

12^{me} Leçon

Dérivés des carbures aromatiques. — Les carbures aromatiques peuvent, comme on l'a indiqué, donner des dérivés a/ par addition, b/ par substitution.

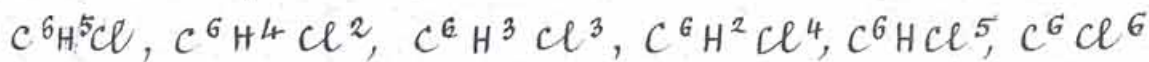
Il importe de signaler que l'indépendance de ces deux ordres de phénomènes est beaucoup plus accentuée que dans les carbures acycliques non saturés. Dans ces derniers, les réactifs qui agissent directement produisent, à peu près toujours la saturation par addition avant de donner des substitutions.

Le noyau aromatique, au contraire, se comporte dans beaucoup de cas comme un ensemble saturé; c'est à dire que les réactions de substitution peuvent s'y produire directement et sont même beaucoup plus faciles et plus générales que les réactions d'addition.

Ceci s'applique aux substitutions qui sont faites par rapport à un carbone faisant partie du noyau aromatique. Il importe en effet, de les distinguer de celles qui sont faites, par rapport à des atomes de carbone des chaînes latérales; ces dernières s'effectuent suivant les mêmes règles et donnent lieu à des résultats analogues à ceux que l'on a signalés à propos des composés acycliques.

On considérera d'abord les dérivés de substitution formés par les halogènes; avec le benzène, on n'aura naturellement que les substitutions dans le noyau; le toluène et les homologues supérieurs donneront, au contraire des dérivés des deux catégories.

Dérivés halogénés du benzène. — L'action d'un courant de chlore gazeux (en présence d'un peu d'iode ou de chlorure d'aluminium) sur le benzène, C^6H^6 donnera successivement des produits de plus en plus riches en chlore.



Ces divers composés, ne se forment pas, bien entendu, avec une égale facilité, de même que les différents isomères qu'ils présentent, mais on peut constater leur existence, tandis que, dans les conditions indiquées, il ne se forme aucun produit d'addition.

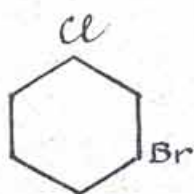
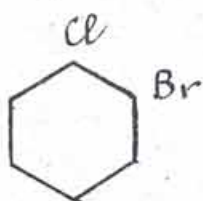
En présence de $AlCl^3$, on obtient surtout les premiers termes; en limitant la quantité de chlore, on peut obtenir le monochloro-benzène pur, liquide bouillant à $+132^\circ$.

En continuant l'action du chlore, on obtient principalement comme produits dichlorés le dérivé para et un peu de dérivé ortho, puis, comme produits trichlorés, le trichlorobenzène 1.2.4.

Avec un grand excès de chlore, et en présence de 1 Cl_2 , on obtient l'hexachlorobenzène, ou hexachlorure de carbone, C_6Cl_6 , solide fondant à $+226^\circ$, connu sous le nom de chlorure de julin, qui se forme aussi quand on fait passer du chloroforme dans un tube chauffé au rouge.

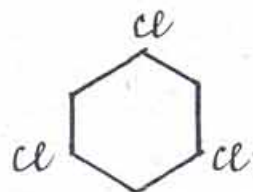
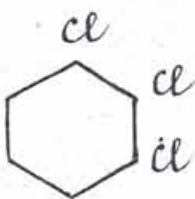
Le nombre des isomères est conforme aux conclusions déduites du schéma hexagonal, aussi bien pour les substitutions faites avec plusieurs halogènes différents qu'avec un seul.

Ainsi, pour les produits disubstitués, il y a trois dérivés avec deux halogènes différents comme avec un seul; le nombre des isomères n'augmente pas, dans ce cas, avec le nombre des substituants



Orthochlorobromobenzène Métachlorobromobenzène Parachlorobromobenzène

Il n'en est pas de même pour les dérivés trisubstitués. Dans ce cas, s'il y a un seul substituant, on aura trois isomères:



Trichlorobenzène 1.2.3

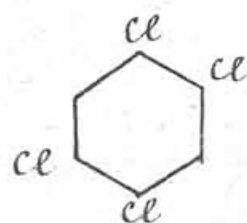
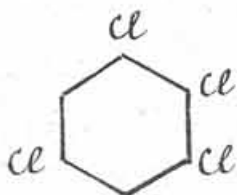
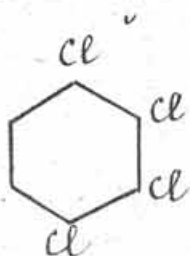
Trichlorobenzène 1.3.4

Trichlorobenzène 1.3.5

(Solides fondant à $+54^\circ$, $+17^\circ$, et $+63^\circ 5$).

Mais si on emploie deux substituants différents, il y aura six isomères; il y en aura six avec trois substituants différents:

Pour les dérivés tétrasubstitués, on aura trois isomères dans le cas d'un substituant unique; ce cas se ramène évidemment à celui des dérivés bisubstitués puisqu'il ne reste que deux sommets auxquels est attaché un atome d'H



Tétrachlorobenzène 1.2.3.4.

Tétrachlorobenzène 1.2.3.5

Tétrachlorobenzène 1.2.4.5

(Solides fondant à $+46^\circ$, $+58^\circ$ et $+38^\circ$)

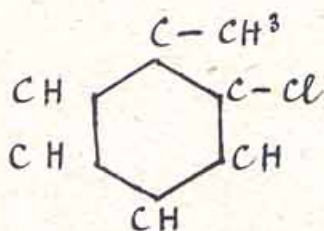
Tout la même raison, on voit qu'il n'y a, avec un seul substituant, qu'un seul dérivé pentasubstitué, et un seul dérivé hexasubstitué. Avec plusieurs substituants, le nombre des isomères possibles devient, naturellement très élevé.

Les désignations de ces différents corps se feront facilement en utilisant le numérotage des sommets.

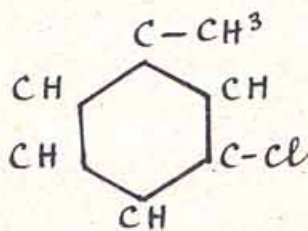
Dérivés halogénés des homologues du benzène.

Avec les homologues du benzène, on voit apparaître la possibilité de faire la substitution soit dans le noyau, soit dans la chaîne.

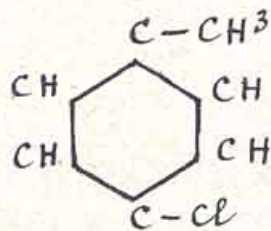
Dans le cas le plus simple, celui du toluène, $C^6H^5CH^3$ on aura trois dérivés monosubstitués dans le noyau (suivant que par rapport au radical CH^3 l'atome d'halogène occupe la position ortho, méta ou para) et il y aura en plus un dérivé par monosubstitution dans la chaîne (qui se réduit ici au radical CH^3).



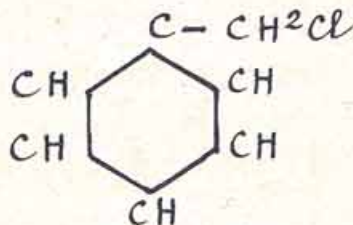
Orthochlorotoluène



Métachlorotoluène



Parachlorotoluène



Benzylchlorométhane
(Chlorure de benzyle)

Tous les dérivés dichlorés, on aura:

a/ Six isomères $C^6H^3Cl^2 - CH^3$, par substitution de deux Cl dans le noyau (dichlorotoluènes)

b/ Trois isomères $C^6H^4Cl - CH^2Cl$, par substitution d'un Cl dans le noyau et un Cl dans la chaîne (chlorophénylchlorométhanes ou chlorures de benzyle chlorés).

c/ Un isomère $C^6H^5 - CHCl^2$ par substitution de deux Cl dans la chaîne (phényldichlorométhane ou chlorure de benzylidène) et ainsi de suite.

L'action directe du chlore permet d'obtenir plusieurs de ces composés suivant les conditions dans lesquelles on opère:

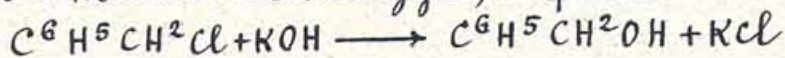
En faisant passer du chlore gazeux dans le toluène bouillant

on obtient successivement les trois dérivés chlorés dans la chaîne $C^6H^5 - CH_2Cl$, $C^6H^5 - CHCl_2$, $C^6H^5 - CCl_3$, liquides qu'on peut séparer par distillation, leurs points d'ébullition étant respectivement $+ 176^\circ$, $+ 206^\circ$, $+ 213^\circ$.

Au contraire, à froid, sous l'influence de la lumière diffuse, ou d'un catalyseur tel que l'iode ou le chlorure de fer, le chlore se substitue dans le noyau et donne un certain nombre de dérivés halogénés. On obtient surtout ainsi les ortho et para monochlorotoluènes. Le dérivé méta ne se forme pas du tout dans ces conditions et il faut, pour l'obtenir, recourir à des procédés indirects; il en est de même pour les dérivés polychlorés.

Les dérivés halogénés dans la chaîne et dans le noyau diffèrent par leur mode de formation, par les produits de leurs réactions et aussi par leurs propriétés. Les réactions du chlore attaché à un noyau aromatique sont beaucoup moins vives que celles du chlore attaché à une chaîne acyclique. Dans ce dernier cas, par exemple, le chlore est facilement déplacé soit par la potasse, soit par l'oxyde d'argent, soit par l'ammoniaque. Il n'en est pas de même pour le chlore attaché à un noyau aromatique qui ne réagit pas sur l'oxyde d'argent, et n'est attaqué que par la potasse fondue à température élevée (300°)

ainsi avec le chlorure de benzyle, à froid on aura :



et, avec le chlorure de benzyle chloré



Le chlore du noyau n'est pas touché.

Principales fonctions dans la série aromatique.

Ce qui vient d'être dit à propos des dérivés halogénés s'applique à toutes les fonctions chimiques. Il faut distinguer les cas où le groupement fonctionnel caractéristique est attaché à un carbone du noyau cyclique et ceux où il est attaché à un carbone d'une chaîne latérale. Dans ce dernier cas, on doit s'attendre à retrouver des propriétés, tout à fait analogues à celles que présentent les fonctions de la série grasse. Ce n'est que dans le premier cas qu'on a des fonctions aromatiques proprement dites. La distinction est surtout marquée pour les groupements monovalents ne contenant pas de carbone, et qui sont rattachés directement à un carbone du noyau aromatique.

Ainsi les produits obtenus par substitution de $-OH$ à H dans le noyau aromatique diffèrent suffisamment des alcools pour qu'on leur ait donné un nom spécial, les phénols.

Les aminés aromatiques (substitution de $-NH_2$ à H dans le noyau) n'ont pas de nom spécial; on les rattache parfois cependant à la plus simple d'entre elles; l'aniline $C^6H^5NH_2$

On peut citer encore les corps formés par les groupements fonctionnels $-\text{NO}^2$, $-\text{NO}$, $-\text{SO}^3\text{H}$, qui eux ne s'observent qu'une fois pour les composés aromatiques et qu'on appelle dérivés nitrés, nitrosés et sulfonés.

