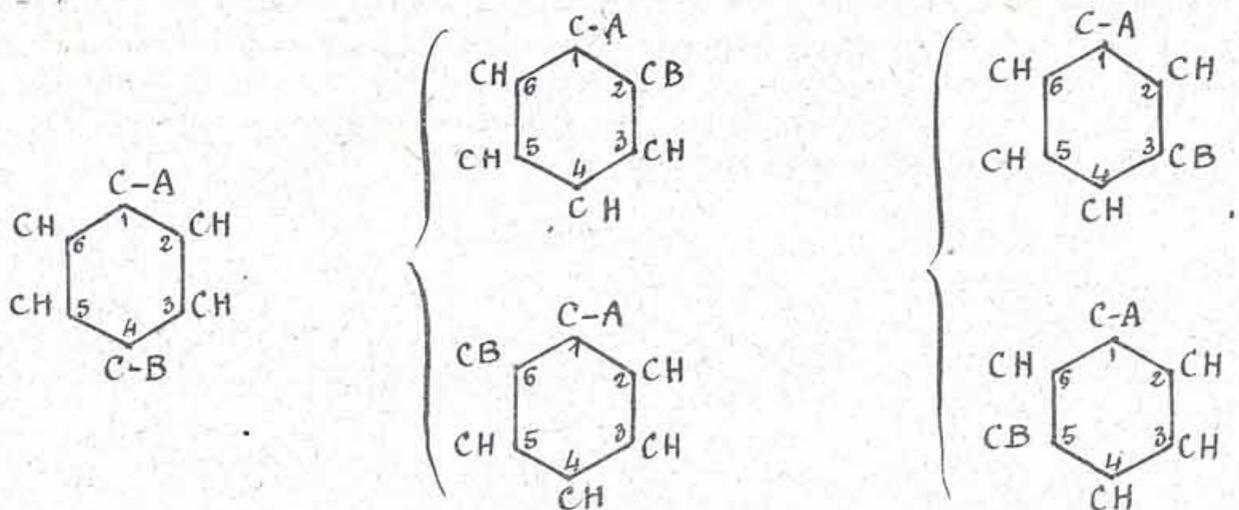
Hexagone de Kékulé. Formules diverses.

Pour exprimer ces résultats, Kékulé a proposé d'attribuer au benzène une formule de constitution comprenant une chaîne fermée,

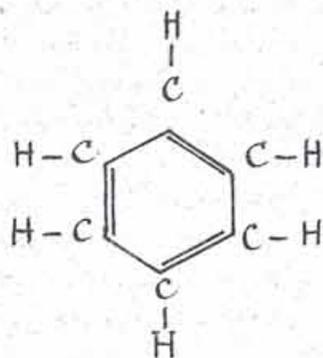
(1) Dans certaines expériences de Ladenburg, A est le radical carboxyle CO²H, B le radical oxyhydrile OH, C, le brome Br, D, le radical nitrosyle NO²; CO²H est remplacé par H quand on distille sur de la chaux le corps qui contient ce radical, le brome est remplacé par CH³ par action de CH³I en présence du sodium; CH³ est transformé en CO²H par action des réactifs oxydants, et CO²H enfin remplacé par H comme ci-dessus.

formant un hexagone régulier.

Le noyau hexagonal indique bien un dérivé monosubstitué, (tous les sommets sont identiques). On a de plus trois combinaisons du sommet 1 avec un autre, les combinaisons 1,2 et 1,6 étant symétriques, ainsi que les combinaisons 1,3 et 1,5, et considérées comme identiques.



Cette conception soulève cependant une difficulté qui apparaît quand on marque toutes les valences dans le schéma hexagonal. Le carbone étant tétravalent, chaque atome de carbone, lié à un seul atome d'hydrogène, doit être relié avec les atomes de carbone voisins, d'une part par une valence, d'autre part par deux valences.



Le tracé ainsi obtenu correspond bien à l'identité des six atomes de carbone considérés individuellement; mais il se concilie difficilement avec l'hypothèse que le groupe des atomes 1,2, réunis par deux valences est identique au groupe des atomes 1,6 réunis par une seule valence.

