

15^{me} Leçon

2^{me} Partie

Principales techniques de la Chimie organique

Analyse immédiate. - On a déjà indiqué que les opérations analytiques, en chimie organique, peuvent être subdivisées en analyse immédiate, analyse élémentaire et analyse fonctionnelle, ou recherche de la formule de constitution.

L'analyse immédiate a pour but de séparer les différentes espèces chimiques (ou principes immédiats) qui sont mélangées dans un produit naturel ou artificiel. On voit de suite que cette définition n'est pas exempte d'ambiguïté.

Si on laisse de côté les mélanges hétérogènes, dans lesquels les différentes parties juxtaposées doivent pouvoir être séparées, au besoin, par des moyens purement mécaniques, il est généralement difficile, sinon impossible de déterminer quels sont les corps définis qui existent comme tels dans un mélange homogène.

On peut dire que l'analyse immédiate devra déterminer quels sont les corps que l'on peut extraire, à l'état de pureté, d'un système donné, et qui mélangés à nouveau dans les mêmes proportions, reproduiront ce système.

On cherche cependant en général à éviter toute modification du système. Pour cela on ne fait intervenir que des réactions chimiques aussi simples que possible, à n'employer que des réactifs susceptibles d'agir sur un seul des corps du mélange. Tel est le cas des liquides contenant certains acides qui pourront être précipités à l'état de sels insolubles au contact de la chaux ou d'autres oxydes, ou enlevés par lavage au moyen d'une solution alcaline.

Toutes les fois que cela sera possible, on évitera même toute action chimique, et on essaiera de faire les séparations en n'utilisant que des opérations mécaniques ou des transformations physiques.

On en citera quelques exemples :

La séparation de deux solides distincts mélangés à l'état d'éléments très petits est parfois possible par triaige (Séparation à la main, des isomères optiques dans le tartrate double de sodium et d'ammonium par Pasteur. Triage magnétique des minerais, etc.).

Le plus souvent on utilise la différence de densité soit statiquement en mettant le mélange dans un liquide inactif de densité intermédiaire entre celle des deux composants, soit dynamiquement par lévigation, en entraînant les parties les plus légères par un courant de liquide, ou en séparant les dépôts qui se font successivement après suspension dans un liquide.

On fait aussi intervenir la tendance plus ou moins grande à se mélanger avec certains liquides dans les procédés dits de flottation ; par exemple, en brassant du charbon avec de l'huile ou de l'eau on constate que la presque totalité du charbon s'incorpore à l'huile et vient flotter à la surface tandis que les parcelles minérales qui constituent les cendres tombent au fond de l'eau.

La séparation d'un solide avec un liquide s'effectue par décantation, filtration, essorage, centrifugation, etc. ; celle d'un solide et d'un gaz, ou d'un liquide et d'un gaz par extraction au moyen de pompes à vide.

La séparation de deux liquides non miscibles s'effectue par décantation.

Lorsque ces procédés sont insuffisants, on a recours à des procédés qu'on peut appeler physiques parce qu'ils comportent généralement des changements d'état.

Un corps fusible mélangé à un corps non fusible pourra être séparé par chauffage à une température supérieure à son point de fusion puis décantation ou filtration. Cela suppose que le premier corps, lorsqu'il passe à l'état liquide, ne devient pas susceptible de dissoudre le second.

De même un dissolvant convenable permettra de séparer un corps soluble d'un corps insoluble. La distillation ou la sublimation permettront de séparer un corps volatil d'un corps non volatil.

Mais l'insolubilité, la non volatilité ne sont que très rarement assez marquées pour conduire à des séparations qu'on puisse considérer comme complètes ; le plus souvent en pratique, les changements d'état conduiront à des mélanges homogènes et l'on retombera dans le cas le plus général qui n'est résoluble que par les méthodes de fractionnement.

Le fractionnement peut être pratiqué soit sur le seul mélange qu'il s'agit de séparer en ses constituants, soit en faisant intervenir un corps étranger ou un réactif.

C'est ainsi qu'on peut opérer par solidification fractionnée ou par distillation fractionnée d'un mélange liquide ; et qu'on peut aussi effectuer la dissolution fractionnée dans un solvant convenable, d'un mélange

solide ou même liquide (partage entre deux solvants) la précipitation fractionnée d'un mélange liquide au moyen d'un réactif, etc.

Théorie du fractionnement. - Les opérations de fractionnement par dissolution, fusion ou solidification, vaporisation ou condensation, qui sont les plus fréquemment employées, donnent des résultats qui peuvent être prévus d'après l'examen des diagrammes d'équilibre correspondant à ces transformations, dont on a donné de nombreux exemples dans le cours de 1^{re} année.

Considérons par exemple, le cas de la séparation, par solidification, d'un mélange liquide homogène; si les deux corps ne formaient pas de solutions solides, on pourrait par solidification progressive séparer directement à l'état pur, par décantation, filtration, essorage, centrifugation, celui des deux corps qui est en excès par rapport au mélange eutectique; ce dernier qui se comporte comme un corps unique au point de vue de la solidification, ne peut être séparé en ses constituants par ce procédé. Donc dans ce cas séparation facile mais limitée.

Dans le cas le plus fréquent où les nombreux corps forment des solutions solides, il faut procéder à un véritable fractionnement.

Considérons le cas le plus simple où les deux corps miscibles en toutes proportions à l'état liquide donnent également des solutions solides en toutes proportions, le liquidus ne présentant ni maximum, ni minimum.

Un mélange M , de deux corps α et β , maintenu à une température t_1 intermédiaire entre les températures t_2 et t'_2 où l'ordonnée du point M rencontre le liquidus et le solidus formera une partie solide de composition A_1 , plus riche en α et une partie liquide, de composition B_1 , plus riche en β .

On pourra séparer l'une de l'autre les deux portions A_1 et B_1 et les soumettre séparément à une deuxième opération.

Si cette opération est effectuée sur A_1 à la température t_2 , elle divisera cette fraction en deux autres, l'une solide A_2 plus riche en α que A_1 , l'autre liquide ayant la composition M et qui pourra être traitée de nouveau comme le mélange primitif, de même, B_1 , maintenu à t'_2 se séparera en un liquide B_2 , plus riche en β et un solide de composition M qui sera traité de nouveau. Et ainsi de suite.