Les groupements fonctionnels monovalents qui contiennent un atome de carbone peuvent être rattachés à un carbone du noyau; on a ici un cas intermédiaire entre ceux qu'on vient de signaler, le carbone du groupement fonctionnel constituant un embryon de chaîne latérale. C'est ce qui se présente pour les acides aromatiques par exemple, qu'on notera $\text{Ar}-\text{CO}_2\text{H}$, le symbole Ar servant à représenter les restes de carbures cycliques, qu'on appelle des radicaux aryliques, pour les distinguer des restes de carbures acycliques, radicaux alcooliques, ou alcoyles, représentés par le symbole Alc.

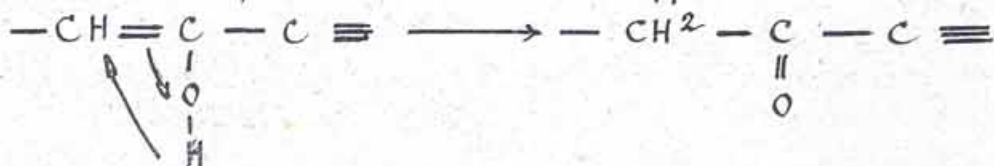
Il n'existe malheureusement pas de règles de nomenclature précises pour les nombreux composés de la série aromatique. Le congrès de Genève n'a donné que des indications sommaires qui sont d'ailleurs rarement suivies. Une des conventions recommandées, bien facile à appliquer, consiste à considérer toujours les chaînes latérales comme formant des groupes substituants par rapport au noyau aromatique. Ce noyau devrait donc jouer, au point de vue de la nomenclature le même rôle que la chaîne la plus longue dans les composés acycliques.

Fonction phénol.. Les phénols sont les corps dont la formule est obtenue en substituant le groupement oxyhydryle OH à l'hydrogène lié directement à un carbone du noyau aromatique. On réserve souvent le mot phénol pour les dérivés du noyau benzénique, appelant naphtols, anthrols, les dérivés des noyaux complexes, naphthalénique, anthracénique, etc..

Les phénols ont le même groupement fonctionnel que les alcools tertiaires, avec cette particularité cependant que le carbone tertiaire auquel est attaché l'oxyhydryle OH est relié seulement à deux autres atomes de carbone, et tient, par conséquent à l'un d'eux par une double liaison. (1)

Ils présentent, en effet, beaucoup d'analogies avec ces corps; par exemple, ils ne donnent pas, par oxydation, ni aldéhydes, ni cétones, ni acides; ils présentent aussi certaines différences. La principale est que le caractère acide est beaucoup plus marqué

(1) On ne connaît pas d'alcool tertiaire de ce type, répondant par suite à une formule telle que $-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv$. Quand on cherche à les préparer, la molécule subit ce qu'on appelle une migration ou une transposition moléculaire et dont on trouvera plus loin de nombreux exemples; on obtient en effet une cétone



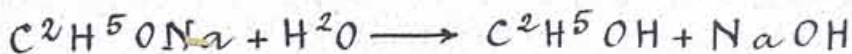
dans les phénols, à tel point que le phénol le plus simple C^6H^5OH , a d'abord été appelé acide phénique.

On obtient cependant des éthers sels des phénols, en y substituant à l'hydrogène des radicaux acyles. Mais l'éthérification directe n'est pas toujours possible. (1)

Par contre on obtient des phénolates (quelquefois appelés phénates) par substitution d'un métal alcalin à l'hydrogène, et ces derniers corps sont beaucoup plus stables que les alcoolates métalliques, ils peuvent même se former par action des bases sur les phénols.



tandis qu'avec les alcools, on a surtout la réaction inverse.



Cependant les phénols sont neutres aux réactifs colorés et ne déplacent pas CO^2 des carbonates.

On dit que les radicaux aromatiques ont un caractère négligé plus prononcé que les radicaux alcooliques de la série grasse.

Monophénols. - Le monoxybenzène, dérivé monophénolique unique du benzène, est appelé couramment le phénol ou l'acide phénique.

C'est un corps bien cristallisé à froid, qui fond à $+41^\circ$ et distille à 183° ; il a une odeur forte bien connue, il se mélange partiellement avec l'eau; à la température ordinaire 1 partie de phénol se dissout dans 15 parties d'eau. (Eau phéniquée).

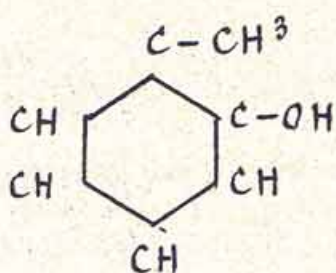
Il est employé comme antiseptique et pour la préparation des explosifs nitrés (mélinite = trinitrophenol).

On l'extrait du goudron de houille en le lavant avec une solution alcaline, qui absorbe le phénol à l'état de phénate de soude ou de potasse. On peut aussi le préparer synthétiquement à partir du benzène, en passant par le dérivé monosulfoné, $C^6H^5SO^3H$, qui est ensuite traité par la potasse ou la soude. C'est là un procédé général de préparation des phénols.

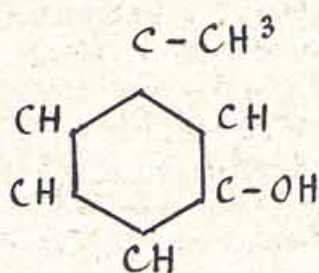
Les oxytoluènes, ou crésols, monophénols en C^7 sont au nombre de trois

(1) On obtient les éthers-sels des phénols par action des phénolates sur les chlorures d'acides.

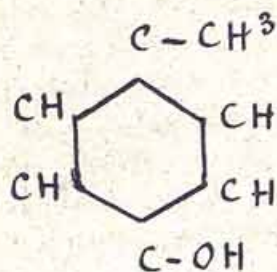




Ortho oxy méthylbenzène
ortho crésol



Méta oxy méthylbenzène
meta crésol

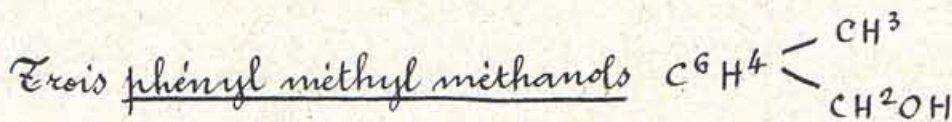
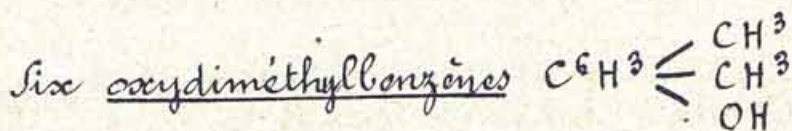
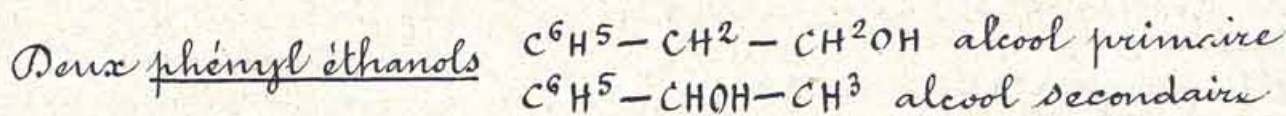
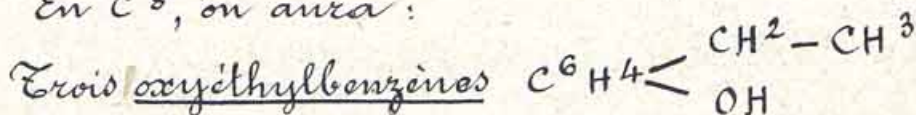


Para oxy méthylbenzène
para crésol

Ces corps solides fondant respectivement à $+30^\circ$, $+4^\circ$, et $+37^\circ$, se trouvent dans le goudron de houille et dans la créosote de bois. Ils sont isomères avec l'alcool primaire obtenu par substitution de OH à H dans le groupe CH^3 du toluène; ce Phényl méthanol, ou alcool benzylique, $\text{C}^6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH}$, est un liquide à odeur aromatique, bouillant à $+206^\circ$ qui existe à l'état d'éthers dans le baume de Tolu, le baume du Pérou, l'essence de tubéreuse, etc.

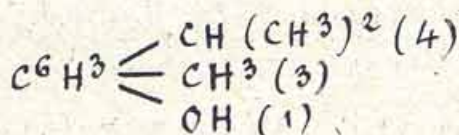
Il y a donc, en tout, quatre isomères répondant à la formule $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$, trois phénols et un alcool primaire.

En C^8 , on aura :



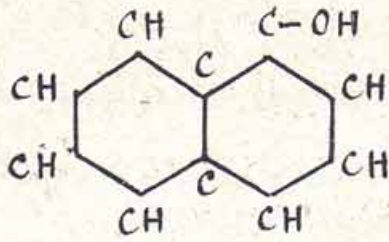
Soit, en tout 14 isomères dont la formule est $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ et renferme un noyau benzénique, 9 phénols, 4 alcools primaires, 1 alcool secondaire.

Parmi les monophénols homologues supérieurs, on peut citer le thymol (quelques fois appelé acide thymique) qui répond à la formule

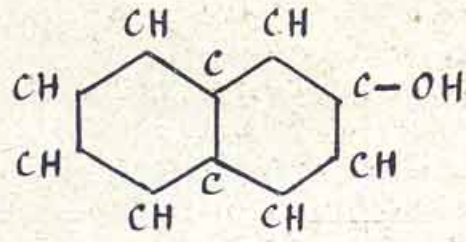


Dans la série du naphthalène on aura deux positions du

groupe OH, donc deux isomères du phénol le plus simple, $C^{10}H^7OH$.



Naphthol α



Naphthol β

Les naphthols α et β sont des solides, blancs insolubles dans l'eau, qui se distinguent nettement par leurs points de fusion (96° pour α , 122° pour β).

On trouve de petites quantités de naphthols dans les goudrons. On les prépare artificiellement par fusion avec la potasse des dérivés sulfonés de la naphthaline.



Parmi les dérivés des naphthols pratiquement utilisés, on peut citer: l'éther benzoïque du β naphthol $C^6H^5COOC^{10}H^7$ employé en médecine sous le nom de benzo-naphthol.

Les naphtholates de méthyle et d'éthyle $C^{10}H^7OCH^3$ et $C^{10}H^7OC^2H^5$, employés en parfumerie (essence de yara et néroline)

Polynphénols. - Plusieurs oxydyles phénoliques peuvent être attachés à un même noyau aromatique; le nombre des isomères est alors fixé comme tous les dérivés polysubstitués. Parmi les corps les plus simples de cette catégorie, dans la série benzénique, on citera:

Les trois diphénols benzéniques, ou dioxybenzènes, ou phénediols $C^6H^4(OH)^2$

L'ortho dioxybenzène ou Pyrocatechine

Le métadioxybenzène ou Rédoxine

Le paradioxybenzène ou Hydroquinone

Les trois triphénols benzéniques

Le trioxybenzène (1.2.3) ou Pyrogallol ou acide pyrogallique

Le trioxybenzène (1.2.4) ou Oxyhydroquinone

Le trioxybenzène (1.3.5) ou Phloroglucine

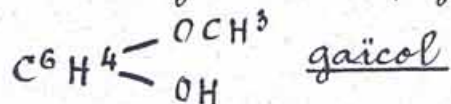
Le caractère acide de ces corps augmente avec le nombre des fonctions phénoliques.

