

Bibliothèque numérique

medic@

**Engel, M. R.. - La série grasse et la
série aromatique. Comparaison des
deux séries**

1876.

***Paris : A. Parent, imprimeur de
la Faculté de médecine***
Cote : 90975

LA SÉRIE GRASSE

ET LA

SÉRIE AROMATIQUE

LA SÉRIE GRASSE
SERIE AROMATIQUE

6
FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS.

CONCOURS POUR L'AGRÉGATION

(Section des sciences physiques)

LA SÉRIE GRASSE

ET LA

SÉRIE AROMATIQUE

Comparaison des deux séries

THÈSE
PRÉSENTÉE ET SOUTENUE

PAR

M. R. ENGEL,

Docteur en médecine et docteur ès-sciences,
Préparateur de chimie à la Faculté de médecine de Nancy.

Natura non facit saltus.
Linné.



PARIS

A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
29-31, rue Monsieur-le-Prince, 29-31.

1876

0 1 2 3 4 5 (cm)

INTRODUCTION.

Il y a longtemps déjà, on distinguait parmi les corps dont l'ensemble constitue la chimie organique, deux grands groupes : celui des *composés gras* et celui des *composés aromatiques*.

Aucune idée scientifique bien nette n'était attachée à ces mots.

Dans le premier groupe rentraient les graisses et les composés qui en dérivent ; dans le second, les essences et les corps qui se rangent autour de l'acide benzoïque, et dont plusieurs possèdent une odeur aromatique.

Ces corps, riches en charbon, ayant dans leurs propriétés certaines allures particulières, formèrent, à quelques exceptions près, dans la classification en séries de Gerhardt, des séries isologues des séries grasses.

Aujourd'hui on a subdivisé ce groupe de composés en deux autres ; l'un comprenant *les corps aromatiques proprement dits*, et l'autre *les produits d'addition de la série aromatique*, substances plus riches en hydrogène et pouvant se transformer facilement en composés aromatiques proprement dits.

Je ferai d'abord l'étude comparative des composés gras et des composés aromatiques proprement dits, et je dirai en terminant quelques mots des produits d'addition de la série aromatique, qui sont pour ainsi dire des termes de transition entre les deux séries.

Sous le nom de COMPOSÉS AROMATIQUES PROPREMENT DITS, je décrirai les dérivés de substitution de la benzine et de quel-

Engel

1

ques autres carbures qui se rapprochent, par leurs propriétés, de la benzine.

Dans l'une et l'autre classe de composés, on peut substituer, à 1 ou plusieurs H des carbures, les groupes alcooliques CH_2OH , carboxylique COOH , aldéhydique CHO ..., etc., et obtenir ainsi des alcools, des acides, des aldéhydes.... etc.

Les fonctions de ces composés sont, dans leur ensemble, les mêmes dans les deux séries.

Ce sont là des traits communs de leur histoire.

Mais la présence du noyau C_6H_6 , dans les composés aromatiques :

1° *Imprime à ces composés des propriétés nouvelles, profondes, et qui sont spéciales à ce noyau;*

2° *Modifie, d'une façon plus superficielle, les propriétés tenant à la fonction elle-même.*

J'étudierai donc dans deux chapitres :

1° Les propriétés spéciales du noyau C_6H_6 , les fonctions nouvelles de ce noyau, et je comparerai ces propriétés à celles d'un carbure quelconque de la série grasse ;

2° Les composés appartenant *par leur noyau* à la série aromatique, et jouissant des propriétés spéciales de ce noyau, et *par leur fonction*, à la série grasse et partageant, sauf certaines modifications, les propriétés de ces fonctions.

Là ne s'arrêtera pas cette étude.

On sait en effet que tous les carbures d'hydrogène peuvent être rangés en séries comme le tableau ci-joint le fait comprendre, séries dans lesquelles les termes diffèrent les uns des autres par (CH_2) dans les séries

verticales (*carbures homologues*), et par H^2 dans les séries horizontales (*carbures isologues*).

Les différentes séries homologues sont donc des isologues de la première série dite : *série grasse saturée*.

La comparaison que je ferai, dans les deux premiers chapitres, des propriétés des composés gras et des composés aromatiques, comprendra tous les carbures d'une série homologue grasse (la première par exemple C^nH^{2n+2}), et d'une série homologue aromatique (la première aussi C^nH^{2n-6}), avec leurs composés hétérologues respectifs.

Dans un troisième chapitre, je comparerai les séries isologues dans chacun des deux grands groupes de composés. J'aurai à étudier dans ce chapitre les noyaux aromatiques autres que la benzine et qui en dérivent, comme je l'ai déjà dit.

Les propriétés des corps faisant partie des deux séries, seront alors parfaitement connues dans leurs analogies et dans leur différence.

Il me restera à parler de la constitution du noyau C^6H^6 et des composés aromatiques. Ce sera là l'objet d'un quatrième chapitre.

Enfin de la constitution des composés aromatiques, je déduirai, dans un dernier chapitre, l'existence de trois séries d'isomères spéciales aux composés aroma-

Avant d'aborder l'étude de chacune de ses parties, je dirai quelques mots de l'état naturel des composés des deux séries, et des moyens de passer des corps de l'une à ceux de l'autre.