En répétant ces opérations, on arrivera à des fractions A_n et B_n qui pourraient être considérées comme pratiquement pures si n a été assez grand; on arrêtera alors le traitement sur ces fractions, et en le continuant sur les fractions intermédiaires, on les amènera graduellement au même degré de pureté.

Le graphique de la figure 39, permet de se rendre compte des particularités de ce traitement.

Quand le liquidus présente un maximum (ou un minimum) le fractionnement se produit entre ce maximum (ou minimum) et le

corps pur qui est en excès dans le mélange; ce corps peut donc seul être séparé en partie du mélange initial; on retombe sur le cas du diagramme à point d'eutectique; la séparation est limitée à une partie de l'un des corps; de plus elle ne peut être obtenue que par une série de fractionnements et avec un certain degré de pureté.

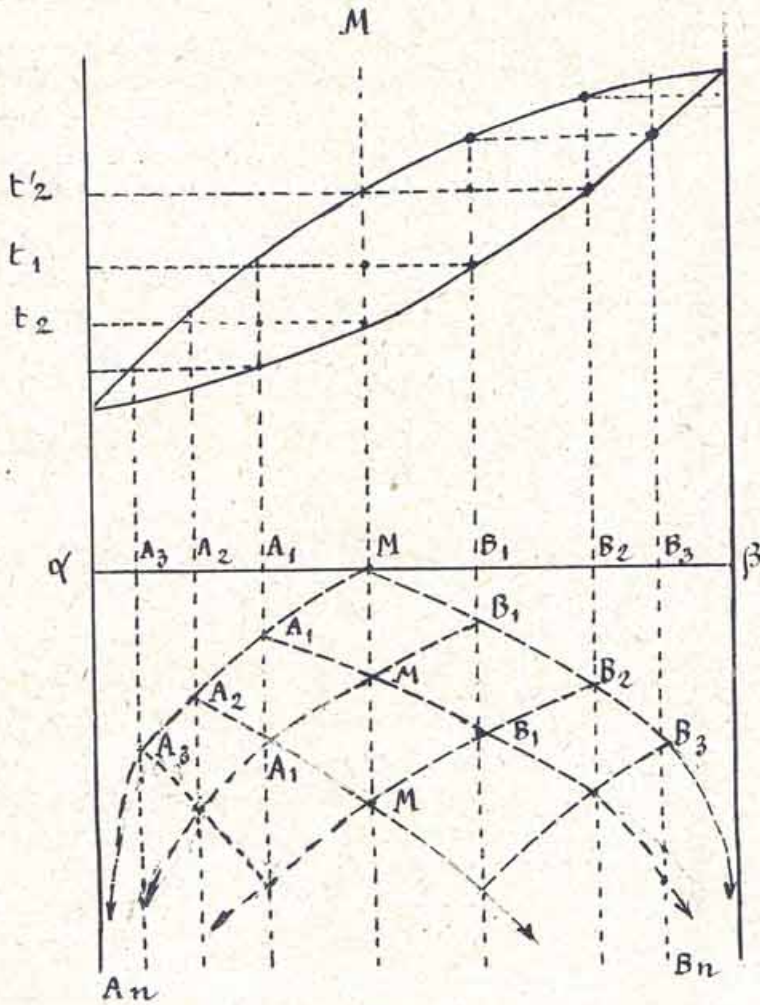


Fig 39

1^{er} Fractionnement

2^e d^e

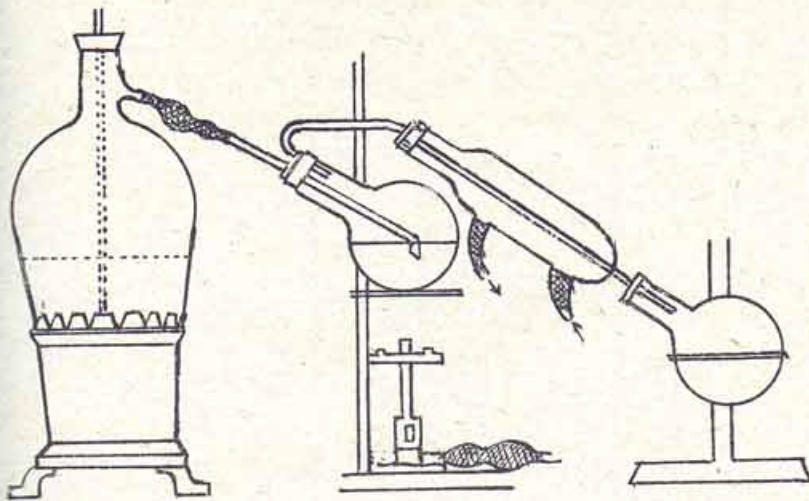
3^e d^e

n^o Fractionnement

On voit facilement comment les diagrammes de fusibilité des mélanges de plus de deux corps permettent de résoudre de la même façon les problèmes de séparation des principes immédiats.

Ces problèmes se retrouveront identiques pour les autres changements d'états physiques, qui sont représentés par les diagrammes analogues, notamment pour la vaporisation, qui est le moyen le plus fréquemment employé pour la séparation des composés organiques, sous forme de distillation fractionnée et qui peut être pratiquée soit à la pression ordinaire, soit pour éviter les décompositions par élévation trop forte de température, dans le vide, ou, ce qui donne un résultat analogue dans une atmosphère de vapeur d'eau.