Tous ces polyphénols (corps solides, blancs, solubles dans l'eau) ont une grande tendance à s'oxyder (1) d'où leur emploi comme révélateurs en photographie, et même pour absorber l'oxygène dans les mélanges gazeux (ac. pyrogallique).

Les polyphénols et beaucoup de leurs dérivés se trouvent dans les végétaux et les produits de leur distillation; c'est de là que dérivent leurs noms usuels.

La pyrocatechine a été obtenue par la distillation de l'ess- trait de cachou (mimosa catechu), l'hydroquinone, par distil- lation de l'acide quinique (retiré du quinquina), le pyrogallol, en décomposant par la chaleur l'acide gallique (de la noix de galle) etc.

Le gaïacol, abondant dans la créosote (fraction du goudron de bois) est le dérivé méthylé de la pyrocatechine



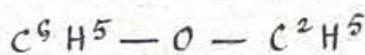
Fonctions dérivées des phénols. - On se contentera de signaler quelques exemples pour montrer le paral- lelisme avec les fonctions dérivées des alcools

Les éthers oxydés se forment par action d'un dérivé halogéné sur un phénol sodé.

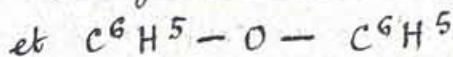


Benzène-oxy-méthane (anisol)

On a de même

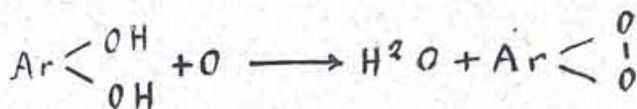


Benzène-oxy-éthane (Phénétol)

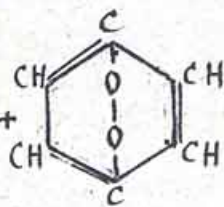
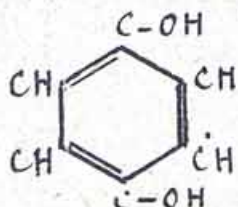


Benzène-oxy-benzène (Oxyde de phényle)

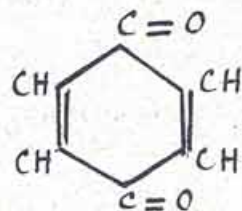
(1) Par oxydation ménagée des diphenols, on peut obtenir une fonc- tion nouvelle, la fonction quinone, dont le groupement caractéristique est $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \end{array}$.



L'hydroquinone $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{OH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ donne la benzoquinone $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \end{array}$



ou



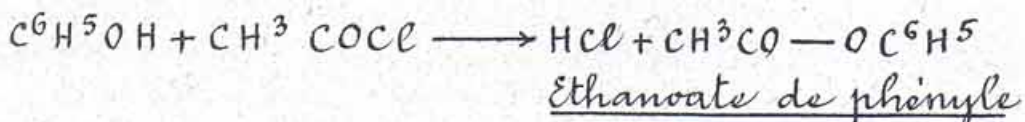
Hydroquinone

Quinone I

Quinone II

Il n'est pas facile de choisir entre les deux formules I et II pour la position para la deuxième s'impose quand les deux O sont en position ortho.

Les éthers sels des phénols, comme on l'a déjà indiqué, se forment difficilement par action directe des acides; mais on peut employer les chlorures d'acides.



On aurait de même: $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO} - \text{OC}^{10}\text{H}^7$
Benzoate de naphthyle

13^{me} Leçon

Dérivés nitrés des carbures aromatiques. - L'acide nitrique réagit sur les carbures aromatiques pour donner des produits que l'on peut considérer comme correspondant à une fonction spéciale caractérisée par le groupement fonctionnel monovalent $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$, souvent appelé nitrosyle, qui se substitue à l'hydrogène lié à un carbone du noyau.

On sait, par exemple, comment on obtient le dérivé mononitré du benzène, on nitrobenzène, par action directe de NO^3H sur C^6H^6 .



Cette réaction se produit facilement sur les différents carbures aromatiques, surtout quand l'acide nitrique est mélangé d'acide sulfurique, (car l'eau formée gênerait la nitration); elle peut porter sur les différents atomes d'hydrogène directement liés au noyau aromatique et donner des dérivés polynitrés; elle ne se produit dans ces conditions, ni sur les carbures acycliques ni sur les atomes d'hydrogène des chaînes latérales des carbures aromatiques.

Ainsi avec le toluène, on obtiendra les nitrotoluènes, $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CH}^3 \\ \text{NO}^2 \end{cases}$

mais l'isomère $C^6H^5CH^2NO^2$, phénylnitrométhane ne se produira que beaucoup plus difficilement, en chauffant le toluène avec de l'acide azotique étendu, en tube scellé, de façon à élever notablement la température et la pression.

Les divers dérivés nitrés dans le noyau ne se produisent pas d'ailleurs avec une égale facilité. En faisant couler lentement du benzène dans un mélange d'acide nitrique de densité 1,42 avec de l'acide sulfurique concentré (160 parties de SO_4H^2 et 115 parties d'acide nitrique pour 100 parties de benzène) puis chauffant vers 50° après mélange complet; on obtient facilement le mononitrobenzène qui se sépare en ajoutant de l'eau.

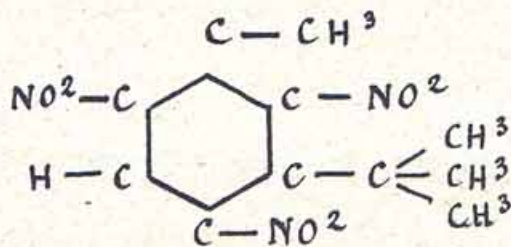
C'est un liquide incolore, à forte odeur d'amandes amères (Essence de Mirbane), qui se solidifie à $+5^\circ$ et bout à 210° .

En poussant plus loin la nitration on obtient principalement le métadinitrobenzène, solide fondant à 90° , qu'on sépare facilement des petites quantités de dérivés ortho et para, beaucoup plus solubles dans l'alcool.

La nitration directe du toluène donne un mélange d'orthonitrotoluène et le paranitrotoluène; mais tous les dérivés possibles théoriquement ont pu être obtenus et caractérisés.

On les classe et on les dénomme suivant les mêmes règles que les dérivés halogénés.

Ces corps présentent une grande importance; ils servent de point de départ à de nombreuses préparations; plusieurs sont employés directement soit en raison de leurs propriétés explosives, trinitrotoluène $C^6H^2(CH^3)(1)NO^2(2)NO^2(4)NO^2(6)$ ou tolite, dinitronaphtalène (dinal) trinitronaphtalène (trinal) etc.. soit en raison de leur odeur; les muscs artificiels de Baume sont des dérivés nitrés, notamment le suivant:

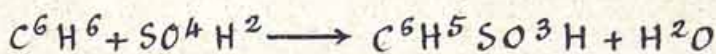


trinitro (2.4.6) méthopropyl (3) toluène

Dérivés sulfonés aromatiques. - C'est également avec les carbures aromatiques que l'on obtient les dérivés sulfonés ou acides sulfoniques par action directe de l'acide sulfurique concentré et même additionné de SO^3 ; le groupement monovalent $-SO^3H$ se substitue aux différents atomes d'hydrogène lié directement à un carbone du noyau aromatique et permet d'obtenir des dérivés monosulfonés, disulfonés, etc.. avec les mêmes observations que pour les dérivés nitrés. Alors que ces derniers sont insolubles dans l'eau, les dérivés sulfonés se dissolvent facilement;

ils sont fortement acides et donnent des sulfates qui permettent de les séparer.

Avec le benzène, on a d'abord



acide benzène monosulfonique

On obtient ensuite les acides benzène disulfoniques surtout en augmentant la concentration en SO_3 et élevant la température, et on peut aller ainsi jusqu'au dérivé trisulfonique.

L'acide benzène sulfonique fondu avec de la potasse ou de la soude caustique, à 300° , donne du phénol.



Cette réaction très générale pour l'obtention des phénols suffit à indiquer l'importance considérable des acides sulfoniques.

Fonction amine aromatique ou phénolique

La fonction amine donne lieu aux remarques générales qui ont été faites à propos de la série grasse, quand les groupements substitués à l'hydrogène dans l'ammoniaque sont des radicaux aryles ou quand le groupement fonctionnel NH^2 est substitué à l'hydrogène lié à un carbone du noyau aromatique.

Les amines aromatiques sont classées et dénommées comme celles de la série grasse; elles s'en distinguent cependant par quelques particularités; elles sont notamment beaucoup plus faiblement basiques, ce qui tient à ce que le caractère acide du noyau neutralise plus ou moins complètement le caractère basique de NH^2 . Par suite aussi de la résistance aux réactions des dérivés chlorés aromatiques, on ne les obtient pas par la réaction d'Hoffmann; mais elle se forment facilement par réduction des composés nitrés.

On distinguera donc, 1° parmi les monoamines

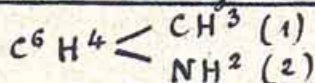
a/ Les monoamines primaires formées par substitution de NH^2 dans un noyau aromatique.

La plus simple dans la série benzénique est l'aniline ou amino-benzène $C^6H^5NH^2$ qui s'obtient en soumettant le nitrobenzène à l'action de l'hydrogène naissant produit par du fer et de l'acide chlorhydrique.

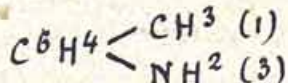


L'aniline, liquide incolore, soluble dans l'eau, est séparé par distillation; elle bout à 180° .

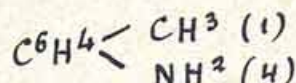
Avec le toluène on aura les trois toluidines ou méthylaminines ou amino-méthylbenzènes.



Orthotoluidine



Métatoluidine

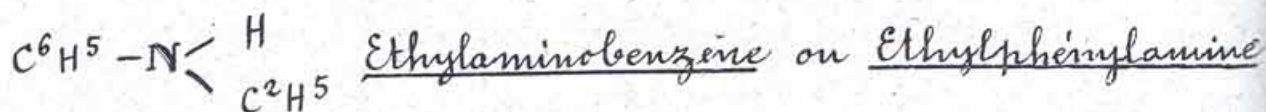
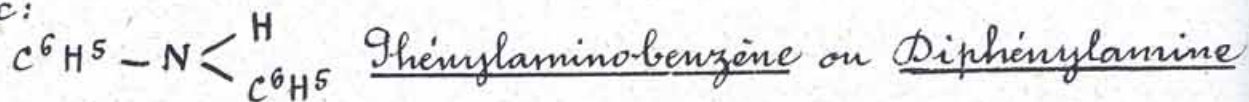


Paratoluidine

qui sont isomères avec l'aminotoluène ou benzylamine $C^6H^5CH^2NH^2$.
Les toluidines sont à peu près insolubles dans l'eau et sans action sur le tournesol; la benzylamine, très soluble est une base énergique.

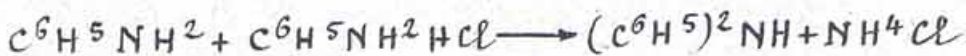
b/. Les monoamines secondaires pourront contenir deux radicaux phénoliques, ou bien un radical phénolique et un radical alcoolique.