I. *Etat naturel.* — On sait que les graisses et beaucoup d'autres corps de la série grasse sont abondamment répandus dans l'économie animale et dans l'économie végétale.

Les composés aromatiques le sont au moins autant.

Les matières albuminoïdes appartiennent en effet à la série aromatique. Les métamorphoses de ces matières dans l'économie y donnent naissance à d'autres composés aromatiques : tyrosine, indol, indican, etc.

La cholestéroline appartient à la série aromatique, et se trouve dans l'économie animale et végétale.

Enfin dans les plantes, on trouve un très-grand nombre de composés aromatiques. Je cite au hazard :

Dans l'essence du cumin, un isomère du cumène.

Dans l'écorce de la racine de pommier, poirier, prunier, etc., la phlorizine.

Dans les feuilles de busserole, l'arbutine, dont la formule est $C^{27}H^{54}O^{14}$ (au lieu de $C^{14}H^{17}O^{17}$ adoptée jusqu'à ces derniers temps (*Haslavetz et Habermann, Bul. soc. chim.*, XXV, 37)).

L'indigotine, l'orcine, l'alizarine, etc., sont des composés aromatiques extraits des végétaux.

Parmi les produits d'addition de la série aromatique, on peut citer les camphres, l'essence de térebinthine, etc., qu'on retire également des végétaux.

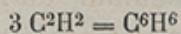
II. *Passage des corps de la série grasse à ceux de la série aromatique.* — 1^o On sait que sous l'influence d'une forte chaleur, un grand nombre de composés gras et même des plus simples, donnent naissance à des composés aromatiques, (benzine, phénol, etc.) cette transformation ne

se fait pas par une réaction simple. On ne peut l'exprimer par une formule.

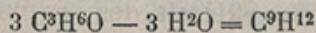
G'est ainsi que, lorsqu'on fait passer des vapeurs d'acide acétique ou d'alcool dans un tube chauffé au rouge, on obtient de la benzine, du phénol, et même de la naphtaline.

C'est du goudron de houille que l'industrie extrait la benzine, le toluène qui servent à obtenir les matières colorantes artificielles;

2^o Lorsqu'on chauffe l'acétylène C^2H^2 à une température voisine du rouge sombre, on obtient de la benzine par la condensation de trois molécules d'acétylène en une seule. Cette synthèse de la benzine est due à Berthelot.



3^o Lorsqu'on traite l'acétone par les déshydratants, l'acide sulfurique par exemple, on obtient un carbure aromatique, le mésitylène. Il y a dans cette réaction condensation de 3 molécules d'acétone en une seule avec perte de 3 molécules d'eau.



Cette réaction a été étendue à la méthyléthylacétone (1).

Par l'action de l'acide sulfurique sur un mélange de diméthylacétone et de méthyléthylacétone Jabobsen a obtenu :

1^o Un hydrocarbure $C^{10}H^{14}$ (diméthyléthyle-benzine ;

(1) Jacobsen. *Deuts. chim. gesells.*, t. VII, p. 1430 et *Bull. Soc. chim.*, XXIV, 72.

2^o un hydrocarbure C¹¹H¹⁶ (méthyldiéthyle-benzine) ;
3^o un hydrocarbure C¹²H¹⁸ (triéthyle-benzine).

Schrohe (*Deuts chem. gesells.*, t. VIII, p. 17), a constaté que l'allylène est absorbé par l'acide sulfurique avec élévation de température. Si l'on distille cette solution après l'avoir étendue d'eau, on obtient deux couches, dont la supérieure est du mésitylène pur. Depuis (*ib.*, t. VIII, p. 367), l'auteur a constaté que l'acide sulfurique saturé d'allylène, étendu de beaucoup d'eau et soumis à la distillation, fournit de l'acétone. Il est donc probable que le mésitylène obtenu en distillant l'acide sulfurique saturé d'allylène et étendu de peu d'eau, doit son origine à l'acétone fournie en premier lieu ;

4^o La benzine hexachlorée n'est autre chose que le chlorure de carbone que Julin a découvert, en dirigeant la vapeur de dichlorure de carbone ou de chloroforme, dans un tube chauffé au rouge. Le chlorure de Julin a donc été obtenu en partant des composés gras. L'identité du chlorure de Julin et de la benzine hexachlorée a été reconnue par Basset, et confirmée par Berthelot et Jungfleisch.

5^o En faisant absorber l'acétylène par l'acide sulfurique, Berthelot a obtenu un acide, qu'il nomme acétylénosulfurique, qui, sous l'influence de la potasse en fusion, donne du phénol en proportion notable et de la benzine (*Berthelot, Bul. soc. chim.*, XIII, 24).

6^o Dans l'action du chloroforme sur l'éther acétylo-acétique sodé, Oppenheim et Pfaff ont obtenu l'éther d'un acide oxuvitique. L'acide oxuvitique distillé avec de la baryte fournit du métacrésyol. (*Bull. Soc. ch.*, XXII, 552.)