Dans le cas de la distillation, on pourrait opérer comme on



Distillation par entraînement à la vapeur

Fig. 40

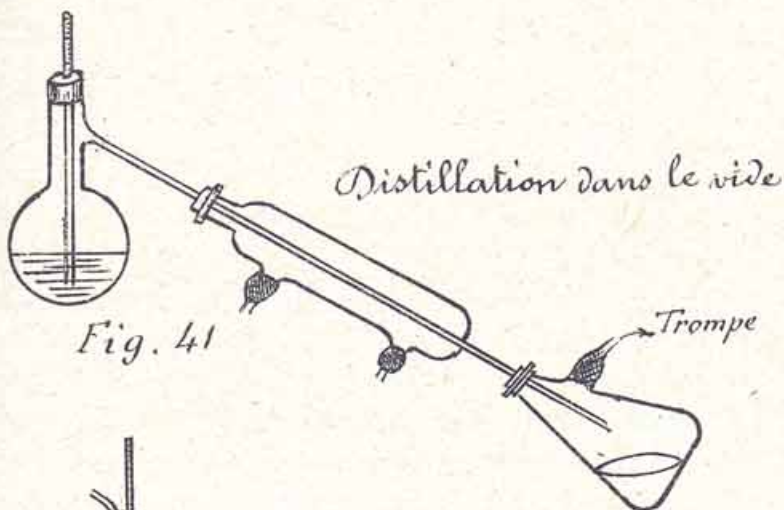


Fig. 41

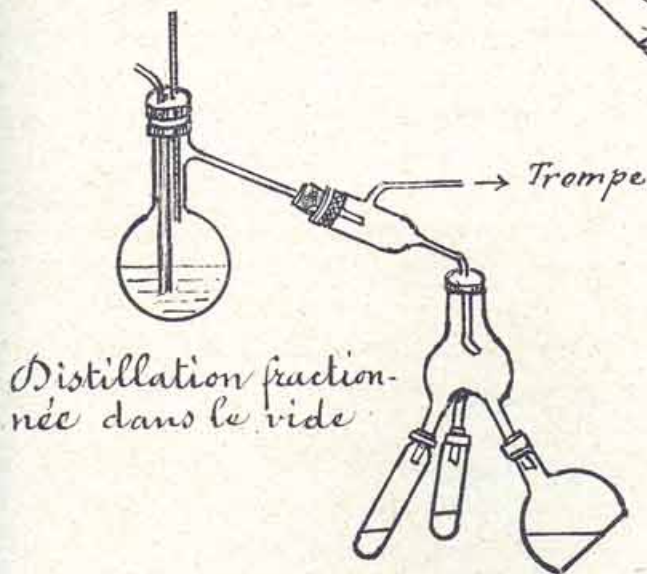
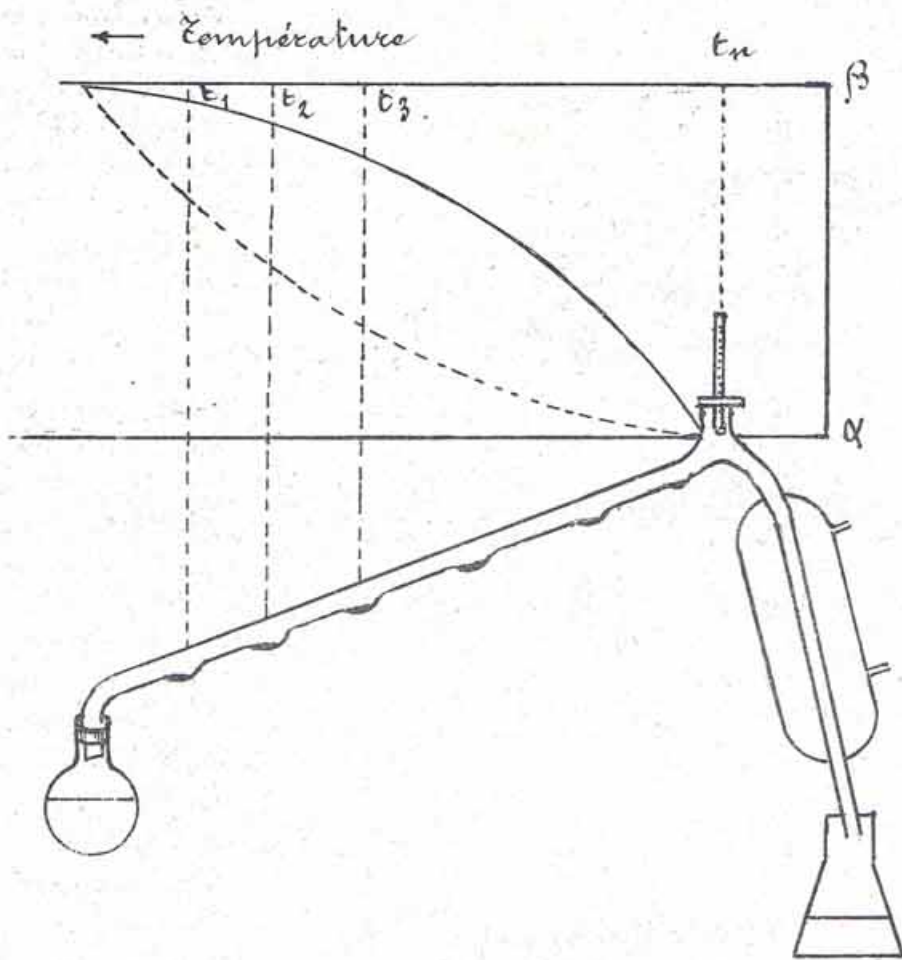


Fig. 42

l'a indiqué pour la solidification, en séparant d'abord le mélange en deux parties qui à une température et une pression données sont l'une gazeuse l'autre liquide; mais en pratique, on opère d'une façon différente pour des raisons de commodité.

On distille tout le mélange dans un même appareil en suivant la température indiquée par un thermomètre placé dans la vapeur qui pénètre dans le réfrigérant et on sépare dans les récipients, les produits condensés correspondant à différents intervalles de température. On recommence ensuite le fractionnement successivement sur les différentes portions primitivement séparées en diminuant l'amplitude des intervalles de température qui servent à déterminer les fractions. On peut ainsi faire ces distillations successives dans le même appareil, ce qui est beaucoup plus commode en pratique. En suivant les opérations effectuées sur le diagramme de vaporisation, on voit facilement qu'elles correspondent au même principe que celles indiquées précédemment.