Ex:

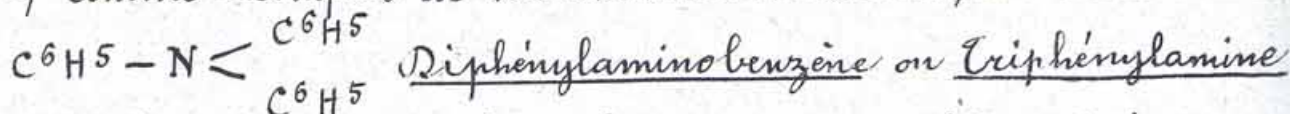


On les obtient en faisant agir les dérivés halogénés des carbures sur les amines primaires; par exemple, en faisant passer des vapeurs de chlorure de méthyle dans l'aniline bouillante, on obtient les méthylanilines (secondaire et tertiaire)

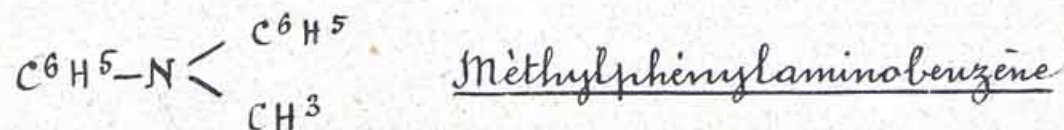
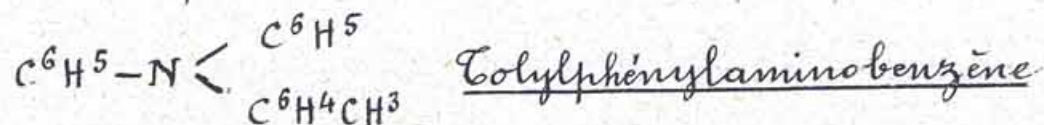
La diphénylamine $C^6H^5 - N \begin{matrix} < \\ < \end{matrix} C^6H^5$ peut se préparer en chauffant un mélange d'aniline et de chlorhydrate d'aniline:



c/ Comme exemples de monoamines tertiaires, on citera:

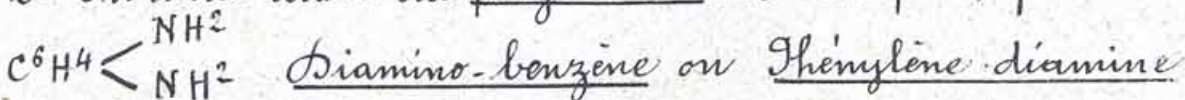


dans laquelle le caractère basique a complètement disparu



Ce dernier corps, obtenu comme il est dit plus haut au moyen de ICH^3 , est un liquide bouillant à 19° . Par combinaison avec une nouvelle molécule de ICH^3 , il forme un iodure quaternaire.

2° On aura aussi des polyamines aromatiques, par exemple:



qui forme trois isomères, ortho, meta, et para etc...

Derivés azoïques. - Il existe différentes fonctions, très importantes dans la série aromatique, dans le groupement caractéristique desquelles entrent plusieurs atomes d'azote réunis par une ou deux valences. On les obtient en partant des amines.

Les amines primaires, dans la série grasse comme dans la série aromatique, donnent avec l'acide azoteux une réaction qui peut servir à les caractériser; elle correspond d'ailleurs à la réaction suivante de l'ammoniaque.

L'ammoniaque traitée par l'azotite de sodium et l'acide chlorhydrique donne de l'azote et de l'eau.



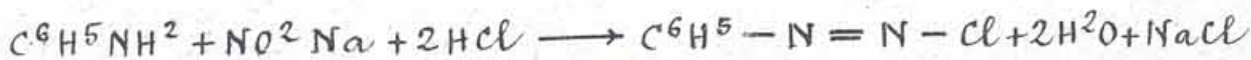
avec la méthylamine, dans les mêmes conditions on a de l'alcool méthylique et de l'eau



avec l'aniline on a du phénol et de l'eau.



c'est ce qui conduit à parler d'amines alcooliques et d'amines phénoliques. Avec ces dernières, la réaction que l'on vient d'indiquer ne se produit qu'en chauffant légèrement, mais si on évite toute élévation de température, il se produit une réaction intermédiaire dont on peut isoler le produit.



$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N} - \text{Cl}$ est un diazoïque, le chlorure de diazobenzène.

Composés azoïques. - On voit apparaître ici un nouveau type de composé, dont la formule contient un groupe de deux atomes d'azote, et qui présentent une très grande importance dans la série aromatique. La réaction avec l'acide azoteux est facile à réaliser, à froid, avec la plupart des amines phénoliques. On l'appelle souvent la diazotation et l'on appelle composés diazoïques, les corps auxquels elle donne naissance et dans la formule desquels il existe un groupe $-\text{N} = \text{N}-$ rattaché d'un côté à un radical aryle (1) de l'autre à un radical acyle, ou à un halogène, ou un oxyhydrile. On nomme ces corps comme les sels ou les éthers sels.

Le radical $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N} -$ peut donner un iodure, un chlorure, un bromure un hydrate $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N} - \text{OH}$, un nitrate, un sulfate, un acétate, etc.. de diazobenzène

(1) Les diazoïques de la série acyclique sont très difficiles à obtenir et de peu d'importance pratique.

Si dans un diazoïque $Ar-N=N-Ac$, on remplace le radical acyle par un radical phénolique, ou un reste phénolique ou aminique, d'une manière générale par un radical à caractère positif, on obtient des corps dits azoïques proprement dits. (1). On les désignera par un procédé analogue à celui qui a servi pour les éthers oxydés, en séparant par le mot azo, les noms des carbures ou phénols, ou amines dont les restes sont réunis par le groupement $-N=N-$.

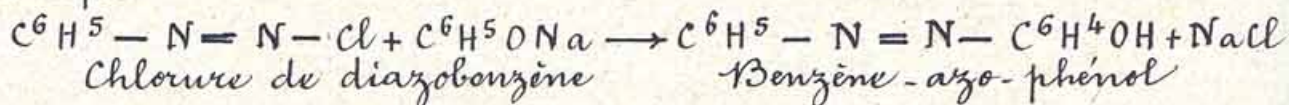
Ex:

$C^6H^5-N=N-C^6H^5$ sera le benzène-azo-benzène.

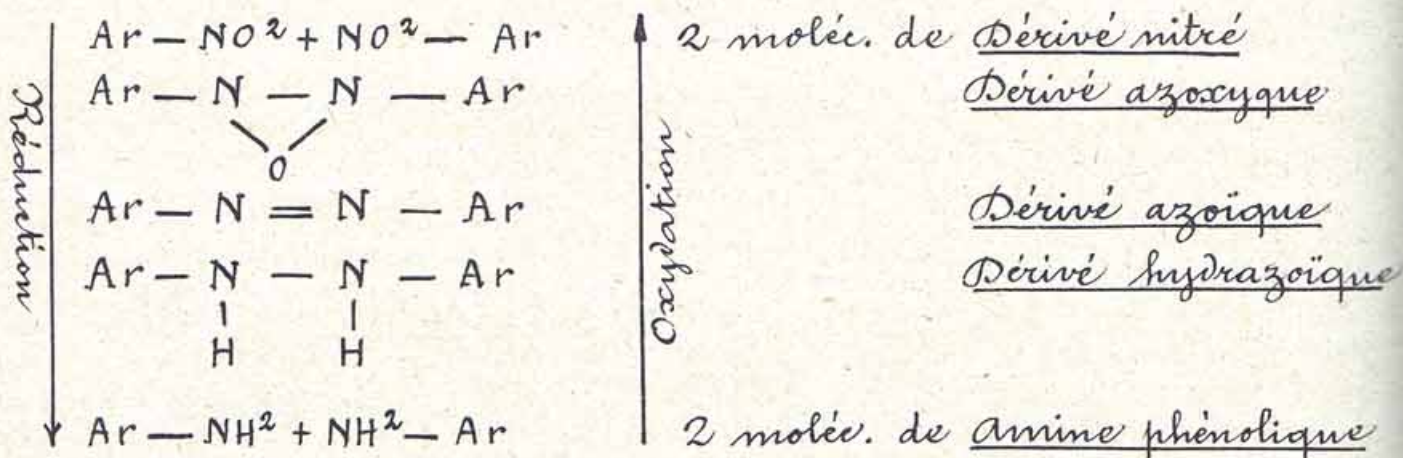
$C^6H^5-N=N-C^6H^4OH$ sera le benzène-azo-phénol

$C^6H^5-N=N-C^6H^4NH^2$ sera le benzène-azo-aniline

Ces derniers corps peuvent se former en partant des diazoïques par exemple



pour les azo-carbures, tels que le benzène-azo-benzène, il est plus commode de partir des dérivés nitrés qu'on soumet à des actions réductrices moins énergiques que celles qui conduisent aux amines. On peut ainsi obtenir des produits intermédiaires successifs correspondant à une réduction de plus en plus complète.

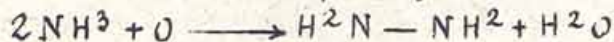


Les corps appartenant à ces différentes catégories jouent un rôle important dans l'industrie des matières colorantes.

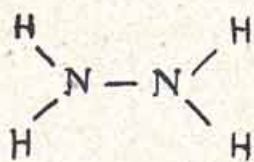
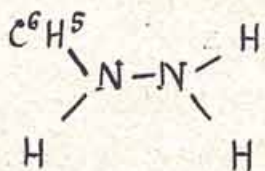
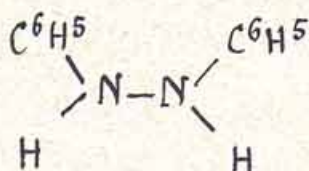
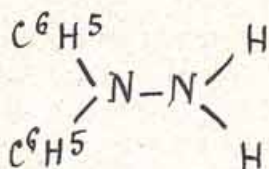
Les hydrazoïques peuvent être considérés comme des dérivés de l'hydrazine NH^2-NH^2 (2)

(1) Dans les diazoïques, il y a deux atomes d'azote unis à un seul reste de carbone cyclique.

(2) Rappelons que l'hydrazine s'obtient en deshydrogénant l'ammoniaque par l'hypochlorite de sodium qui agit comme oxydant.



De même qu'en partant de l'ammoniaque on peut avoir les amines ou ammoniacques substitués, on aura en partant de l'hydrazine, des hydrazines substitués, en remplaçant totalement ou partiellement les quatre atomes d'hydrogène par des radicaux phénoliques ou alcooliques

HydrazinePhénylhydrazine (1)Diphénylhydrazine symétrique
(Hydrazobenzène)Diphénylhydrazine dissymétrique

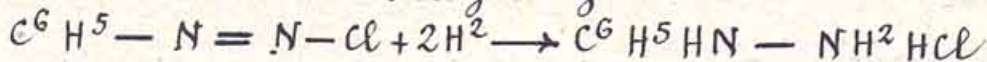
Ces substitutions peuvent aller jusqu'aux hydrazines tétra-substituées et donner des hydrazines mixtes comprenant divers radicaux.