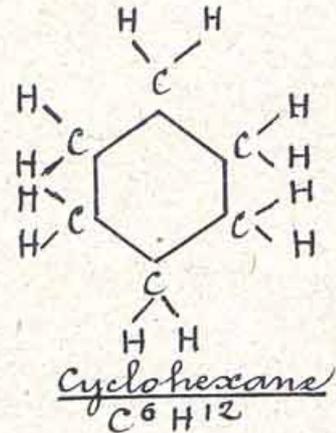
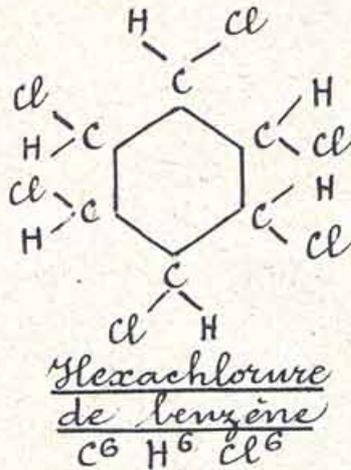
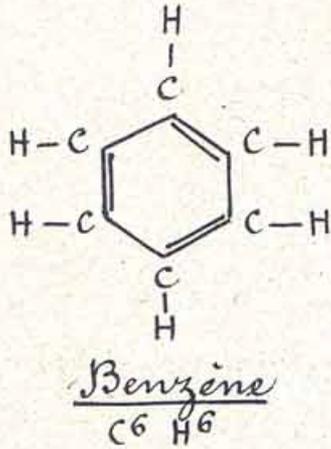
Pour tourner cette difficulté, on a cherché différentes solutions, dont aucune n'est adoptée d'une façon absolument générale.

Kékulé a formulé la théorie des oscillations, d'après laquelle la liaison double passerait alternativement d'un côté à l'autre de chaque atome de carbone.

Ladenburg a proposé une formule de constitution dans laquelle les atomes de carbone sont placés aux sommets d'un prisme triangulaire équilatéral. On a bien ainsi la représentation des six

atomes identiques et des trois groupes de deux atomes; mais il devient très difficile d'interpréter la formation de composés d'addition à partir du benzène.

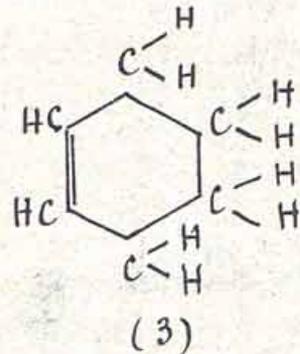
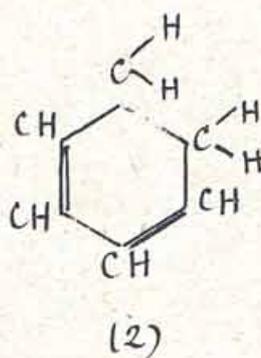
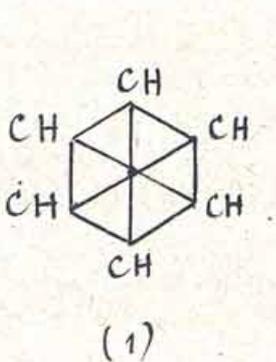
Le benzène C^6H^6 est en effet un corps non saturé; mélangé avec du chlore et exposé à la lumière solaire, il forme l'hexachlorure $C^6H^6Cl^6$, comme l'éthylène donne $C^2H^4Cl^2$. Chauffé avec de l'hydrogène sur du nickel réduit, il donne le cyclohexane C^6H^{12} ; et l'on peut obtenir aussi des produits d'addition intermédiaires; ces réactions s'expliquent facilement par l'ouverture des doubles liaisons dans le schéma hexagonal; elles cadrent mal avec le schéma prismatique.



La même objection peut être faite aux schémas dans lesquels les valences sont dirigées soit suivant les cotés soit suivant les diagonales de l'hexagone et qui ont été proposées sous différentes formes, notamment par Claus et par Baeyer.

Cependant, l'interprétation mixte suivante paraît particulièrement intéressante à signaler.

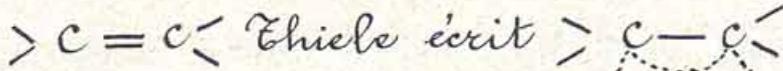
Le benzène aurait la formule à valences centrées, (tracé) mais dès que par addition de deux atomes d'hydrogène (ou de chlore) etc., deux de ces valences centrées viendraient à disparaître, les autres se rabattraient sur les cotés et formeraient des liaisons éthyléniques (tracés (2) et (3)).



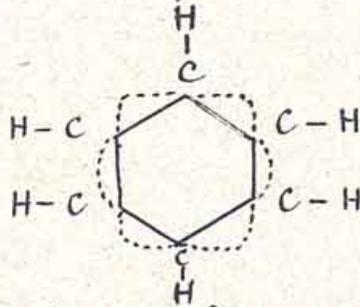
On a ainsi un schéma régulier du benzène, qui cadre avec l'existence de trois dérivés disubstitués seulement et on souligne le fait que d'une part le noyau benzénique présente une tr...

grande résistance aux réactions que ne montrent généralement pas les composés à liaisons éthyléniques, que d'autre part cette résistance disparaît dans les premiers produits d'addition pour ne se retrouver que dans le composé cyclique saturé.