Le fractionnement peut donc se faire au moyen de l'appareil à distillation du type le plus simple; un ballon à tubulure relié à un



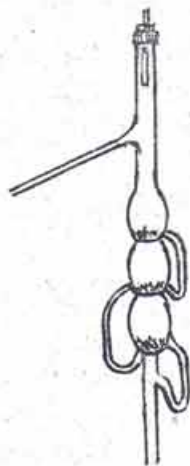
réfrigérant. Divers dispositifs permettent de séparer les parties distillées à diverses températures, même quand on opère dans le vide.

Mais on obtient des résultats beaucoup plus rapides et plus précis au moyen des appareils dits colonnes de distillation qui permettent même, quand elles sont suffisamment développées, de réaliser en une seule opération la séparation complète de deux liquides inégalement volatils. (quand le diagramme de vaporisation le permet, bien entendu).

On peut imaginer une série de récipients montés à la suite les uns des autres, reliés par un tube et maintenus aux températures t_1, t_2, t_3 etc..

Dans chacun de ces récipients se condensera le liquide dont le point d'ébullition est t_1, t_2, t_3 sous la pression atmosphérique; dans le tube de communication, la composition de la vapeur changera pour réaliser l'équilibre avec les liquides des différents récipients, et s'il y en a n , la vapeur prendra finalement à l'extrémité de la colonne, la composition correspondante à la température t_n , considérée comme pratiquement pure.

Les colonnes de distillation sont constituées industriellement par la superposition de plateaux disposés de façon à retenir une certaine quantité de liquide et à le faire traverser par la vapeur. Dans les laboratoires on emploie des appareils en verre, formés de boules à reflux, (Tubes Le Bel et Henninger) ou simplement de tubes verticaux dans lesquels on empile des billes de verre,



ou des anneaux cylindriques (anneaux Raschig, etc.) ou bien l'on crée par soufflage des aspérités de formes diverses (tubes Vigreux, etc.). La température décroissante du bas en haut de la colonne est maintenue par la condensation de la vapeur; le récipient du liquide initial est donc seul chauffé. On conçoit qu'on puisse arriver ainsi à un fonctionnement continu.

L'un des cas les plus importants au point de vue industriel est celui qui est relatif à la séparation de l'alcool éthylique, (éthanol) de l'eau.

Analyse élémentaire qualitative des composés organiques. - Le carbone est caractérisé très simplement, en général dans une substance chauffée sur une lame de platine par dégagement de gaz combustibles et séparation de carbone.

L'hydrogène est décelé par formation d'eau en chauffant le corps en examen, mélangé d'oxyde de cuivre, dans un simple tube à essai. Si on fait passer les gaz dégagés dans l'eau de chaux, on peut de la même manière, reconnaître la présence du carbone.

L'azote est recherché en fondant le corps avec une petite quantité de potassium dans un très petit tube à essai. Si la substance est azotée, il se forme du cyanure de potassium facile à reconnaître par action des sels de fer.

Les halogènes peuvent aussi être combinés au potassium ou au sodium par simple fusion avec un peu de métal.

On obtient également une indication par coloration (bleu vert) de la flamme de Bunsen dans laquelle on chauffe de l'oxyde de cuivre imprégné de la substance à examiner.

Le soufre passe à l'état de sulfure de sodium dans la fusion avec le métal alcalin.

Les métaux, s'il y en a, restent dans les cendres lorsqu'on brûle la substance organique et sont recherchés par les procédés de l'analyse minérale.

Analyse élémentaire quantitative. - Cette opération joue un rôle considérable dans les recherches de chimie organique; c'est elle qui permet de définir les corps purs séparés

par les procédés de l'analyse immédiate. Elle comporte une série d'opérations relatives aux différents éléments. Le carbone et l'hydrogène sont toujours dosés par combustion dans l'oxygène et pesés (ou quelquefois mesurés volumétriquement) de CO_2 et de H_2O formés.

L'azote est dégagé à l'état gazeux et mesuré volumétriquement. Le chlore, le brome et l'iode sont pesés à l'état de sels d'argent; le soufre à l'état de sulfate de baryum. L'oxygène ne peut généralement pas être dosé directement; on le détermine par différence. C'est une raison de plus pour rechercher une grande précision dans le dosage des autres éléments.

Les procédés habituellement employés sont les suivants:

Dosage de H et C par combustion. On opère dans un tube en verre peu fusible, chauffé par une rampe à gaz permettant de régler facilement la température des différentes parties, dans lequel on fait passer un courant d'oxygène soigneusement purifié sur le corps à analyser mélangé généralement d'oxyde de cuivre ou entouré d'oxyde de cuivre lequel passent les vapeurs. L'eau et l'anhydride carbonique sont absorbés dans des tubes pesés avant et après l'opération.

Montage du tube

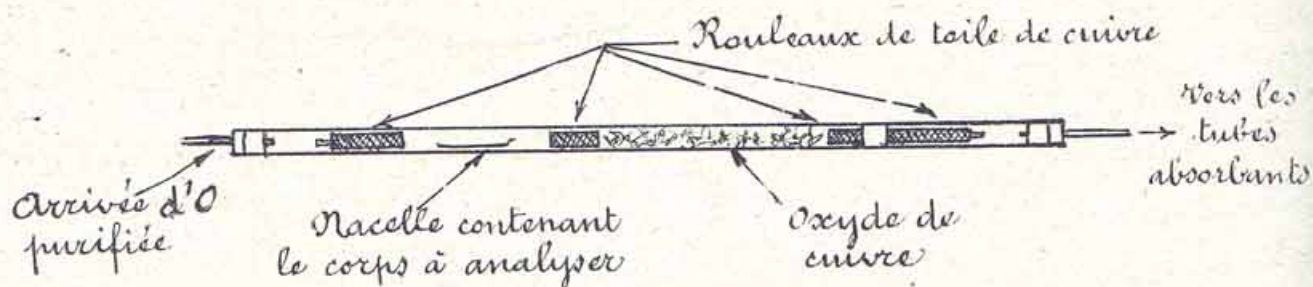
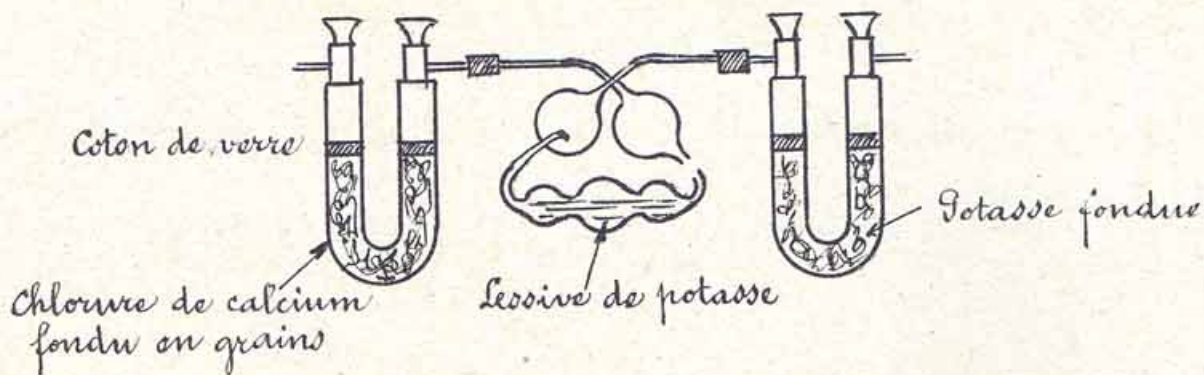