7^o Dans la décomposition de l'acide pyruvique sous l'influence des bases, il se forme plusieurs acides (uvique, uvitique, uvitonique). L'acide uvitique appartient à la série aromatique. Distillé avec de la baryte, il donne du toluène.

8^o Enfin, il me reste à mentionner deux transformations de composés gras en produits d'addition de la série aromatique,

1^o En traitant le chlorure de diamylène chloré $C^{10}H^{19}Cl$. Cl^2 par la potasse, on obtient du rutylène chloré $C^{10}H^{17}Cl$, qui, soumis à l'action prolongée de la potasse se transforme en un carbure $C^{10}H^{16}$ qui, d'après ses propriétés paraît être identique avec le téribène (*Bauer et Verson. Bul. soc. chim. XIII*, 239).

2^o L'isoprène C^5H^8 sous l'influence de la chaleur se polymérise et donne un carbure téribique $C^{10}H^{16}$ qui se rapproche, par ses propriétés, de l'isotérébenthène. (*Bouchardat Comptes-rendus*, 1875).

III. *Passage de la série aromatique à la série grasse.* 1^o Les composés aromatiques sous l'influence d'actions puissantes, notamment sous celle d'oxydants énergiques, donnent des composés gras et toujours au moins un composé aromatique plus simple que celui dont on est parti. Ce n'est que lorsque la décomposition est complète que ce corps manque et alors les produits de l'oxydation sont les composés les plus simples de la série grasse (Acide carbonique et acide oxalique).

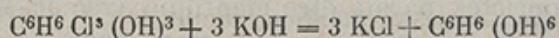
Nous trouvons même, dans ce fait, un moyen de déterminer si certains corps dont la constitution est encore inconnue dérivent ou non du groupement C^6H^6 , c'est-à-dire, s'ils appartiennent à la série aromatique. En effet,

dans ce cas, en les oxydant incomplètement et les décomposant ainsi en corps plus simples, nous trouverons parmi ces corps, à côté de composés gras, des composés aromatiques.

2^o Lorsqu'on fait réagir l'acide hypochloreux sur la benzine on obtient un composé $C_6H_6Cl^3(OH)^3$, la *trichlorhydrine phénosique*.

Cette trichlorhydrine sous l'influence du carbonate de sodium donne naissance à un corps particulier $C_6H_6(OH)^6$ auquel Carius a donné le nom de *phénose* (1).

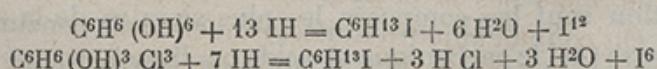
Le mode de formation de la phénose est exprimé par l'équation.



C'est là, dit l'auteur, le premier exemple d'un passage effectué de la série aromatique à la série grasse. Toutefois il faut remarquer qu'avant le mémoire de Carius, on connaissait le composé $C_6H_6Cl^6$ qui s'obtient par l'union directe du chlore et de la benzine sous l'influence des rayons solaires. (*Mitscherlich.*)

Il est probable, en effet, que la trichlorhydrine et la phénose possèdent une constitution analogue à celle de l'hexachlorure de benzine dont je parlerai plus loin.

La phénose et la trichlorhydrine phénosique sont réduites par l'acide iodhydrique et le produit de cette réaction est l'iodhydrate d'hexylène.



La production d'iodhydrate d'hexylène en partant de la benzine prouve nettement la possibilité du passage

(1) Carius, *Annal. der chem.*, CXXXVI, 313.

d'un corps de la série aromatique à un corps de la série grasse.

3° La transformation de la benzine en hydrure d'hexyle a été faite directement par l'action de l'acide iodhydrique sur la benzine (Berthelot). Cette réaction a été étendue par l'auteur à un très-grand nombre de composés aromatiques.

4° Dans l'action de l'acide iodhydrique sur le toluène, le cumène, le phénol etc. Berthelot a obtenu également de l'hydrure de propyle. La transformation s'opère avec séparation de charbon. (1)