D'autres conceptions ont été proposées, parmi lesquelles il faut signaler celle qui a été développée par Ehièle, d'après laquelle la liaison éthylénique correspondrait seulement à l'échange d'autre demi valences, pouvant rester libres (Théorie de la valence partielle).



et le benzène prend alors une formule parfaitement symétrique



chaque carbone échangeant avec chacun des atomes de carbone voisins une valence + une $1/2$ valence.

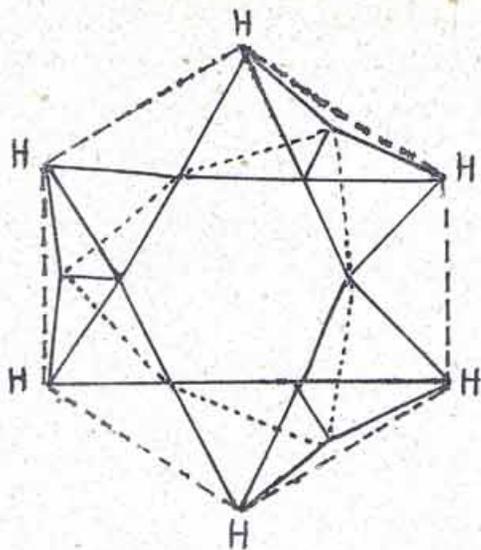
On interprète bien ainsi les résultats relatifs aux dérivés du benzène, et cette notation paraît même intéressante pour expliquer certaines réactions des carbures éthyléniques; mais elle ne concorde plus avec le principe novel de la valence et la fixité de la tétravalence du carbone.

Notations stéréochimiques. - Les notations stéréochimiques ne permettent pas de choisir entre ces différentes conceptions; elles s'adaptent indifféremment à l'une ou à l'autre, sauf bien entendu, à celle des valences partielles.

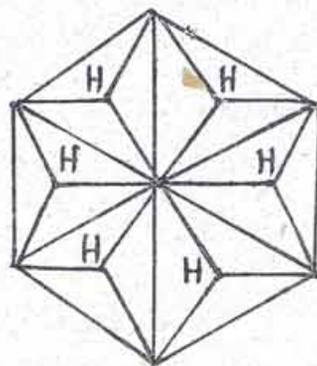
On a déjà signalé que les directions des valences tétraédriques conduisaient, si on supposait les centres de gravité des tétraèdres dans le même plan, à un tracé intermédiaire entre l'hexagone et le pentagone réguliers.

Le tracé stéréochimique correspondant à la formule hexagonale de Kekulé fera donc ressortir de faibles tensions entre les valences ce qui donne une interprétation satisfaisante de la stabilité très marquée des composés benzéniques. Le même caractère apparaît, plus nettement encore, si on cherche à traduire stéréochimiquement la formule centrique.

Dans les deux cas, on convient généralement de placer les centres de gravité des tétraèdres dans le même plan; les six atomes de carbone sont donc répartis aux sommets d'un hexagone régulier (*); on se trouve donc amené aux mêmes conclusions au sujet des isomères qu'avec la formule plane.



Formule de Kekulé



Formule centrée

Si l'on passe aux composés dérivés du benzène par additions successives, on établit facilement les schémas correspondants. Dans le cas des composés saturés, on a six tétraèdres dans chacun, desquels une arête vient coïncider avec un côté d'un hexagone régulier; les 12 sommets non situés sur ces arêtes se répartissent dans deux plans situés de part et d'autre de celui de l'hexagone.

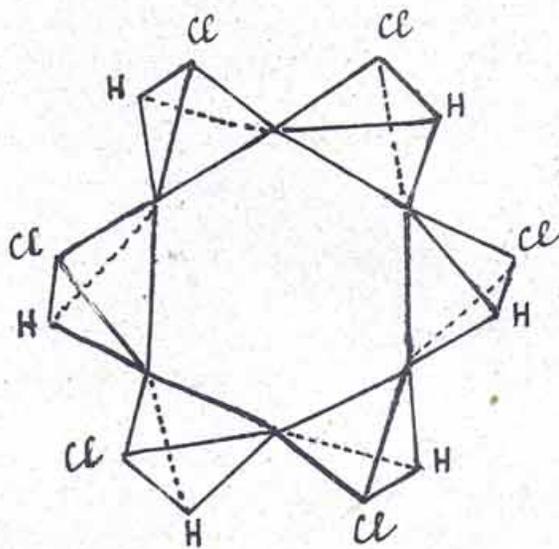
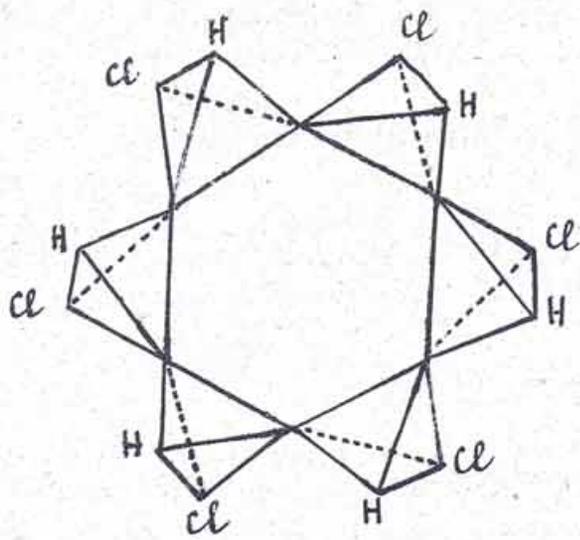
Si tous les atomes liés aux carbones sont identiques, comme dans le cyclohexane, la figure ainsi formée est parfaitement symétrique, comme le schéma plan, et l'on conclut par suite à l'existence d'un seul isomère, dans les deux cas.