Les chaînes azotées peuvent d'ailleurs se compliquer, et comprendre plus de deux atomes d'azote

Fonctions à groupement carboné. - Les groupements fonctionnels qui contiennent un atome de carbone peuvent être rattachés directement au noyau, mais les composés ainsi obtenus ne diffèrent que par quelques particularités des corps obtenus par substitution dans les chaînes; leurs isoméries et leur nomenclature ne présente rien de spécial et il suffira d'en citer quelques exemples, en rappelant que le reste aryle sera toujours considéré comme substituant.

Alcools aromatiques. - On a déjà parlé de l'alcool benzylique ou phénylméthanol $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}_2\text{OH}$; ce corps qui peut s'obtenir en saponifiant le chlorure de benzyle par la potasse

(1) La phénylhydrazine s'obtient, sous forme de chlorhydrate, en réduisant le chlorure de diazobenzène.

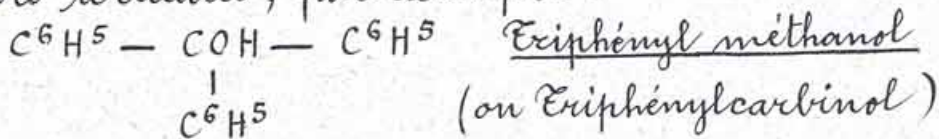


ou l'oxyde d'argent.



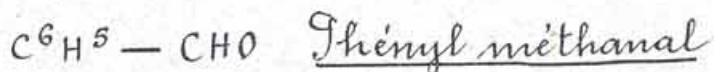
existe dans la nature, à l'état d'éther, dans diverses plantes.
On trouve aussi, le phényl éthanol $C^6H^5CH_2CH_2OH$ dans l'essence de rose

Il existe de nombreux alcools secondaires tels que $C^6H^5-CHOH-C^6H^5$
Diphényl méthanol ou Diphénylcarbinol (ou Benzhydrol).
et des alcools tertiaires, par exemple :



Ce dernier corps s'obtient, par simple addition d'oxygène au carbure, en traitant le triphénylméthane par l'acide chromique. D'autres carbures aromatiques donnent une réaction analogue.

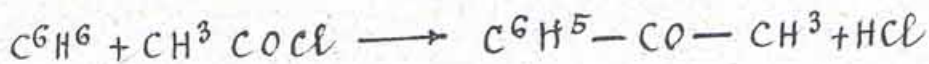
Aldéhydes aromatiques. - On citera comme exemple l'aldéhyde benzoïque.



qui existe dans l'essence d'amandes amères et dans beaucoup de noyaux de fruits et qui se forme par oxydation du phényl méthanol ou même du toluène (par l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse).

Comme homologues supérieurs, on aura les trois métho-phénylméthanal $C^6H_4-\overset{CH_3}{\underset{CHO}{CH_2}}$ aldéhydes toluïques isomères avec le phényléthanal $C^6H_5-CH_2-\overset{CHO}{CH}$ (aldéhyde phénylacétique).

Comme exemple de cétone aromatique (souvent appelé phénone) on signalera la méthyl phényl cétone $C^6H^5-CO-CH^3$ ou acétophénone, on méthylbenzoïle, solide blanc, fondant à 20°; à odeur de siringa, qu'on obtient en faisant agir le chlorure d'acétyle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium (réaction applicable à beaucoup d'autres cétones).



Acides aromatiques. - Pour marquer la distinction entre les acides dans lesquels le groupement carboxyle est attaché au noyau aromatique de ceux où il est dans une chaîne latérale, on appelle souvent les premiers, acides aromatiques vrais, (ou nucléaires, les autres étant extra-nucléaires).

Le plus simple est :

$C^6H^5CO^2H$ acide phényl méthanoïque ou benzoïque appelé aussi acide benzène carbonique.

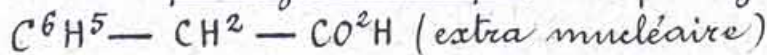
Il a été extrait par sublimation de la racine de benjoin ; il existe aussi dans l'urine des herbivores sous forme d'acide-amino (1).

On l'obtient par oxydation du toluène. D'une manière générale, l'oxydation détruit les chaînes latérales des carbures aromatiques, les ramène à l'état de carboxyle et produit des acides.

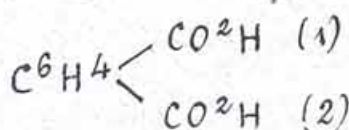
Citons comme homologues supérieurs de l'acide benzoïque :

les trois acides toluïques $C^6H_4 \begin{matrix} < CH_3 \\ < CO^2H \end{matrix}$ acides métho phényl-méthanoïques

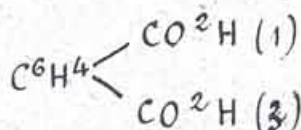
isomères avec l'acide phényléthanoïque ou phénylacétique.



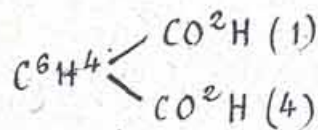
Comme exemple d'acides bibasiques, on signalera les trois acides phthaliques, ou benzène-dicarboniques.



dérivé ortho
acide phthalique



dérivé méta
acide isophthalique



dérivé para
acide téréphthalique

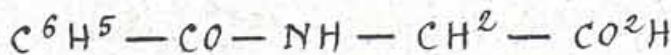
L'acide phthalique ou orthobenzène dicarbonique, découvert par Laurent (1836) en oxydant la naphthaline (par l'acide sulfurique en présence du mercure), fond à 195° puis perd une molécule d'eau et donne un anhydride interne,

L'anhydride phthalique $C^6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} O$ cristallisé en très longues aiguilles et fort employé dans l'industrie des colorants, ainsi que le chlorure de phthalyle $C^6H_4 \begin{matrix} < COCl \\ < COCl \end{matrix}$

Les acides aromatiques donnent facilement des carbures en perdant CO^2 quand on les chauffe avec de la chaux, et même dans certains cas, par la chaleur seule.

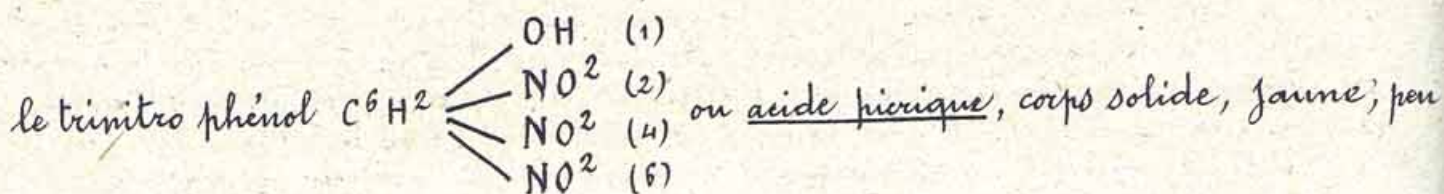
Fonctions mixtes aromatiques. - On conçoit le nombre énorme de dérivés mixtes que peut présenter la série aromatique ; quelques corps bien connus peuvent être cités comme exemples. La fonction phénol peut être associée avec les diverses autres fonctions

(1) L'acide hippurique a pour formule



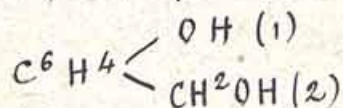
par hydrolyse, il se dédouble en $C^6H_5 - CO^2H$ acide benzoïque et $NH^2 - CH_2 - CO^2H$ acide amino éthanoïque ou glycocolle aussi l'appellation souvent benzoyl glycocolle.

Parmi les dérivés nitrés des phénols, on citera :

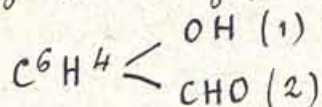


soluble dans l'eau, fusible à 122° , employé comme explosif sous le nom de mélinite. Il se forme par l'action de l'acide azotique, sur le phénol, qui donne successivement, les ortho et para mononitro-phénols, le dinitro phénol 1.2.4 le trinitro phénol 1.2.4.6.

Les phénols alcools sont assez nombreux. La saligénine, qui se retire de l'écorce de saule, (1) répond à la formule.



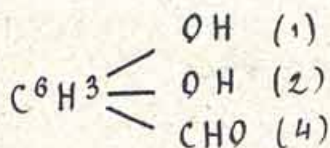
Comme phénol-aldéhyde, on signalera l'aldéhyde salicylique



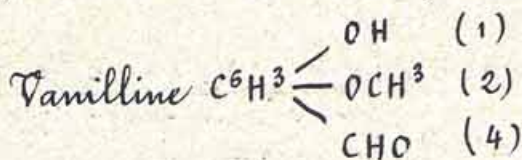
constituant principal de l'essence de reine des prés (*Spiraea Ulmaria*) ou essence de Wintergreen. Ce corps s'obtient artificiellement par action du phénol sur le chloroforme en solution alcaline.



L'aldéhyde protocatéchique est deux fois phénol et une fois aldéhyde.



en remplaçant par un groupe méthyle, l'hydrogène du deuxième oxydohyle phénolique, on obtient l'aldéhyde méthylprotocatéchique ou



(1) L'écorce de saule contient de la salicine qui par hydrolyse (sous l'influence des acides ou par fermentation) donne du glucose et de la saligénine. La réaction est identique à celle qui, partant de l'amygdaline, substance contenue dans les amandes amères, donne l'aldéhyde benzoïque.

La salicine et l'amygdaline sont des glucosides

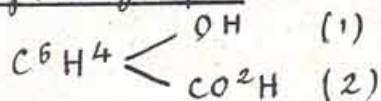
Amygdaline \longrightarrow glucose + benzaldéhyde + acide cyanhydrique

Salicine \longrightarrow glucose + saligénine

qui peut se préparer par oxydation de l'Engérol, principe de l'essence de girofle ou allyl gaiacol.



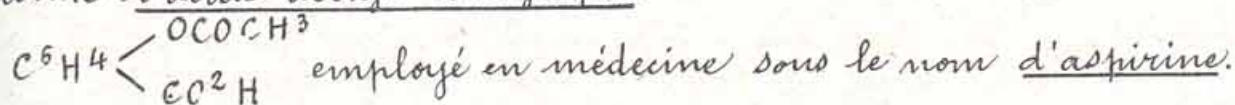
Dans les phénols acides, l'un des plus importants est l'acide salicylique ou ortho oxy-benzoïque.



dont certains éthers se trouvent dans la nature, par exemple le salicylate de méthyle $C^6H^4 \begin{cases} OH \\ COOCH^3 \end{cases}$

découvert en 1843 par Cahours dans l'essence de Gaulthéria procumbens, et caractérisé alors comme fonction mixte. Ce corps est employé en parfumerie comme le salicylate d'amyle (Vielol de Darzens); le salicylate de phényle constitue l'antiseptique appelé Salol.

La substitution du groupe acétyle à l'hydrogène phénolique donne l'acide acétyl salicylique.

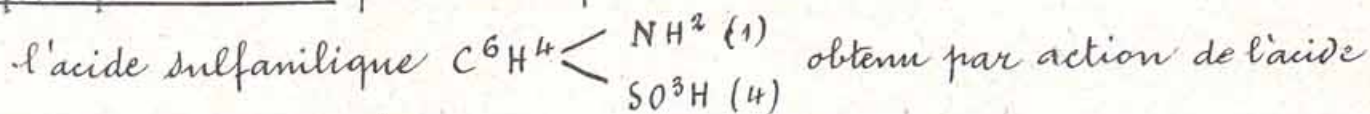


L'acide gallique découvert par Scheele, dans la noix de Galle et les divers tannins (1) est trois fois phénol et une fois acide.