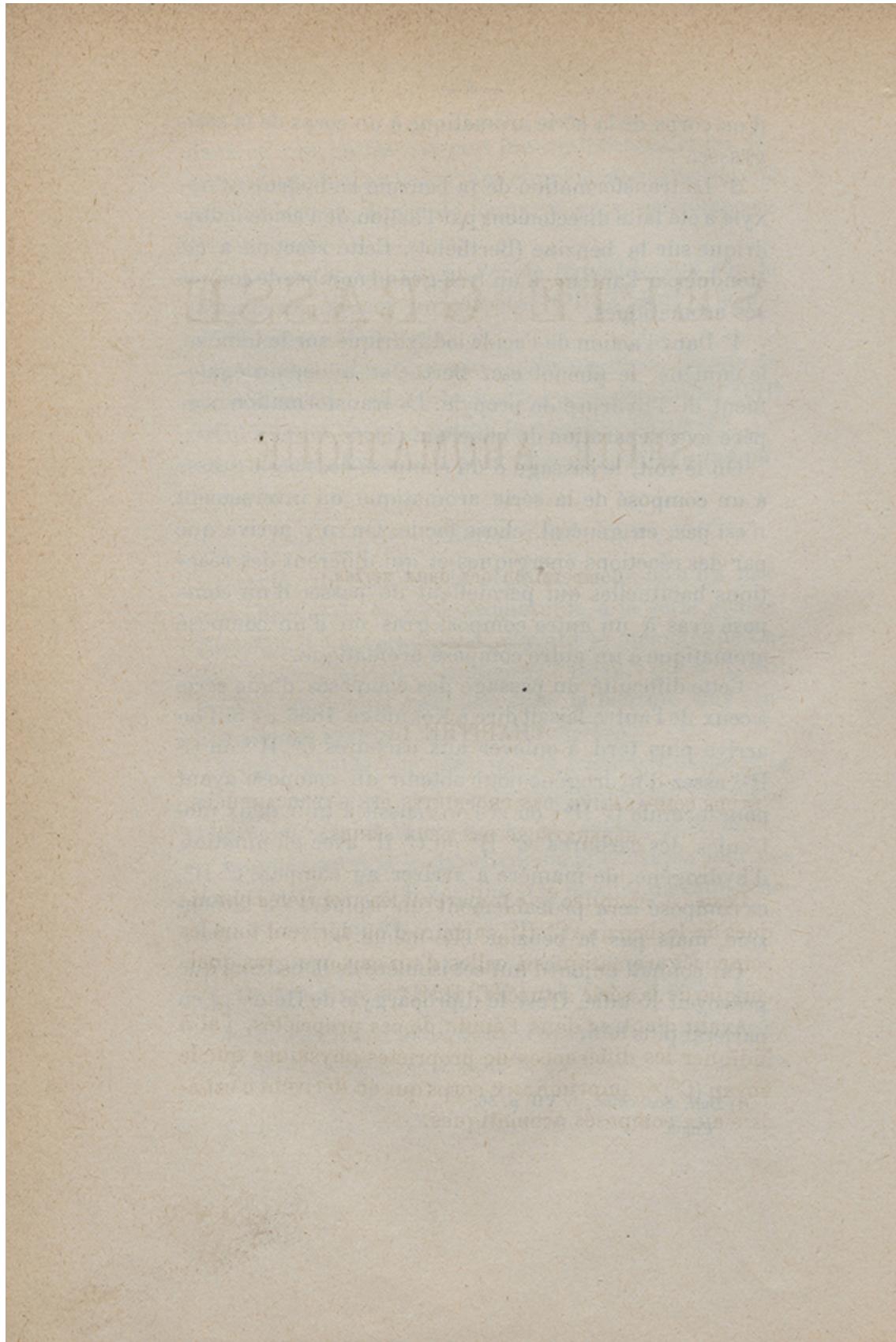
On le voit, le passage d'un composé de la série grasse à un composé de la série aromatique ou inversement n'est pas, en général, chose facile. On n'y arrive que par des réactions énergiques et qui diffèrent des réactions habituelles qui permettent de passer d'un composé gras à un autre composé gras ou d'un composé aromatique à un autre composé aromatique.

Cette difficulté du passage des composés d'une série à ceux de l'autre faisait dire à Kékulé en 1866 : « Si l'on arrive plus tard à enlever aux carbures $C^6 H^{14}$ ou $C^6 H^{12}$ assez d'hydrogène pour obtenir un composé ayant pour formule $C^6 H^6$; ou si l'on réussit à unir deux molécules des carbures $C^5 H^6$ ou $C^3 H^4$ avec élimination d'hydrogène, de manière à arriver au composé $C^6 H^6$, ce composé sera probablement un isomère de la benzine, mais pas la benzine elle-même. »

On connaît aujourd'hui cet isomère de la benzine que prévoyait Kékulé. C'est le dipropargyle de Henry. J'en parlerai plus loin.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. VII, p. 56.

Engel.



LA

SÉRIE GRASSE

ET LA

SÉRIE AROMATIQUE

Comparaison des deux séries.

CHAPITRE I.

ÉTUDE COMPARATIVE DES PROPRIÉTÉS DES HYDROCARBURES GÉNÉRATEURS DES DEUX SÉRIES.

Dans ce chapitre je comparerai les propriétés chimiques de la benzine $C_6 H_6$, carbure d'où dérivent tous les composés aromatiques à celles d'un carbure gras quelconque de la série saturée $C_n H^{2n}H^{2n+2}$.

Avant d'entrer dans l'étude de ces propriétés, j'ai à indiquer les différences de propriétés physiques que le noyau $(C_6)^{VI}$ imprime aux corps qui en dérivent c'est-à-dire aux composés aromatiques.

I. Propriétés physiques.

L'on sait depuis les travaux de Landolt, que l'énergie réfractive spécifique d'un corps, c'est-à-dire le quotient de l'indice diminué d'une unité, par la densité $\frac{n-1}{d}$, est à peu près indépendante de la température et de l'état de solution, de sorte que l'on peut calculer l'énergie réfractive spécifique par une simple règle d'alliage.

L'on a étendu même cette relation aux combinaisons et calculé ainsi l'énergie réfractive spécifique d'un corps à l'aide des énergies réfractives des éléments ; le groupement influant assez peu sur le résultat du calcul pour qu'on put le négliger.