Mais si les atomes forment deux groupes de six, comme dans l'hexachlorure de benzène, $C^6H^6Cl^6$, on peut les répartir différemment entre les deux plans; quand on opère par additions en tenant compte de ce que, les additions sur le noyau benzénique se font par paires d'atomes, on peut avoir seulement deux combinaisons. 1°- Les six atomes de chlore dans un plan, les six atomes d'hydrogène dans l'autre. 2°- deux atomes de chlore dans un plan et quatre dans l'autre.

On est ainsi conduit à prévoir pour l'hexachlorure de benzène (et pour les dérivés hexasubstitués du cyclohexane en général) deux isomères différents, alors que la formule plane n'en indique qu'un seul.

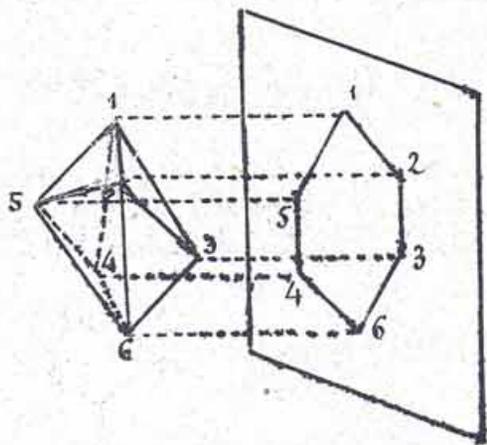
Or on a bien obtenu deux hexachlorures de benzène, $C^6H^6Cl^6$; ils se forment simultanément dans l'action du chlore sur le benzène au soleil. L'un fond à 310° , l'autre à 157° et d'autres propriétés les distinguent nettement. Les figures ci-dessous donnent les formules stéréochimiques qui leur correspondent.

Divers autres exemples plus compliqués ont pu être interprétés de la même façon; notamment celui formé par les acides cyclohexane dicarboniques, (acides hydro phtaliques) $C^6H^6H^4(CO^2H)^2$



pour lesquels on a pu obtenir tous les isomères prévus d'après les notations stéréochimiques.

Parmi les formules dans lesquelles on ne suppose pas les six atomes de carbone situés dans le même plan, il faut citer celle proposée par Thomson, dans laquelle les carbones sont placés aux sommets d'un octaèdre régulier. Si on remarque que les projections des six sommets sur un plan parallèle à une des faces forment un hexagone régulier, on conçoit que l'on arrive encore, de cette façon, à des conclusions analogues à celles que donne le tracé plan.



En fait, on emploie pratiquement, la représentation hexagonale, en ne tenant pas compte des doubles liaisons sauf quand interviennent des phénomènes d'addition. Les déductions qu'on a ainsi obtenues donnent dans un nombre considérable de cas, une concordance complète avec l'expérience et permettent le classement des isomères observés dans la série aromatique.

Carbures benzéniques.

Le benzène ou benzine C^6H^6 , a été découvert par Faraday en 1825, en distillant avec de la chaux, l'acide benzoïque $C^6H^5CO^2H$, retiré du benjoin. On l'a retrouvé, peu après, dans les produits de distillation de la houille et de diverses substances végétales. Le goudron de houille est d'ailleurs la véritable source des produits aromatiques; on y trouve un grand nombre des carbures dont nous

parlerons ci-dessous et de leurs dérivés.

Le benzène est un liquide incolore, très réfringent; il bout à $80^{\circ}5$ et se solidifie à $+4^{\circ}$. Il s'enflamme facilement et brûle avec une flamme fuligineuse.