Fig. 44



Les précautions à prendre sont du même ordre que celles qui ont été indiquées à propos de la détermination de la composition de l'eau et de l'anhydride carbonique (Cours de Spéciales).

Pour le chauffage, on doit, bien entendu tenir compte de la volatilité du corps analysé.

Si la substance ne contient que de l'hydrogène, du carbone et de l'oxygène, on peut maintenir tout le cuivre à l'état oxydé.

Avec les substances azotées, le dernier rouleau de toile de cuivre doit être préalablement amené à l'état métallique (par réduction s'il a été oxydé) et chauffé de façon à éviter qu'il se réoxyde au contact de l'oxygène.

Enfin avec les corps sulfurés ou halogénés on remplace une partie de l'oxyde de cuivre en grains par du chromate de plomb.

Dosage de l'azote. - (Méthode de Dumas). On opère dans un tube à combustion tout à fait analogue au précédent, mais sans y faire passer d'oxygène; pour balayer les gaz on emploie un courant de CO_2 obtenu par décomposition du bicarbonate de sodium.

Le corps à analyser est mélangé d'oxyde de cuivre (avec quelquefois un peu de chromate de plomb si la combustion est difficile), et placé généralement dans une nacelle en cuivre. Les gaz dégagés traversent une solution de potasse et sont rassemblés dans un tube gradué.

Il faut vérifier que le gaz dégagé ne contient pas de bioxyde d'azote, ce qui se produit quand la décomposition est poussée trop rapidement.

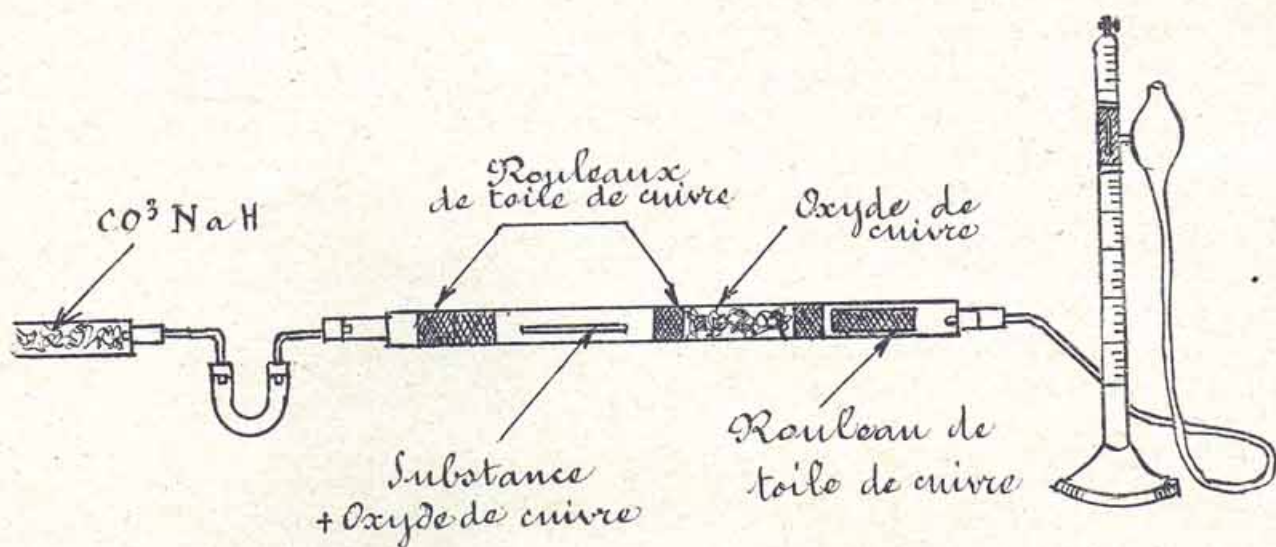


Fig. 45

Dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque.

(Méthode de Kjeldahl) La substance à analyser est détruite par l'acide sulfurique fumant en présence d'un peu de mercure; on ajoute souvent aussi un peu d'anhydride phosphorique et un peu de permanganate de potassium. Lorsque le liquide produit pour cette attaque est devenu incolore et limpide on le transvase dans un ballon, on le neutralise par un excès de potasse, on y ajoute un peu d'un corps réducteur (sulfure de potassium ou poudre de zinc) et on distille.

L'azote contenu dans la substance à analyser a été transformé en sulfate d'ammonium; ce sel est décomposé par l'alcali et l'ammoniaque distille. On dose l'ammoniaque volumétriquement dans le distillat (cette méthode est plus rapide et plus commode, mais moins générale et moins sûre que celle de Dumas).