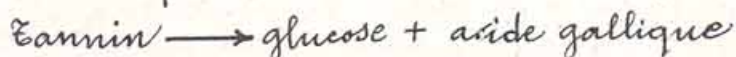
On a déjà indiqué qu'en perdant CO^2 l'acide gallique donne le pyrogallol ou acide pyrogallique qui est un triphénol.

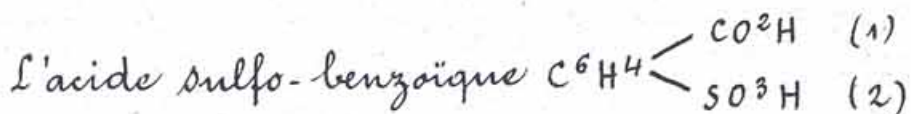
Enfin l'acide sulfurique agit sur un grand nombre de fonctions aromatiques comme sur les carbures pour donner des acides sulfoniques mixtes parmi lesquels on citera



fumant sur l'aniline et dans lequel coexistent la fonction amine NH^2 et le groupe acide SO^3H .

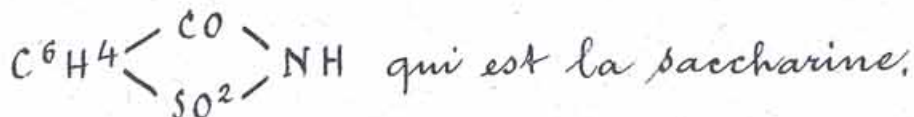
(1) Les tannins sont des glucosides qui précipitent la gélatine (tannage des cuirs) et donnent avec $FeCl^3$ des colorations très foncées (fabrication de l'encre) sous l'influence des acides étendus, ou par hydrolyse.





est employé pour préparer la saccharine. Son sel ammoniacal

$C^6H^4 \begin{cases} CO^2H \\ SO^3NH^4 \end{cases}$ peut perdre deux molécules d'eau et donner une imine.



14^{me} Leçon

Carbures cycliques. — Les carbures aromatiques ne correspondent qu'à un cas particulier des carbures cycliques; leur importance, au point de vue historique comme au point de vue pratique est telle qu'il est normal de leur consacrer un exposé spécial; mais il est nécessaire d'indiquer aussi que le groupe des carbures cycliques est dès maintenant constitué aussi complètement que celui des carbures acycliques, et couvrira un champ beaucoup plus étendu.

Le classement de ces corps se fait suivant le même principe que pour les carbures acycliques; c'est à dire qu'on distinguera d'abord les carbures dans lesquels les atomes de carbone sont liés par des valences simples; on obtiendra ainsi la série des cyclanes.

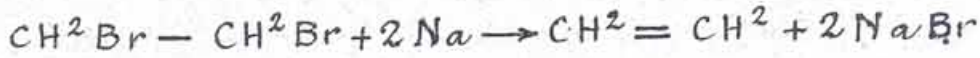
Les cyclanes répondent à la formule générale C^nH^{2n} ; ils ont les caractères des composés saturés; ils ne peuvent donner des composés d'addition dans que la chaîne fermée soit rompue. On souligne ce fait en les dénommant comme les

carbures forméniques, avec la terminaison ane, mais en mettant en tête du nom le préfixe cyclo.

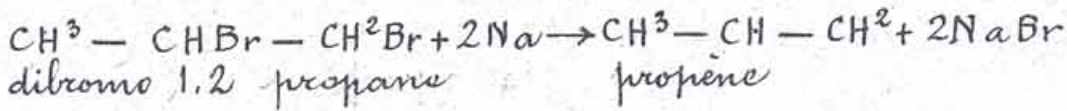
Le plus simple des cyclanes est le cyclopropane (ou triméthylène) qui répond à la formule C^3H^6 (C^nH^{2n} avec $n=3$). Il a été obtenu par action du sodium sur le dibromopropane 1.3. C'est toujours la réaction de Wurtz déjà signalée comme moyen général de synthèse des carbures, quand on l'applique aux dérivés monohalogénés des carbures.

Avec les dérivés dihalogénés des carbures, il peut se présenter deux cas différents.

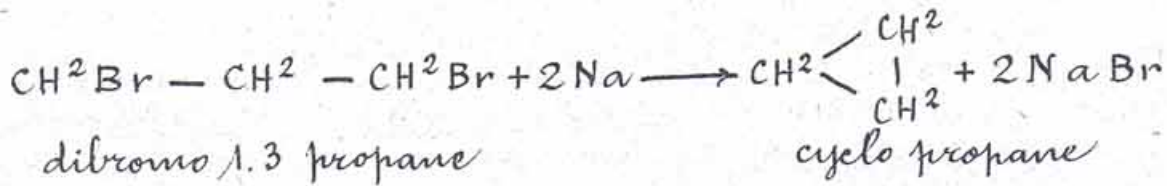
Le dibromo-éthane donne de l'éthène



On obtiendra de même les différents carbures éthyléniques avec les bromures dans lesquels le brome est attaché à deux atomes de carbone voisins; par exemple:



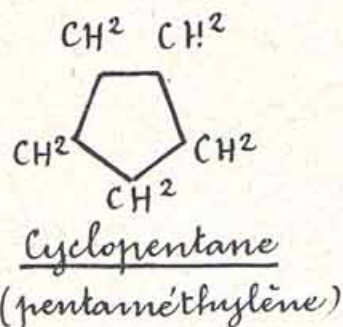
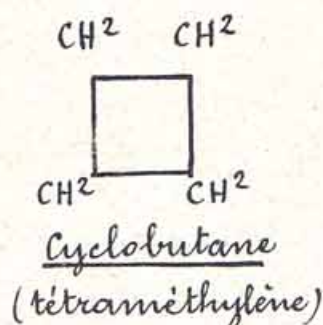
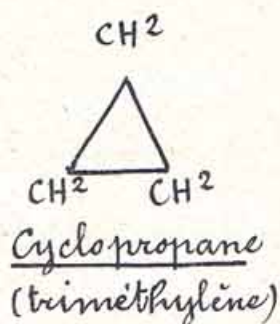
Mais la formation d'une double liaison n'est plus possible quand les atomes de brome sont liés à des carbures éloignés; en particulier, quand les atomes de brome sont fixés aux extrémités de la chaîne carbonée, il y a tendance à la fermeture de la chaîne, à la formation de carbures cycliques.



Cette réaction est générale et permet d'obtenir tous les cyclanes connus qui vont du cyclopropane jusqu'au cyclooctane.

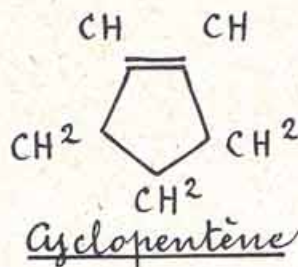
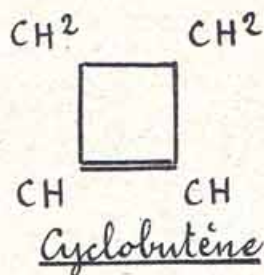
Comme on l'a indiqué déjà, les termes les plus stables de beaucoup sont les termes en C^5 et en C^6 , cyclopentane et cyclohexane. Ce dernier se rattache à la série aromatique, c'est de l'hexahydruve de benzène. Il existe (avec d'autres cyclanes) dans les pétroles russes. Son importance a beaucoup augmenté depuis qu'on a pu l'obtenir facilement, d'après la méthode de Dabatier et Senderens, en faisant passer des vapeurs de benzène mélangées à un excès d'hydrogène, sur du nickel réduit chauffé à 180° .

Les formules de constitution qu'on attribue aux cyclanes correspondent aux divers polygones réguliers.



à côté de la série des carbures cycliques saturés, se présentent des séries dans lesquelles existent des liaisons éthyléniques, et qui correspondent aux formules générales $C^n H^{2n-2}$, $C^n H^{2n-4}$, etc. On ne connaît pas encore de corps de ce genre dans lesquels il existe une liaison acétylénique; on n'aura donc à noter le nombre des doubles liaisons et le caractériser, comme pour les carbures acycliques, par les terminaisons ène, diène, triène.

La série $C^n H^{2n-2}$ comprendra le cyclobutène, le cyclopentène, etc.



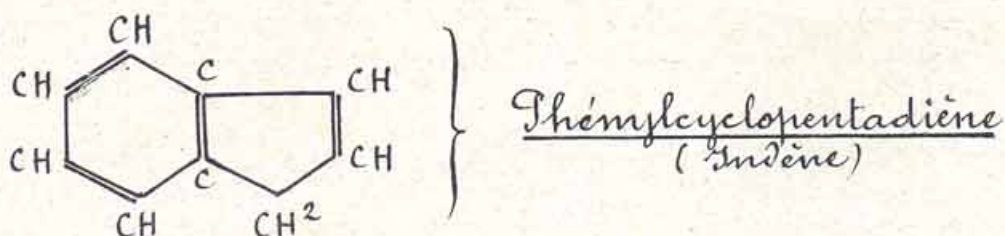
Dans la série $C^n H^{2n-4}$ dont tous les termes ne sont pas connus, on peut citer le cyclobutadiène, le cyclohexadiène, etc.

Le cyclohexatriène n'est autre chose que le benzène (notation de Kekulé).

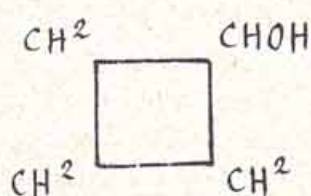
Parmi les carbures répondant à la formule générale $C^n H^{2n-4}$, il faut signaler spécialement un groupe très important d'isomères dont la composition correspond à $C^{10} H^{16}$ et qu'on appelle les terpènes.

Les terpènes (Pinène, térébenthène, limonène, sylvestrène, camphène, etc.) existent en abondance dans certaines essences et résines végétales; ils forment à peu près intégralement l'essence de térébenthine et sont en relations étroites avec des produits naturels forts importants, notamment le camphre et le caoutchouc.

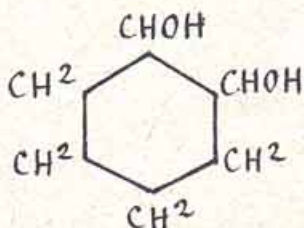
Les différents carbures cycliques dont on vient de parler ont des homologues supérieurs dont on obtient les formules en remplaçant les atomes d'hydrogène du noyau par des radicaux carbonés formant des chaînes plus ou moins développées. Les différents noyaux cycliques peuvent aussi se combiner entre eux. L'un des exemples les plus simples qu'on puisse citer dans ce sens est celui de l'indène $C^9 H^8$, carbure qui se rattache à l'indigo, et auquel on attribue la formule.