La synthèse a été effectuée en condensant trois molécules d'acétylène par la seule action de la chaleur.

L'homologue supérieur, en C^7 , est le toluène. On l'a obtenu d'abord en distillant avec de la chaux, l'acide toluïque extrait du baume de tolu.

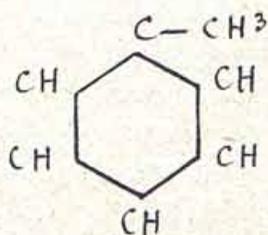


On peut le considérer comme obtenu par la substitution de CH^3 à l'un des H du noyau benzénique, $C^6H^5-CH^3$; il n'a pas d'isomère.

C'est un liquide inflammable qui bout à 110° , et qu'on n'a pu solidifier jusqu'ici. Il est quelquefois employé, de ce fait pour fabriquer des thermomètres pour basses températures.

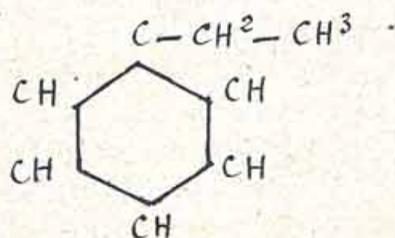
Les homologues en C^8 sont au nombre de quatre, savoir:

Un éthylbenzène, $C^6H^5-C^2H^5$ correspondant à la substitution de C^2H^5 à l'un des H du noyau.



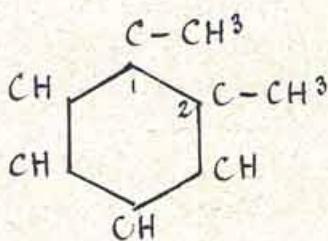
Toluène (C^7)

Méthylbenzène

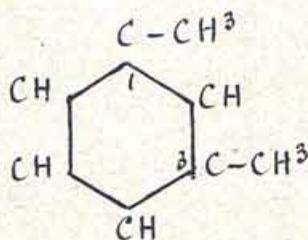


Ethylbenzène (C^8)

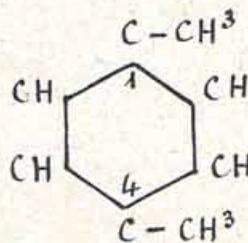
Trois diméthylbenzènes (ou xylènes) correspondant à la substitution de deux radicaux CH^3 à deux des atomes d'H du noyau benzénique, substitution qui peut se faire de trois façons différentes:



Orthoxylyène (C^8)
Orthodiméthylbenzène



Métaxylyène (C^8)
Métadiméthylbenzène



Paraxylyène (C^8)
Paradiméthylbenzène

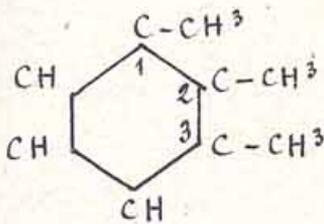
Les trois positions 1.2, 1.3, 1.4 sont désignées par les préfixes ortho, méta, para.

L'orthoxylyène bout à 142° , le métaxylyène à 139° , le paraxylyène à 138° . Ils ont été trouvés d'abord dans le goudron de bois, et se

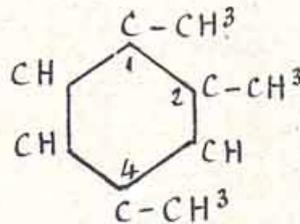
rencontrent aussi dans le goudron de houille. On ne peut les séparer par distillation fractionnée par suite du faible écart de leurs points d'ébullition; mais on s'appuie sur la différence de leurs oxydabilités; le méta-xylène est de beaucoup le moins oxydable.

Pour les homologues en C^9 , nous aurons à considérer les combinaisons suivantes:

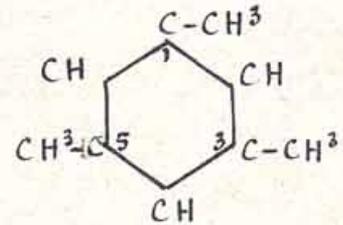
a/ Trois triméthylbenzènes, substitution de trois radicaux CH^3 à trois H du noyau benzénique. On voit facilement que, en appliquant les mêmes règles que pour les dérivés bisubstitués, on trouve trois groupes différents de combinaisons de trois atomes de carbone, dont trois dérivés trisubstitués et trois seulement quand il n'y a qu'un seul groupe substituant.