Dosage des halogènes. - Les substances organiques contenant des halogènes doivent être préalablement décomposées. C'est ce qu'on fait dans la méthode de Carius en les chauffant en tube scellé avec de l'acide azotique fumant, additionné d'azotate d'argent. Dans ces conditions, il se forme un halogénure d'argent dont on détermine le poids.

Cette opération est délicate, car il faut introduire dans le tube la substance à décomposer contenue dans un petit tube de façon à éviter tout contact avec l'acide avant fermeture. L'ouverture du tube après chauffage est même dangereuse car il se produit fréquemment des explosions. Aussi emploie-t-on souvent la méthode de Liebig, dans laquelle la substance est décomposée par la chaux.

On opère dans un tube analogue à ceux qui sont employés pour le dosage de l'azote contenant le mélange de la substance avec la chaux puis une colonne de chaux vive. Après chauffage, on dissout le contenu du tube dans l'eau, on ajoute de l'acide nitrique et on précipite par un sel d'argent.

Enfin, dans la méthode de Baubigny et Chavanne, on traite la substance organique par une solution d'acide chromique dans l'acide sulfurique concentré; dans ces conditions le brome et le chlore se dégagent à l'état gazeux, et peuvent être recueillis dans une solution alcaline (additionnée de sulfite de sodium); l'iode reste dans le ballon à l'état d'acide iodique qui peut être ensuite ramené à l'état d'iodure par un réducteur tel que le sulfite de sodium. On a donc une séparation partielle des halogènes quand il y en a plusieurs simultanément.

Dosage du soufre. - Le soufre contenu dans les substances organiques est ramené à l'état d'acide sulfurique puis pesé en sulfate de baryum.

L'oxydation peut être obtenue par la méthode de Carius

(acide azotique fumant en tube scellé); les dangers d'explosion sont très grands. On peut souvent aussi oxyder par fusion au creuset de platine avec un mélange d'azotate et de carbonate de potassium.

Les méthodes anciennement établies pour l'analyse élémentaire des substances organiques ont été peu modifiées malgré les progrès de la technique. On peut signaler cependant une tendance récente à opérer sur de très petites quantités de substance, en utilisant des appareils réduits et des balances extrêmement sensibles (donnant le $\frac{1}{10.000}$ de milligramme). C'est ce qu'on appelle parfois les méthodes de microanalyse. On arrive ainsi à opérer beaucoup plus rapidement, et souvent même à assurer plus complètement la décomposition totale d'une substance; mais les pesées très précises nécessitent de grandes précautions.

Le chauffage par l'électricité ne s'est pas généralisé jusqu'ici, autant qu'on pouvait le penser dans les opérations d'analyse élémentaire. Cependant on a établi des appareils intéressants, basés sur l'emploi de l'électricité, notamment celui de M. M. Breteau et Leroux. (figure 46).

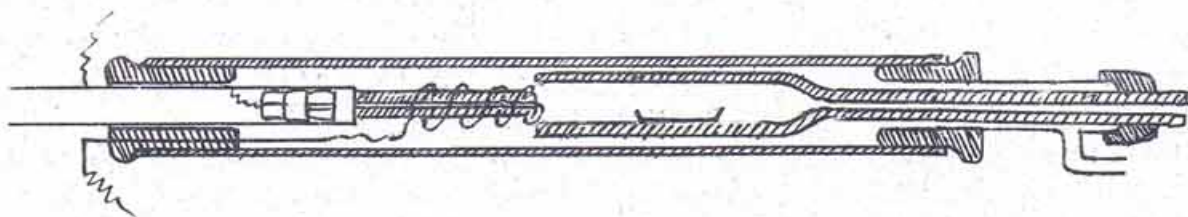


Fig. 46

Enfin la bombe employée pour les déterminations des chaleurs de combustion, a été proposée comme appareil d'analyse. On l'emploie couramment dans l'industrie pour le dosage dans les charbons naturels, du carbone et même de l'hydrogène en faisant passer à travers des tubes absorbants, les gaz contenus dans la bombe après qu'on y a provoqué la combustion dans l'oxygène comprimé. Ce procédé est évidemment applicable à l'analyse élémentaire des composés organiques définis.

La combustion est complète si la pression de l'oxygène est suffisante. Si l'on opère la combustion en présence d'une petite quantité d'eau, on peut après l'explosion retrouver dans ce liquide le soufre à l'état d'acide sulfurique, l'azote en acide nitrique et les halogènes. On peut donc obtenir ainsi une analyse complète. Il faut appliquer une correction pour tenir compte des produits de la combustion du fil de fer employé pour l'allumage. Une expérience préliminaire portant sur une longueur importante de ce fil permet de déterminer cette correction.

16^{me} Leçon

Analyse fonctionnelle. - Connaissant la formule brute d'un composé, on a à rechercher sa formule de constitution. C'est là le problème le plus important et le plus difficile de la chimie organique; il ne comporte pas de solution générale. La formule de constitution devant résumer toutes les réactions d'un corps donné, il faudra étudier ces réactions, essayer divers schémas susceptibles de les représenter, et vérifier ces déductions par des opérations inverses, c'est à dire par synthèse. Pour les composés complexes, ce n'est souvent qu'après de longues années de recherches et de discussions qu'on arrive à une formule définitive, malgré le développement extraordinaire des recherches de chimie organique depuis un certain nombre d'années, on ne connaît pas encore les formules de constitution de tous les corps naturels.

On indiquera seulement quelques procédés s'appliquant aux cas les moins compliqués et notamment ceux qui permettent de caractériser les corps ne présentant que des fonctions simples.

1°. L'analyse élémentaire permet, tout d'abord, de séparer les corps organiques en groupes suivant qu'ils contiennent:

- a/ du carbone et de l'hydrogène
- b/ du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène
- c/ du carbone, de l'hydrogène et de l'azote
- d/ du carbone, de l'hydrogène de l'oxygène et de l'azote.

2°. Les différentes fonctions présentent un certain nombre de réactions caractéristiques que l'on peut essayer successivement.