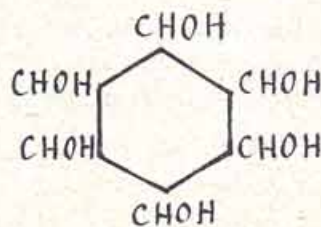
On peut aussi substituer à l'hydrogène les différents groupes fonctionnels précédemment étudiés et obtenir toute une vaste série de dérivés comprenant des alcools tels que



Cyclobutanol

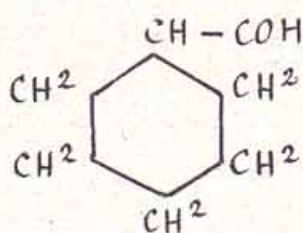


Cyclohexane diol

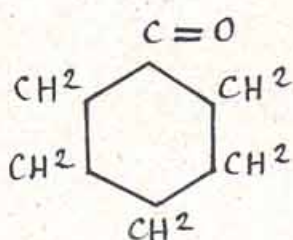


Cyclohexane hexol
(inosite)

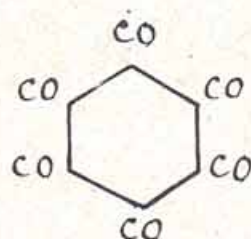
des aldéhydes, des cétones



Méthylal cyclohexane



Cyclohexanone

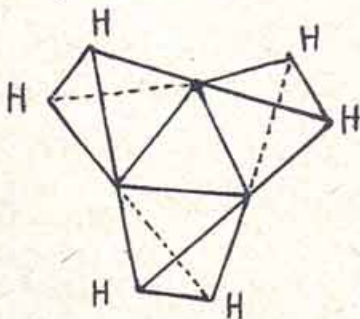


Cyclohexane hexone

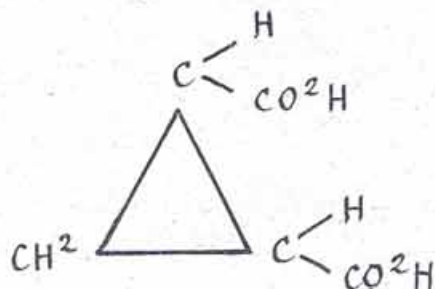
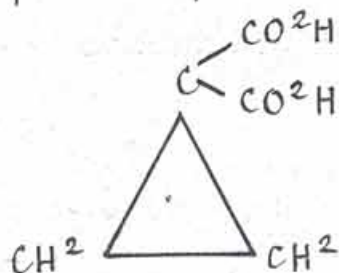
des acides, etc, etc.

Les isoméries de ces nombreux composés peuvent être déterminées d'après les principes précédemment indiqués. Pour les classer toutes, on a dû avoir recours aux notations stéréochimiques.

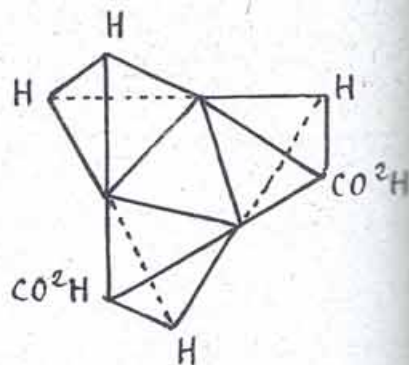
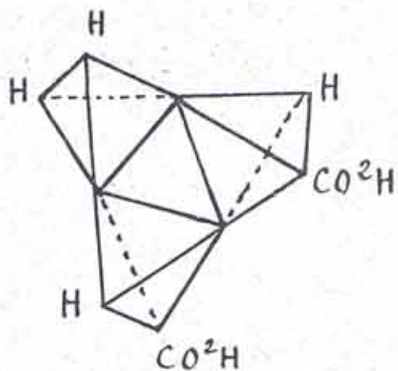
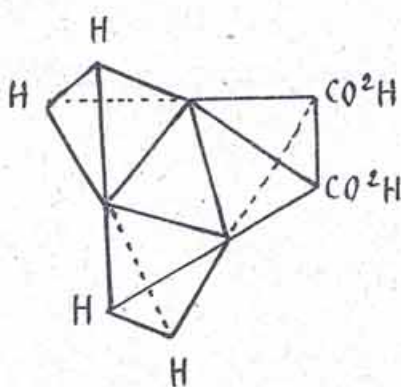
Notations stéréochimiques des composés cycliques. - Les formules des carbures et des composés cycliques s'interprètent facilement au moyen de la notation tétraédrique. Par exemple, la formule du cyclopropane comprendra trois tétraèdres réunis deux à deux par un sommet.



Si on considère un dérivé disubstitué, par exemple l'acide cyclopropane dicarbonique $C^3H^4(CO^2H)^2$, on voit facilement que dans la formule plane on ne peut tracer que deux isomères.



tandis qu'avec le tracé stéréochimique, on prévoit trois isomères, le cas où les deux carboxyles sont attachés à des carbones différents donnant lieu à deux variantes, suivant la position des CO^2H par rapport au plan des arêtes formant le triangle équilatéral



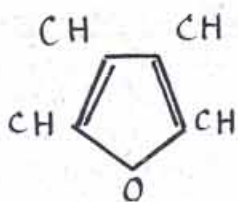
On a bien obtenu en réalité trois acides cyclopropane dicarboniques isomères. Dans le cas du benzène et des carbures en C^6 , on arrive à des conclusions qui concordent également avec l'expérience.

Composés à chaînes hétérocycliques. - Tous les corps cycliques examinés jusqu'ici présentent des chaînes fermées exclusivement formées par des atomes de carbone. Il existe d'autres corps auxquels ont été amenés à donner des formules comportant des chaînes fermées dans lesquelles interviennent d'autres éléments, notamment l'oxygène, l'azote, le soufre. On appelle ces corps hétérocycliques.

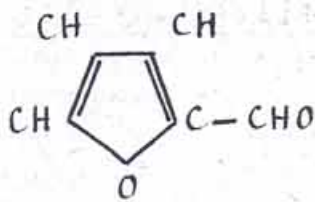
Le nombre des combinaisons de ce genre que l'on peut prévoir ou que l'on a effectivement obtenus est considérable; on ne citera que quelques exemples simples et particulièrement importants.

Comme composé cyclique hétérogène contenant de l'oxygène dans la chaîne on peut citer le Furfurane qui existe dans le goudron de bois et donne entre autres dérivés, un aldéhyde, le Furfurol, ou aldéhyde pyrromucique et un acide, l'acide pyrromucique qui se forment en particulier dans l'oxydation des sucres et la deshydratation

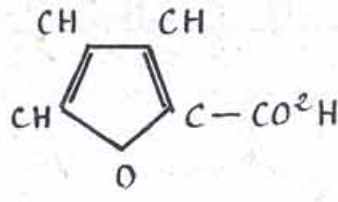
de divers alcools et aldéhydes naturels en C^5 (arabine, pentose, etc..)
On attribue à ces composés les formules ci dessous.



Furfurane
 C^4H^4O

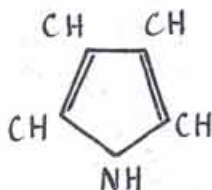


Furfurol
 $C^5H^4O^2$

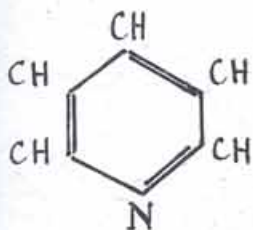


Acide pyromucique
 $C^5H^4O^3$

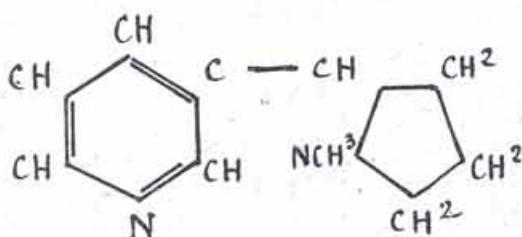
Comme composé contenant de l'azote dans la chaîne, on citera le Pyrol qui existe dans les produits de la distillation de diverses matières animales, (huile animale de Dippel) et auquel on attribue la formule



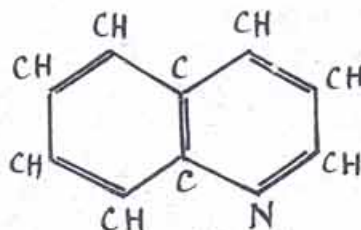
Un autre composé hétérocyclique contenant de l'azote est la pyridine, liquide miscible à l'eau, fortement basique, que l'on trouve dans le goudron de houille, et qui est fréquemment employé comme dissolvant. On attribue à la pyridine une formule à chaîne fermée hexagonale et on la rapproche de divers alcaloïdes importants, notamment la nicotine, dont la formule comprendrait un noyau hexagonal et un noyau pentagonal, et la quinoléine qui présenterait deux noyaux hexagonaux accolés.



Pyridine
 C^5H^5N

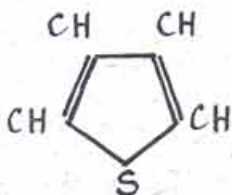


Nicotine
 $C^{10}H^{14}N^2$



Quinoléine
 C^9H^7N

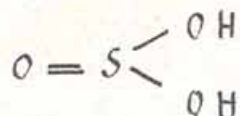
Enfin comme composé à chaîne hétérocyclique contenant du soufre, le thiophène C^4H^4S , découvrant dans le goudron de houille, d'où il distille généralement en même temps que le benzène, à reçu la formule.



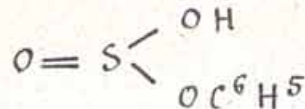
Le thiophène donne toute une série de dérivés comparables à ceux du benzène, dérivés halogénés, nitrés, sulfonés, phénols, etc..

Composés organiques sulfurés. - Le thiophène est le premier composé organique cité et contenant du soufre; on n'avait examiné jusqu'ici que les composés formés exclusivement de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote. Il en existe un grand nombre contenant d'autres corps et notamment du soufre, composés d'autant plus nombreux que, suivant les cas, le soufre fonctionne comme divalent, tétravalent ou hexavalent.

Laissons de côté les éthers formés par les différents alcools et phénols avec les acides du soufre, qui ne correspondent pas réellement à des fonctions organiques sulfurées et les dérivés sulfonés des carbures ou acides sulfoniques, dont on a déjà signalé la facile formation par action de l'acide sulfurique concentré sur les carbures aromatiques. Notons que ces derniers peuvent être considérés comme dérivant des carbures, par substitution de SO_3H à H, ou être rattachés à l'acide sulfureux dans lequel un atome d'hydrogène serait remplacé par un radical carbonique.



acide sulfureux



acide benzène sulfonique

Mais les composés organiques sulfurés proprement dits correspondent à un très grand nombre de corps dans lesquels le soufre joue exactement le même rôle que l'oxygène dans les fonctions oxygénées.

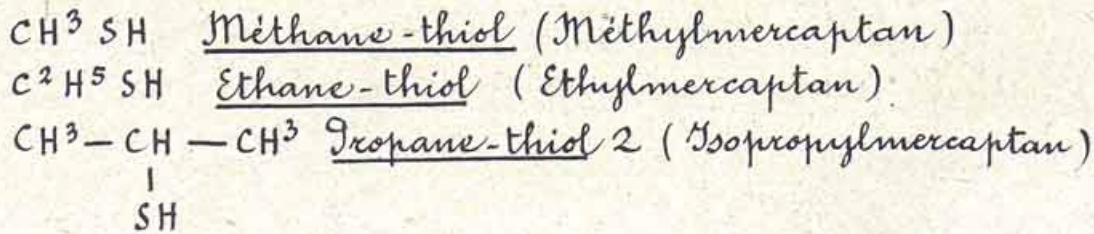
On retrouve donc là, le parallélisme déjà signalé souvent en chimie minérale, entre les oxydes et les sulfures, ainsi qu'entre les hydroxydes et les sulfhydrates. Aux principales fonctions oxygénées correspondent les fonctions sulfurées.