M. Gladstone a trouvé, par une étude approfondie de la question que cette influence devenait cependant très-sensible dans certains cas, et c'est précisément l'examen des corps de la série aromatique comparés à ceux de la série grasse qui l'a mené à cette conclusion.

Etant données les énergies réfractives spécifiques des éléments C, H, O (nombres déterminés d'ailleurs indirectement par l'accroissement ou la diminution qu'amènent dans l'énergie réfractive spécifique de divers composés les variations dans la proportion de carbone, d'hydrogène et d'oxygène), on peut calculer facilement l'énergie réfractive de tous les corps de la série grasse. Si on multiplie les énergies réfractives par le poids atomique ou moléculaire, selon que l'on a à faire à un corps simple ou à un corps composé et si l'on appelle ce nouveau facteur $P \frac{(n-1)}{d}$ équivalent de réfraction, on n'aura qu'à faire la somme des équivalents de réfraction des

composants pour avoir l'équivalent de réfraction du composé.

Or, ce même calcul appliqué aux corps renfermant $(C^6)^{VI}$ donne toujours des résultats trop faibles et il faut ajouter aux nombres calculés un nombre qui grandit au fur et à mesure qu'il y a plus de groupes benziques dans les molécules, ainsi qu'on le voit par le tableau suivant.

	Nombres à ajouter à l'équivalent de réfraction calculée.
Composés gras	Hydrocarbures saturés C^nH^{2n} + 0
	Hydrocarbures C^nH^{2n} + 0
Composés aromatiques	Terpènes C^nH^{2n-4} + 3
	Benzine et homologues C^nH^{2n-6} + 6
	Naphtaline C^nH^{2n-12} + 14
	Anthracène C^nH^{2n-18} + 17

Les mêmes relations se montrent dans les composés oxygénés tels que les camphres, le carvol, l'anithol etc.

Que l'accroissement de l'équivalent de réfraction soit du comme le dit Gladstone à la présence du noyau benzique, ou plus simplement à une saturation plus grande du carbone par lui-même, il importe peu; toujours est-il qu'une variation mesurable dans un caractère physique important, suit pas à pas les variations de propriétés chimiques dont nous allons parler. (1)

Les études calorimétriques devront manifester évidemment cet état de saturation particulier des composés aromatiques. Nul doute que leur chaleur de combustion ne soit inférieure, toutes choses égales d'ailleurs, à celle des corps de la série grasse.

(1) *Journ. of the chem. Society*, VIII (2), 101 et 147.

La benzine C_6H_6 , par exemple, possède une chaleur de combustion inférieure à celle de l'acétylène C_2H_2 , puisque ce dernier gaz se polymérise avec dégagement de chaleur.

Mais les données expérimentales sont trop peu nombreuses sur ce sujet intéressant pour qu'il soit possible de formuler une loi quelconque.

Enfin on sait qu'un grand nombre de composés de la série grasse jouissent du pouvoir rotatoire.

On ne connaît, que je sache, aucun corps de la série des composés aromatiques proprement dits qui jouisse de ce pouvoir. Et lorsque d'un des produits d'addition de la série aromatique jouissant du pouvoir rotatoire, on passe à un composé aromatique proprement dit, le nouveau corps ne possède plus de pouvoir rotatoire.

II. Propriétés chimiques.

La benzine, de même que les hydrocarbures de la série grasse, peut donner naissance à des dérivés de substitution, comme je l'ai déjà dit.

Je vais passer en revue les principaux dérivés.

A. — *Dérivés chlorés.* Lorsqu'on fait agir à la lumière diffuse le chlore sur la benzine, on obtient une série de produits de substitution parfaitement connus aujourd'hui. (Jungfleisch).

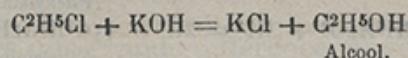
L'action du chlore sur l'éthane C_2H_6 donne de même, naissance à une série de produits de substitution analogue aux dérivés substitués de la benzine, comme le fait comprendre le tableau suivant.

Dérivés chlorés de la benzine. Dérivés chlorés de l'éthane.

C^6H^5Cl	Benzine monochlorée	C^2H^5Cl	Ethane monochloré
$C^6H^4Cl^2$	dichlorée	$C^2H^4Cl^2$	dichloré
$C^6H^3Cl^3$	trichlorée, etc.	$C^2H^3Cl^3$	etc.
$C^6H^2Cl^4$		$C^2H^2Cl^4$	
C^6HCl^5		C^2HCl^5	
C^6Cl^6		C^2Cl^6	

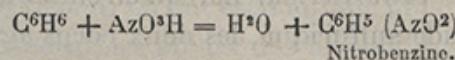
Mais si nous comparons entre eux la benzine monochlorée et l'éthane monochloré, par exemple, nous constatons entre ces deux corps une différence profonde.

a. L'éthane monochloré perd son chlore lorsqu'on le traite par la potasse.



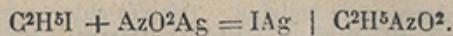
b. La benzine monochlorée ne perd pas son élément halogène sous l'influence de la potasse même en fusion.