3°. Connaissant les résultats de l'analyse élémentaire, de la détermination du poids moléculaire et des réactions fonctionnelles, on peut tracer les différentes formules de constitution compatibles avec ces données et avec les règles de la valence. On choisira entre ces formules au moyen de réactions diverses rattachant le corps considéré à des corps voisins de fonctions

de fonctions différentes, et surtout en cherchant à réaliser la formation synthétique de ce corps.

a/ Corps formés de carbone et d'hydrogène seulement. - La formule brute indique déjà si le carbure est saturé ou non. On vérifie cette déduction par hydrogénation ou par halogénéation.

L'hydrogénation par l'acide iodhydrique concentré (en tube scellé, réaction de Berthelot) ou par l'hydrogène en présence du nickel réduit (réaction de Sabatier et Senderens) ramène les carbures à l'état de carbures saturés ayant le même nombre d'atomes de carbone. Les phénomènes d'addition ou de substitution, complètent ces indications.

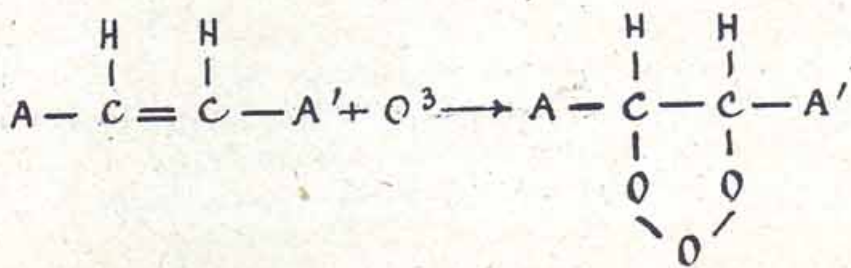
On distinguera d'abord les carbures de la série grasse et ceux de la série aromatique.

Ces derniers donnent des réactions de substitution avant d'être arrivés à la formule de saturation $C^n H^{2n}$. Traités par l'acide azotique, ils donnent facilement des dérivés nitrés et par l'acide sulfurique, des dérivés sulfonés. Les mélanges oxydants n'attaquent pas le noyau aromatique, mais détruisent les chaînes latérales et produisent des acides contenant autant de groupes CO^2H directement rattachés au noyau qu'il y a de chaînes latérales; le nombre de ces dernières, ainsi que leurs points d'attache se trouve ainsi fixé par l'identification des acides obtenus.

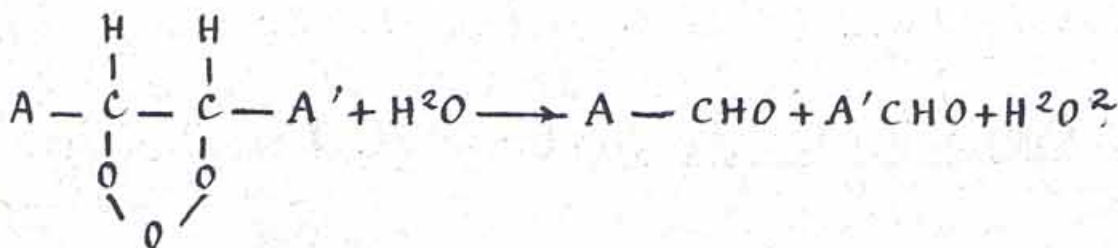
Dans la série grasse, les carbures éthyléniques $C^n H^{2n}$ donneront, si la liaison double est à l'extrémité de la chaîne, des alcools par fixation de H^2O (en présence de SO^4H^2).

Les halogènes se fixent par addition sur les carbures éthyléniques pour donner des dérivés dihalogénés. On emploie souvent comme réactif l'eau de brome qui se décolore au contact des éthyléniques. Les dérivés dibromés d'addition sont généralement solides et leurs points de fusion peuvent servir à identifier les carbures.

Si la liaison double est dans la chaîne, on pourra fixer sa position par l'action des oxydants et spécialement de l'ozone qui se fixe en ce point en donnant un ozonide.



l'ozonide se détruit au contact de l'eau en donnant, par rupture de la molécule, un point où se trouvait la liaison double, deux molécules aldéhydiques et de l'eau oxygénée.



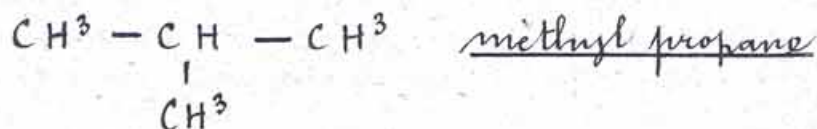
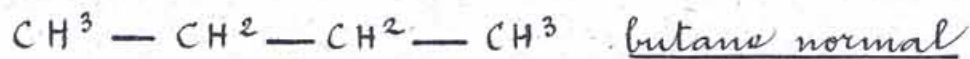
et l'examen des deux molécules formées fixe la nature de A et A' et par suite la position de la liaison éthylénique.

Les carbures acétyléniques $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}$ donnent, quand la liaison triple est à l'extrémité de la chaîne (carbures acétyléniques vrais) des combinaisons avec les sels métalliques (Ex. acétylure de cuivre - solide rouge). La position de la liaison triple dans les carbures acétyléniques bisubstitués se détermine comme pour les carbures éthyléniques par l'action des oxydants qui scindent la molécule en ce point. (Il faut tenir compte de la facile migration de la liaison triple).

Pour déterminer, d'autre part, les ramifications de la chaîne carbonée on se basera sur la formation en partant des carbures, d'alcools, d'aldéhydes ou d'acides. Si on peut obtenir trois alcools primaires ou trois acides, c'est que la chaîne carbonée présentera une ramification; si l'on ne peut en obtenir que deux, la chaîne carbonée sera droite. On peut ainsi choisir pour un carbure donné la formule de constitution qui lui correspond parmi les divers tracés compatibles avec la notion de valence.

On citera à titre d'exemple d'application des considérations qui précèdent, le choix des formules de constitution correspondant soit aux divers butanes, soit aux divers xylènes.

Isoméries des butanes. - D'après les combinaisons de valences, on prévoit deux formules de carbures saturés en C^4 .



On a bien obtenu deux carbures saturés en C^4 , tous deux gazeux à la température ordinaire, mais ayant des points d'ébullition différents, soit $+1^\circ$ pour l'un, -17° pour l'autre. Lequel de ces butanes est le butane normal.