À la fonction alcool, par exemple, correspond la fonction thioalcool ou thiol. Ces corps ou du moins quelques uns d'entre eux sont connus depuis longtemps; (1) on les appelait des mercaptans, parce qu'ils se combinent non seulement avec les métaux alcalins, comme les alcools ordinaires, mais aussi avec le mercure (mercurium captans) (2) On les désigne actuellement d'après les mêmes règles que pour les alcools, en remplaçant le suffixe ol par thiol.

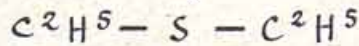
(1) Ils étaient obtenus par action de KSH sur les iodures alcooliques
 $\text{C}^2\text{H}_5\text{I} + \text{KSH} \longrightarrow \text{KI} + \text{C}^2\text{H}_5\text{SH}$

Ils se forment dans la fermentation putride des albuminoïdes.

(2) $2(\text{C}^2\text{H}_5\text{SH}) + \text{HgO} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + (\text{C}^2\text{H}_5\text{S})_2\text{Hg}$



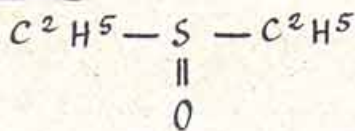
Les thiols donnent des éthers sulfures ou sulfures d'alcoyles, correspondant aux éthers oxydés



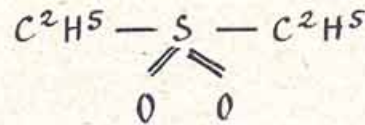
Ethane thio éthane (sulfure d'éthyle)

On a même des composés plus complexes, parce que le soufre forme des chaînes à atomes multiples beaucoup plus facilement que l'oxygène. C'est ainsi que le composé $\text{C}^2\text{H}_5-\text{S}-\text{S}-\text{C}^2\text{H}_5$, éthane dithio éthane, (disulfure d'éthyle) est assez stable. (On sait que les peroxydes, dont le type est l'eau oxygénée, $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, sont au contraire instables).

On a aussi des composés mixtes, oxygénés et sulfurés, dans lesquels le soufre peut être tétravalent ou hexavalent, les sulfinones et les sulfones.

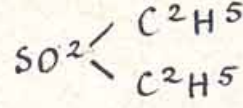
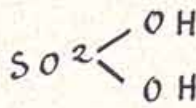
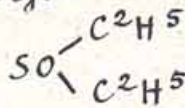
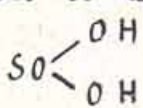


Ethane sulfinone éthane

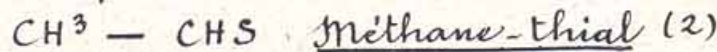


Ethane-sulfone éthane (1)

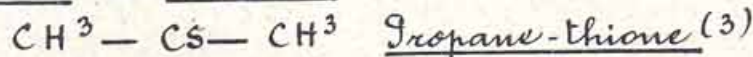
On peut considérer ces corps comme dérivant de l'acide sulfureux ou de l'acide sulfurique par substitution de radicaux carbonés aux hydroxydes



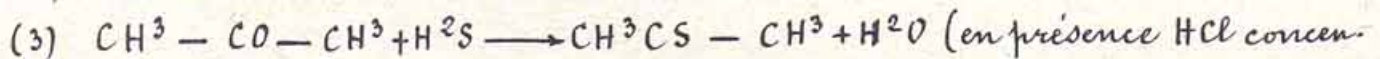
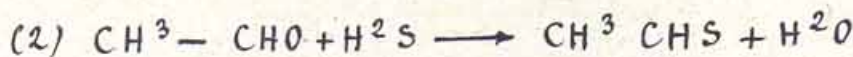
Les aldéhydes sulfurés seront les thials



et les cétones sulfurées les thiones.



(1) En oxydant les sulfures par l'acide azotique



tré.)

Dans la fonction acide, l'oxygène peut être remplacé totalement ou partiellement par le soufre. On a ainsi

Les acides thioloïques groupement $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{<} \\ \text{SH} \end{array}$

— thionoïques — $-\text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{<} \\ \text{OH} \end{array}$

— thione-thioloïques — $-\text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{<} \\ \text{SH} \end{array}$

Les acides thioloïques sont les mieux connus.

$\text{H}-\text{COSH}$ acide méthane thioloïque (acide thioformique)

CH^3-COSH acide éthane thioloïque (acide thioacétique) (1)

ils donnent des éthers-sels et des corps (thioloïdes) correspondant aux anhydrides tels que $(\text{CH}^3-\text{CO})^2\text{S}$. (sulfure d'acétyle), éthane thioloïde.

Il faut citer encore divers acides, éthers et sels, formés par rapport au sulfure de carbone $\text{S}=\text{C}=\text{S}$ et à l'oxysulfure de carbone $\text{O}=\text{C}=\text{S}$, comme les carbonates et éthers carboniques par rapport à l'anhydride carbonique $\text{O}=\text{C}=\text{O}$.

Le plus important est l'acide sulfo carbonique $\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{<} \\ \text{OH} \end{array}$ correspondant à l'acide carbonique.

Il existe des thioamides, (groupement $-\text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{<} \\ \text{NH}_2 \end{array}$); la thio-urée $\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{<} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ est particulièrement importante. Elle se forme par isomérisation du sulfocyanate d'ammonium, exactement comme l'urée à partir du cyanate d'ammonium.

Le sulfocyanate d'ammonium s'obtient lui-même en traitant le cyanure de potassium par le sulfure d'ammonium (à l'ébullition).



L'acide sulfo cyanique (qui se forme directement aussi on traitant le cyanate de mercure par H_2S) correspond à la thio-carbimide. Il existe des sulfocyanates (ou rhodanates) dans les produits de désassimilation des animaux. On connaît son emploi comme réactifs des sels ferriques.

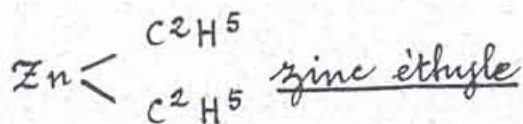
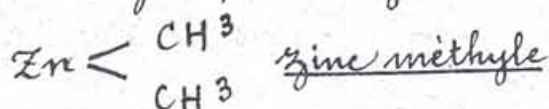
Phosphines. Arsines. Stibines. — On signalera seulement l'existence de toute une série de composés dans lesquels l'azote est remplacé soit par du phosphore, soit par de l'arsenic,



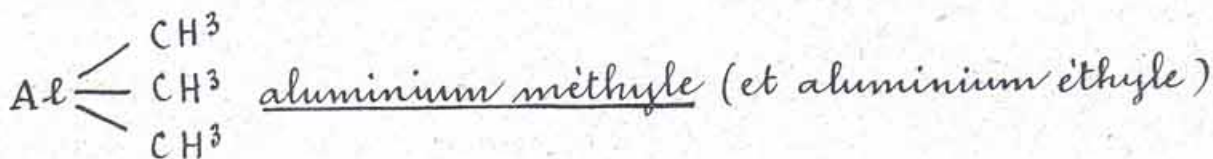
soit par de l'antimoine, et qui sont formés exactement avec ces hydrures PH^3 , AsH^3 , SbH^3 , comme les amines avec l'ammoniaque NH^3 .

Composés organo métalliques.— Enfin pour terminer cette revue sommaire des composés organiques, il faut signaler les corps dits composés organo-métalliques. En dehors des sels métalliques des acides organiques, des alcoolates et phénolates métalliques, il existe des corps dans lesquels un atome de métal est lié directement à un ou plusieurs radicaux carbonés. On peut les considérer comme dérivant des carbures par remplacement d'hydrogène par un métal, ou plutôt d'un atome d'hydrogène par une valence métallique car on ne connaît jusqu'ici aucun composé dans lequel un métal échange plus d'une valence avec un radical. On aura donc plusieurs radicaux fixés sur les métaux polyvalents, à moins que le métal soit saturé simultanément par un radical et un halogène.

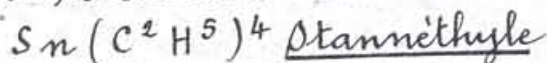
Les principaux exemples du premier type sont donnés par les métaux bivalents, par le zinc, le magnésium, le mercure.



Comme métal trivalent, l'aluminium donne



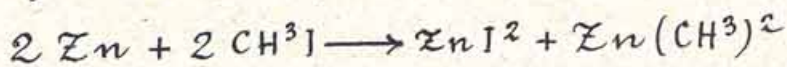
Parmi les métaux tétravalents on citera le plomb et l'étain.



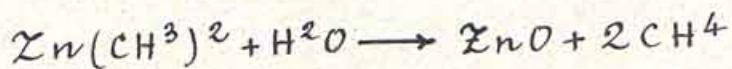
Ces corps s'obtiennent par action des dérivés halogénés sur les métaux. Ils ont joué un rôle considérable dans les préparations et synthèses de la chimie organique en raison de la facilité avec laquelle ils réagissent sur les corps les plus variés. (au contact de l'eau ils donnent des carbures; avec les chlorures d'acide, des cétones, ou des alcools tertiaires, etc..) Mais ils sont d'un maniement très difficile, s'oxydant rapidement et même s'enflammant spontanément à l'air (Zn , Mg , Al).

Le zinc méthyle, $\text{Zn} (\text{CH}^3)^2$ est un liquide incolore, distillant à 46° , s'enflammant spontanément au contact de l'air. On le prépare en chauffant dans une atmosphère d'acide carbonique, de l'iodure de méthyle avec du zinc qui doit

être additionné d'un peu de sodium, ou mieux de cuivre pur-valent (couple zinc-cuivre) pour amorcer la réaction.



au contact de l'eau, il y a réaction énergique et formation de méthane.



Le plomb tétraméthyle $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ est un liquide lourd, stable à l'air, dont les vapeurs sont vénéneuses. On l'obtient en faisant agir le chlorure de plomb sur le zinc méthyle



On obtient de même le plomb tétraéthyle, qui est employé comme antidétonant dans les moteurs à explosion.

Les dérivés organo-métalliques mixtes et notamment les composés organo-magnésiens découverts par Grignard, en 1901, constituent des réactifs beaucoup plus maniables et incomparablement plus féconds. On les emploie constamment comme agents de synthèse comme on le verra plus loin.

L'iodure de magnésium éthylo, par exemple, se forme quand on met de la limaille de magnésium au contact d'iodure de méthyle dissous dans de l'éther sulfurique desséché de façon à éviter toute trace d'humidité.

Le corps $\text{Mg} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{I} \end{matrix}$ ne peut être séparé sans décomposition de la solution étherée; mais celle-ci permet d'obtenir directement des réactions permettant de fixer le radical CH_3 sur les corps les plus variés.

On obtient de même des magnésiens en faisant agir sur le métal tous les iodures, bromures ou chlorures alcooliques primaires ou secondaires (mais pas tertiaires).

Il faut citer aussi, comme organo-métalliques mixtes, les dérivés du zinc, étudiés surtout par Blaise (1911).