B. Dérivés nitrés. a. Lorsqu'on traite la benzine par de l'acide nitrique, on obtient des produits de substitution nitrés.



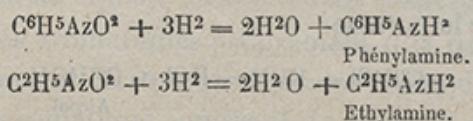
Lorsqu'on chauffe le mélange de benzine et d'acide nitrique, il se forme de la binitrobenzine $C^6H^4 (AzO^2)^2$ ou même de la trinitrobenzine $C^6H^3 (AzO^2)^3$.

b. L'éthane ne subit aucune action analogue de la part de l'acide azotique. Les dérivés nitrés des carbures gras ne peuvent s'obtenir qu'indirectement. Le nitréthane s'obtient en effet par l'action de l'iode d'éthyle sur l'azotite d'argent. (*Meyer et Stueber Deuts. Chem. ges.* V. p. 399).



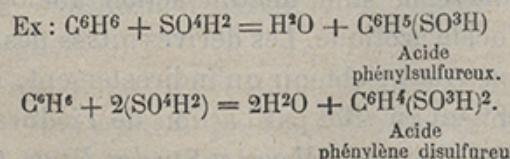
Il est donc au point de vue de la production une différence notable entre la nitrobenzine et le nitréthane. Les propriétés de ces deux corps présentent au contraire une grande analogie. Tous deux, sous l'influence de l'hydrogène naissant, perdent leur oxygène avec production d'une ammoniaque composée.

On a obtenu, en effet de l'éthylamine en partant du nitréthane (*Meyeret Stueber*) et de la propylamine à l'aide du nitropropane. (*Cahours. C. Rend. XXVI. 139*).



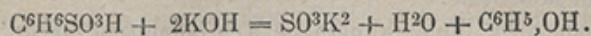
Le nitrite d'éthyle $\text{Az} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ isomère du nitréthane $\text{Az} \begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ se dédouble par l'action de l'hydrogène naissant en alcool et ammoniaque, et jusque dans ces derniers temps, on avait considéré comme spéciale à la série aromatique le procédé de Zinin pour la production des amines. (Action de l'hydrogène naissant sur les produits de substitution nitrés.)

C. Dérivés sulfureux. a. Lorsqu'on chauffe la benzine avec de l'acide sulfurique, les deux corps agissent l'un sur l'autre; il s'élimine de l'eau et l'on obtient des acides, qu'on a appelés sulfoconjugués, par la substitution du reste sulfureux SO_3H à un ou plusieurs atomes d'hydrogène.



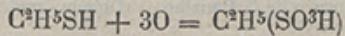
Ces acides sulfoconjugués fondus avec de la potasse,

donnent des phénols par la substitution de l'oxhydryle aux restes SO_3^2 H. (Dusart, Wurtz, Kékulé).

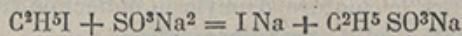


b. L'éthane n'est pas attaqué par l'acide sulfurique.

On obtient pourtant un acide éthylsulfureux analogue à l'acide phénylsulfureux, mais indirectement, par l'oxydation du mercaptan :



ou bien par l'action de l'iodure d'éthyle sur le sulfite de sodium



ou par d'autres procédés encore.

S'il existe une grande différence, quant au mode ou formation des dérivés sulfureux, de la benzine et de l'éthane, il est à remarquer que les propriétés chimiques de ces deux corps présentent une certaine analogie.

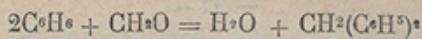
Ainsi comme l'acide phénylsulfureux, l'acide éthylsulfureux n'est pas décomposé par l'ébullition avec une solution de potasse et ne l'est que sous l'influence de la potasse en fusion. Ce fait est d'autant plus remarquable que, en général, les éthers des alcools gras sont facilement décomposés par la potasse. L'acide éthylsulfurique (*sulfovinique*) est décomposé par la simple ébullition de sa solution aqueuse.

Nous venons de voir que la benzine échangeait facilement plusieurs atomes d'hydrogène contre des éléments divers. Cette propriété de la benzine se voit nettement dans les faits suivants :

Lorsqu'on traite la benzine par une aldéhyde, soit par exemple l'aldéhyde formique, l'oxygène de l'aldéhyde enlève à froid de l'hydrogène à la benzine, et l'on obtient un carbure nouveau d'*diphénylméthane*, qui n'est autre chose que du méthane dans lequel deux hydrogènes sont remplacés par le phényle.

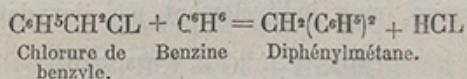
Engel.

3



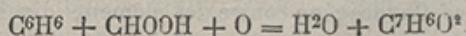
(Böyer Bul. Soc. chim. XX, 208). Cette réaction a été généralisée par l'auteur. Le chloral (aldéhyde trichloracétique) agit également sur la benzine.