On considère les alcools en C^4 . Il doit y avoir, d'après les formules quatre mono alcools différents, deux primaires, un secondaire, un tertiaire.

- (1) $CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2OH$ primaire
- (2) $CH^3 - CH^2 - CHOH - CH^3$ secondaire
- (3) $CH^3 - CH - CH^2OH$ primaire
 $\quad \quad |$
 $\quad \quad CH^3$
- (4) $CH^3 - COH - CH^3$ tertiaire
 $\quad \quad |$
 $\quad \quad CH^3$

(1) et (2) dérivent du butane normal; (3) et (4) de l'isobutane.

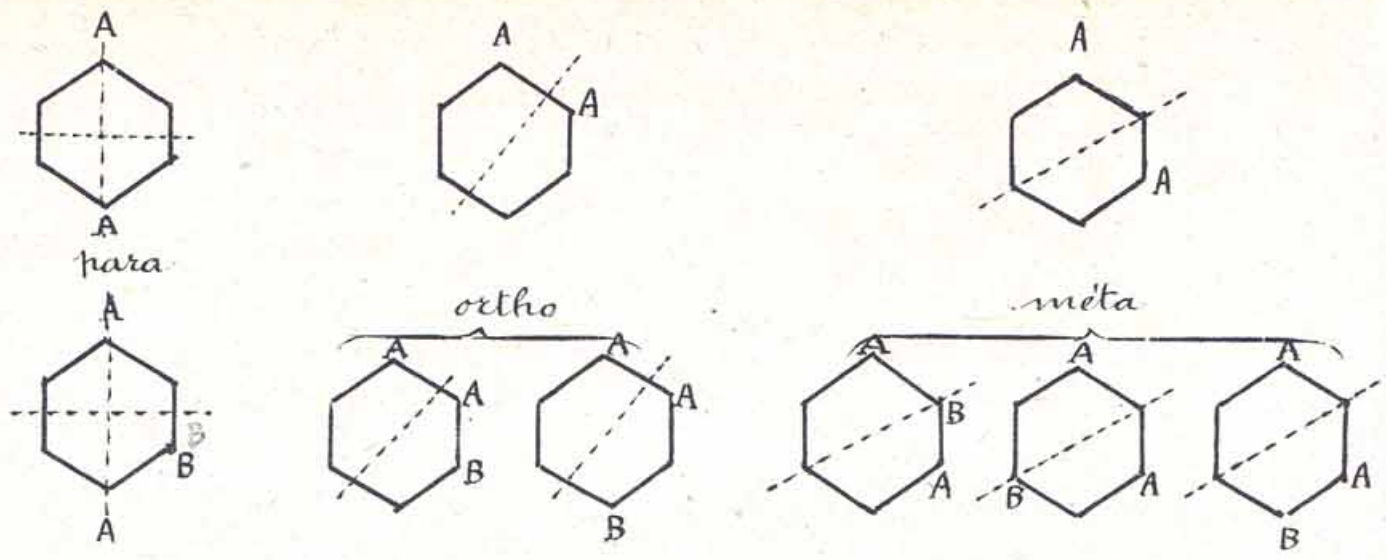
Or l'alcool secondaire en C⁴ se rencontre dans les produits de fermentation, alcool butylique de fermentation); hydrogéné par l'acide iodhydrique, il donne le carbure saturé en C⁴ bouillant à +1°. C'est donc celui-là qui est le butane normal.

On arrive au même résultat de différentes façons: par exemple, l'érythrite C⁴H¹⁰O⁴, tétraalcool en C⁴ extrait des lichens, soumis à l'action de l'acide iodhydrique donne un iodure C⁴H⁹I, qui, traité par la potasse donne un monoalcool secondaire C⁴H¹⁰O; cet alcool correspond donc au carbure normal; soumis à l'action hydrogénante de l'acide iodhydrique concentré, il passe à l'état de carbure saturé sous forme de gaz liquéfiable à +1°. Les réactions qui viennent d'être indiquées correspondent donc aux formules suivantes:

- CH²OH - CHOH - CHOH - CH²OH pour l'érythrite
- CH³ - CH² - CHI - CH³ iodure formé par action de HI
- CH³ - CH² - CHOH - CH³ alcool secondaire correspondant
- CH³ - CH² - CH² - CH³ butane bouillant à +1°.

Isoméries des xylènes. - Körner a indiqué un

procédé intéressant pour choisir la formule qui correspond à un dérivé bishubstitué du benzène. Il est facile de voir en effet, que le nombre des tridérivés qu'on pourra obtenir ne sera pas le même suivant qu'on partira d'un bi-dérivé méta, ortho ou para



En partant d'un bidérivé en para, l'on ne peut obtenir qu'un seul tridérivé, les quatre sommets restés libres pour recevoir le deuxième substituant B occupant des positions identiques par rapport aux deux sommets primitivement substitués par A.

Par contre la position en ortho permettra d'obtenir deux dérivés trisubstitués distincts et la position en meta permettra d'en obtenir trois.

Avec les xylènes, dont on a, comme on sait, retiré du goudron trois isomères, donnant par oxydation des acides bibasiques $C^6H_4(CO^2H)_2$, et bouillant respectivement à 136° , 138° , 143° , on fera agir le chlore à froid, en présence de l'iode, ce qui produit la chloruration dans le noyau.

Avec le corps bouillant à 136° ; on obtient un seul dérivé monochloré; c'est donc le para-xylène. Avec le corps bouillant à 138° , on trouve trois dérivés monochlorés et deux avec le corps bouillant à 143° ; ce sont donc les meta et ortho-xylènes.

Divers modes de raisonnement permettent de compléter ou de contrôler les indications de celui qui précède et qui est dû à Körner.

Ainsi on peut s'appuyer sur le mode de formation par synthèse des carbures aromatiques, qui s'interprète très bien par le schéma hexagonal. La formation du benzène par condensation de trois molécules d'acétylène (obtenue par simple chauffage vers 500°) correspond au trace suivant