Triméthylbenzène 1.2.3
(Hemi méllithène)
dérivé voisin

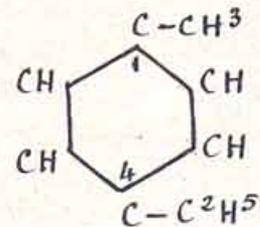
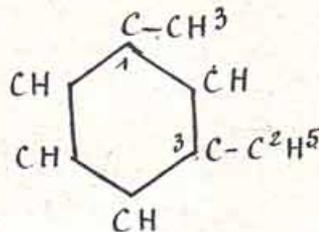
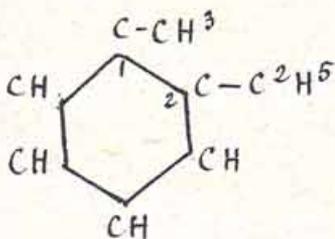


Triméthylbenzène 1.2.4
(Pseudocumène)
dérivé asymétrique

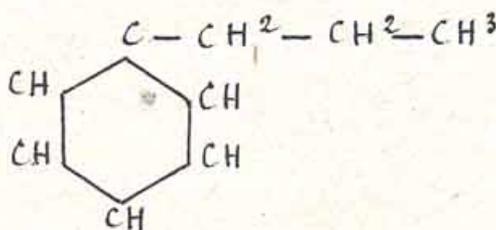


Triméthylbenzène 1.3.5
(Mesitylène)
dérivé symétrique

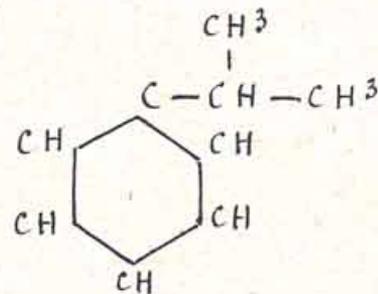
b/ Trois méthyléthylbenzènes. Substitution des deux radicaux CH^3 et C^2H^5 à deux des atomes d'H du noyau. Soit trois dérivés bisubstitués.



c/ Deux propylbenzènes. Substitution du radical propyle à l'un des atomes d'H du noyau. Par rapport au noyau, il ne peut y avoir qu'un mode de substitution; mais le radical propyle peut s'y fixer soit par un carbone primaire, soit par un carbone secondaire. On a donc deux isomères distincts:



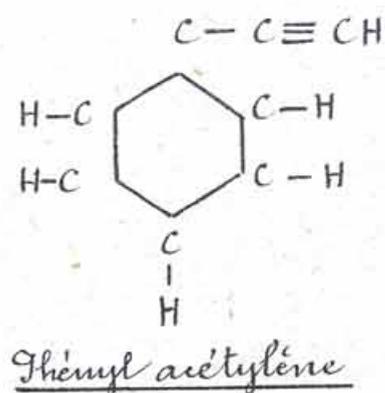
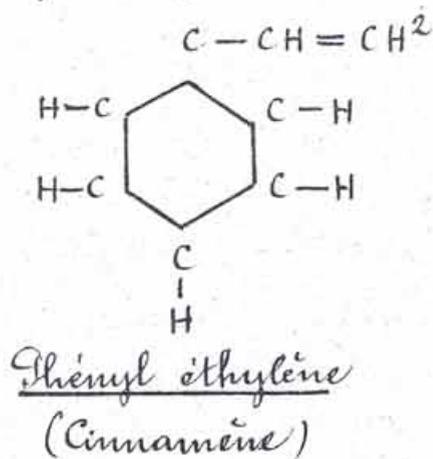
Propylbenzène



Isopropylbenzène

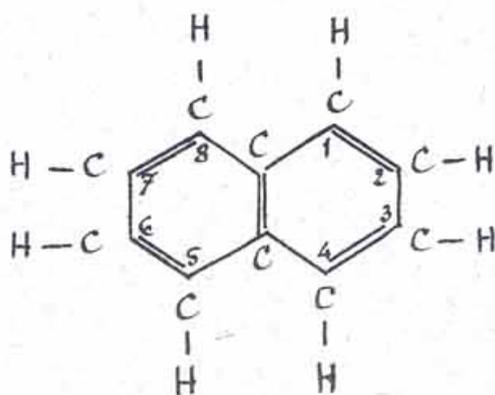
On a donc 8 isomères en C_9 dans la série benzénique; pour l'homologue supérieur $C^{10}H^{14}$, on trouverait 19 isomères, et ainsi de suite. Ceci s'applique aux corps obtenus par substitution de CH^3 ou des radicaux des carbures saturés à l'H du noyau; les chaines latérales sont donc saturées et la formule générale est C^9H^{2n-6} .

On peut évidemment remplacer les atomes d'H du noyau par des chaines carbonées non saturées et obtenir des séries parallèles à la série benzénique et dont le nombre est naturellement considérable. Parmi les corps à chaîne latérale non saturée, on se contentera de citer comme exemple le phényl éthylène ou cinnamène $C^6H^5-CH=CH^2$, qui se trouve dans le goudron de houille, et le phényl acétylène $C^6H^5-C\equiv CH$.