Le même corps, diphénylméthane, a été obtenu par Zincke. (Deuts. Chem. Ges. t. IV, p. 298, t. VI, p. 119), par l'action de la poussière de zinc sur un mélange de benzine et de chlorure de benzyle. La benzine perd ici encore de l'hydrogène.



En distillant sur de la poudre de zinc, le toluène avec un chlorure d'un alcool gras, le chlorure d'amyle on obtient de l'amyle toluène bouillant à 209°. (Pabst. *Expérience inédite*).

D. Produits d'oxydation. a. -- La benzine offre une grande résistance aux agents d'oxydation. Lorsque ces agents sont très-puissants, la molécule se détruit et il se forme de l'anhydride carbonique et de l'acide oxalique. En outre, on trouve parmi les produits d'oxydation de petites quantités des acides benzoïque $C_7H_6O_2$ et phthalique $C_8H_6O_4$ qui, comme on le voit par leurs formules, renferment plus de carbone que la benzine et se sont, par conséquent, formés par synthèse, c'est-à-dire, qu'une molécule de benzine étant détruite avec formation d'acide carbonique et d'acide formique, ce dernier concourt à la formation de l'acide benzoïque et de l'acide phthalique en se soudant à une molécule de benzine non encore détruite, l'une et l'autre molécule perdant de l'hydrogène par oxydation.



Jamais on n'obtient dans l'oxydation de la benzine d'acide renfermant 6 atomes de carbone.

De La Rue et Muller ont pourtant signalé un acide ayant pour formule $C_6H_4O_2$, en oxydant le goudron de houille par l'acide azo-

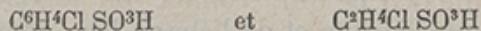
tique faible. Depuis ils ont reconnu eux-mêmes que cet acide n'était autre chose que de l'acide benzoïque impur.

Carius a aussi décrit un acide $C_6H_4O_2$ qu'il a nommé *Acide benzénique*. Il avait obtenu cet acide précisément dans l'action d'un oxydant sur la benzine. L'acide de Carius ressemble par toutes ses propriétés à l'acide benzoïque. Son point de fusion est situé au-dessus de 110° . (L'acide benzoïque pur fond à 120° ; l'acide impur à une température plus basse.)

L'existence de l'acide benzénique n'est du reste plus admise aujourd'hui par aucun chimiste.

b. Les carbones gras, au contraire, donnent par oxydation des acides renfermant le même nombre de carbone qu'eux (1).

E. *Dérivés mixtes*.— Il est possible aussi d'obtenir dans les deux séries des composés dans lesquels une partie de l'hydrogène est remplacé par du chlore, l'autre par le groupe AzO^3 ou SO^3H . On connaît, par exemple, les composés.



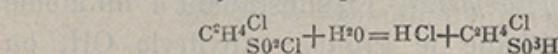
Le premier est l'acide monochlorophénylsulfureux, le second l'acide monochloréthylsulfureux. (2)

Mais :

a. On obtient l'acide monochlorophénylsulfureux en traitant la benzine monochlorée par l'acide sulfurique (Hutchings 1857).

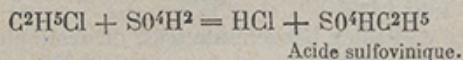
(1) Berthlot. *Bull. Soc. chim.*, XIV, 413 et XXIII, p. 197.

(2) L'acide monochloréthylsulfureux qu'on ne peut obtenir comme l'acide chlorophénylsulfureux s'obtient indirectement en décomposant le chlorure chloréthysulfureux par l'eau.



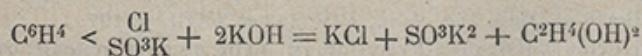
Le chlorure chloréthysulfureux s'obtient du reste par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide iséthionique (Kolbe).

b. Lorsqu'on traite de même le chlorure d'éthyle et, en général semble-t-il tous les hydrocarbures mono-chlorés de la série grasse par l'acide sulfurique, il se produit de l'acide chlorhydrique et un acide conjugué exempt de chlore, le reste SO^4H se substituant à cette atome (1).



Autrement dit lorsqu'un hydrogène de la benzine se trouve remplacé par du chlore, du brome, de l'iode, de l'azotyle, etc., les autres hydrogènes du nouveau corps peuvent être remplacés comme ceux de la benzine elle-même, et par les mêmes procédés. On obtient, par exemple, la benzine chloronitrée $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzO}^2)\text{Cl}$ en traitant par l'acide azotique la benzine monochlorée ; l'acide nitrophénylsulfureux $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzO}^2)(\text{SO}^3\text{H})$ en traitant l'acide phénylsulfureux par l'acide nitrique, etc. Il existe donc, d'une façon générale entre les dérivés étudiés jusqu'ici de la benzine et de l'éthane les mêmes différences qu'entre ces deux carbones eux-mêmes.

Il importe toutefois de remarquer que la benzine monochlorée n'est pas attaquée par la potasse en fusion ; mais aussitôt qu'on y fait entrer le reste SO^3H , la potasse provoque facilement la substitution de l'hydroxyle au chlore en même temps qu'à SO^3H . En effet, Oppenheim et Vogt ont obtenu la résorcine en faisant fondre avec de la potasse l'acide chlorophénylsulfureux.