Indépendamment de ces combinaisons entre les différents sommets du noyau benzénique et les différents carbures de la série acyclique, il faut encore considérer les combinaisons possibles entre plusieurs noyaux. Les cas sont multiples. Dans les corps en C^{10} on en trouve un exemple particulièrement important; c'est celui du naphthalène qui sert de point de départ à une nouvelle série de carbures.

Série du naphthalène. - Le naphthalène (naphthaline) correspond à la composition $C^{10}H^8$. On le représente par une formule de constitution comprenant deux noyaux benzéniques accolés suivant un côté, sur l'établissement de laquelle on reviendra plus tard.



Le naphthalène est un corps blanc cristallisé en paillettes, qui fond à 80° et distille à 218° . On le retire des huiles lourdes du goudron de houille. Il est facilement entraîné à l'état de vapeur et se condense dans les conduites de gaz d'éclairage qu'il obstrue. Il brûle avec abondante formation de noir de fumée.

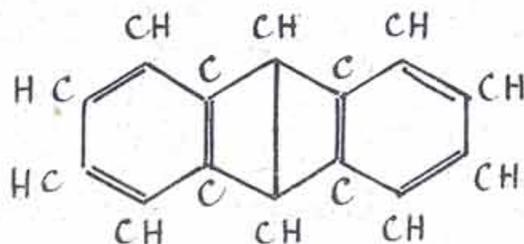
On numérote seulement dans sa formule schématique les 8 sommets auxquels est attaché un atome d'hydrogène, et on considère, les sommets 1.4.5.8 d'une part, 2.3.6.7 d'autre part comme jouant le même rôle. On doit donc prévoir deux dérivés monosubstitués dans le naphthalène et c'est bien ce que l'on constate. (1).

Les homologues supérieurs de naphthalène ($C^n H^{2n-2}$) correspondent au remplacement de H par CH^3 , ou par des radicaux plus riches en carbone. Comme dans la série benzénique et naturellement avec plus de complications, on peut avoir des isomères correspondant au remplacement par un même radical des atomes d'hydrogène attachés aux divers sommets et des isomères correspondant au remplacement de H par divers radicaux. (Isomérisie de position et isomérisie de chaînes latérales).

Il y a deux monométhyl-naphthalènes et deux diméthyl-naphthalènes.

Série de l'anthracène et du phénanthrène.

Le nombre des noyaux accolés n'est naturellement pas limité à deux; un exemple très important de carbure d'hydrogène auquel on attribue une formule de constitution comprenant trois noyaux accolés est donné par l'anthracène, $C^{14} H^{10}$, carbure solide, fondant à 200° et bouillant à 350° , que l'on trouve dans le goudron.

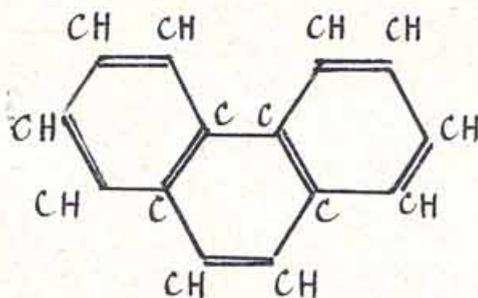


Anthracène

La formule ci-dessus permet de représenter d'une façon satisfaisante les principales réactions et les isomérisies des dérivés anthracéniques.

(1) Dans le cas du naphthalène, les liaisons doubles n'introduisent pas de dissymétrie. Il n'y a donc pas de raison de chercher à remplacer cette notation par la formule centrée, d'autant plus que les produits d'addition se forment plus facilement sur le naphthalène que sur le benzène.

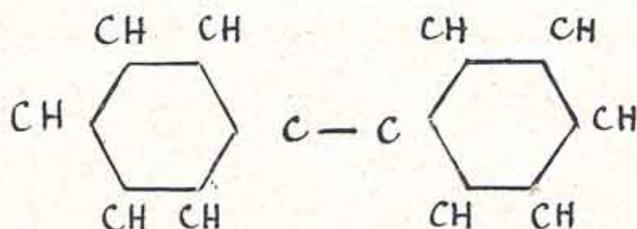
Un autre carbure isomère de l'anthracène, le phénanthrène (qui fond à 96° seulement) peut être représenté par une disposition différente des trois noyaux.



Phénanthrène

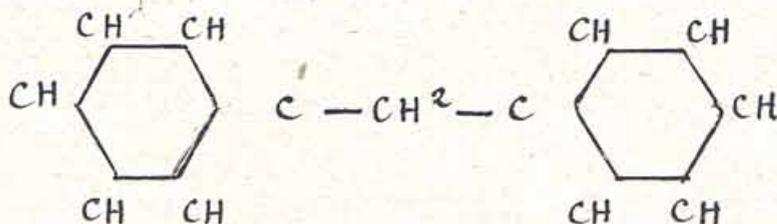
Carbures divers à noyaux multiples. — Le nombre des noyaux réunis dans une formule de constitution et leur mode de liaison peut évidemment présenter de très nombreuses variantes, la représentation des corps réellement préparés en a utilisé un grand nombre. On citera seulement encore quelques exemples de carbures comprenant plusieurs noyaux soudés moins directement que dans les précédents; ces corps jouent un rôle considérable dans l'industrie des matières colorantes:

Le diphényle $C^{12}H^{10}$ est représenté par le schéma

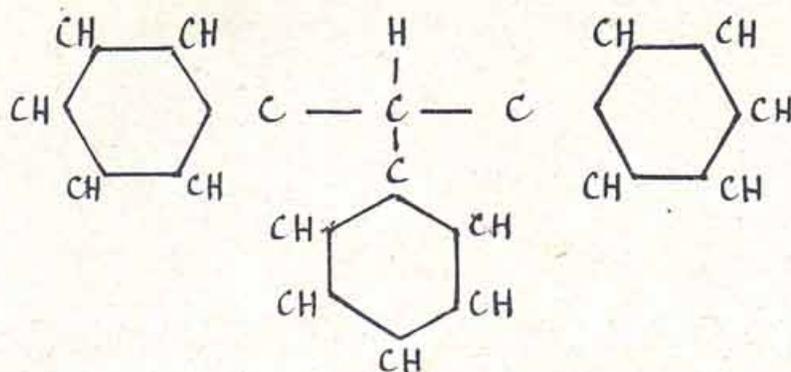


Les deux noyaux benzéniques étant réunis par échange d'une valence entre deux atomes de carbone.

Dans le diphénylméthane, les deux noyaux peuvent être considérés comme substitués à deux atomes d'H du méthane CH^4 , $(C^6H^5)^2 - CH^2$ ou $C^{18}H^{12}$



De même le triphénylméthane correspondrait à la substitution de trois fois C^6H^5 à H dans le méthane $(C^6H^5)^3 = CH$ ou $C^{19}H^{16}$.



On comprend facilement la formation des homologues et dérivés de ces corps et des nombreux composés analogues qui peuvent se formuler.

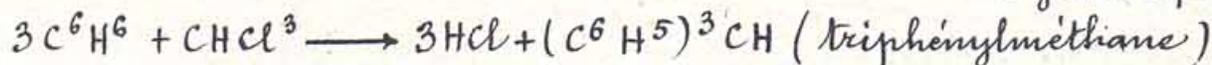
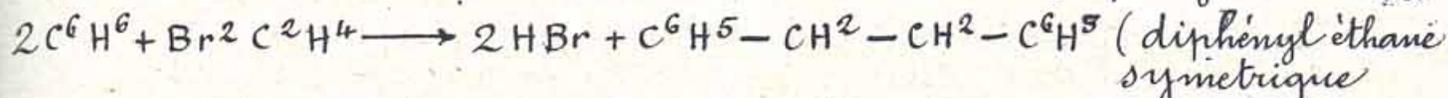
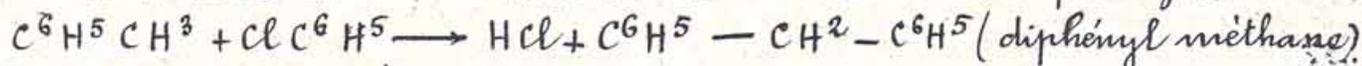
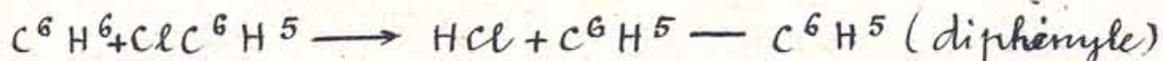
Ceux qui ne se rencontrent pas dans les produits industriels peuvent être obtenus au moyen de la réaction de Wurtz, signalée à propos des carbures acycliques, et qui a été étendue aux carbures cycliques par Fittig et Tollens.



Dans les cas des carbures cycliques, une réaction analogue, très générale, et donnant des rendements excellents dans bien des cas, a été indiquée par Friedel et Crafts; elle se produit entre l'hydrogène d'un carbure et l'halogène d'un dérivé halogéné quand on chauffe ces corps en présence de chlorure d'aluminium anhydre, (ou de bromure) qui se retrouve après la réaction.



on aura de même



etc....

La découverte de la réaction de Friedel et Crafts (1877) a donné un développement extraordinaire à l'étude des composés cycliques.