F. Dérivés hydroxylés. — En substituant à un atome d'hydrogène l'éthane le groupe oxhydryle OH , on

(2) Oppenheim et Vogt. *Bull. Soc. chim.*, X, 122.

obtient l'hydrate d'éthyle C_2H_5OH . Une substitution analogue dans la benzine donne l'hydrate de phényle C_6H_5OH . Le résidu C_6H_5 ayant reçu le nom de phényle.

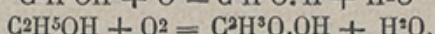
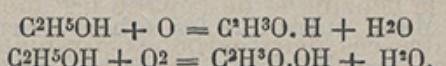
Ce sont les dérivés hydroxylés de la benzine et des carbures gras qui, de tous les dérivés étudiés jusqu'à présent, présentent les différences les plus profondes. Ces différences sont telles qu'on a fait des dérivés hydroxylés de la benzine une fonction chimique nouvelle.

Le composé C_2H_5OH est un *alcool*.

Le composé C_6H_5OH est un *phénol*.

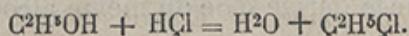
Je vais comparer les propriétés du phénol à celle des alcools primaires.

I. — a. Les alcools primaires donnent sous l'influence des agents d'oxydation une aldéhyde et un acide correspondants :



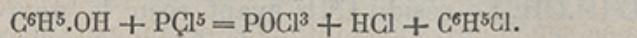
b. Le phénol s'oxyde difficilement et ne donne jamais naissance ni à une aldéhyde, ni à un acide correspondants.

II. — a. Les alcools font la double décomposition avec les acides énergiques, comme l'acide chlorhydrique, fournissant ainsi de l'eau et un éther simple ou composé.



b. Le phénol n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique. On ne peut obtenir le chlorure de phényle que

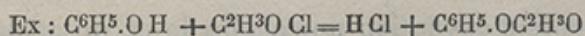
par l'action du perchlorure de phosphore et jamais par l'action directe de l'acide chlorhydrique.



Les chlorures d'éthyle et de phényle sont respectivement identiques avec l'éthane et la benzine monochlorés, dont j'ai déjà parlé.

III. — *a.* Les alcools donnent facilement les éthers composés correspondants aux acides faibles ; (il suffit le plus souvent d'ajouter un peu d'acide sulfurique au mélange d'alcool et d'acide et de chauffer le tout).

b. Le phénol ne s'éthérifie que très-difficilement. Pour remplacer dans ce corps l'hydrogène de l'oxhydryle par un radical acide, il faut traiter le phénol par le chlorure de l'acide.

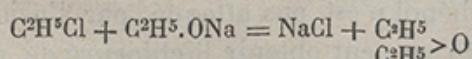


IV. — Le phénol comme les alcools peut donc donner des éthers. Mais, outre que les éthers correspondants au phénol ne peuvent s'obtenir par les procédés à l'aide desquels on prépare les éthers des alcools, ils jouissent également de propriétés différentes.

a. Les éthers alcooliques sont en général facilement saponifiables.

b. Les dérivés éthérés des phénols sont au contraire beaucoup plus stables.

V. — *a.* En faisant réagir le chlorure d'un radical alcoolique sur le dérivé iodé du même alcool, on obtient un *éther proprement dit*.

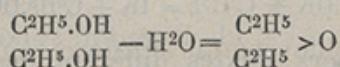


b. Le chlorure de phényle ne réagit pas sur le phénate de sodium ; il est donc impossible d'obtenir par ce procédé l'éther proprement dit du phénol.

On comprend que le chlorure de phényle ne perde pas son chlore sous l'influence du phénate de potassium puisqu'il résiste même à l'action de la potasse en fusion.

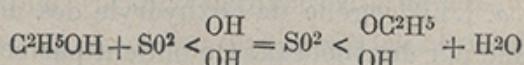
L'oxyde de phényle a pourtant été obtenu. Il se forme par une réaction compliquée dans la distillation sèche du benzoate de cuivre (List et Limprecht). Il a été obtenu aussi par l'action de la chaleur sur un mélange de sulfate de diazobenzol et de phénol. (Hoffmeister.)

a. On obtient aussi l'éther proprement dit de l'alcool en chauffant l'alcool avec des corps avides d'eau, tels que le chlorure de zinc, qui déterminent la formation d'une molécule d'eau aux dépens de deux molécules d'alcool.



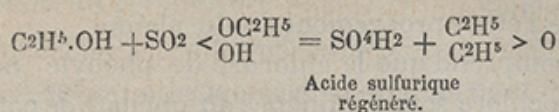
Et en faisant réagir l'alcool sur l'acide sulfurique, à une température de 140° environ. Une quantité limitée d'acide sulfurique peut transformer des quantités presque infinies d'alcool en éther. Les formules suivantes rendent compte de ce fait, sans qu'il soit nécessaire de l'expliquer plus longuement (Théorie de Williamson).

1^{re} phase.



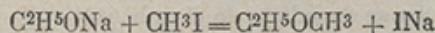
Acide sulfovinique.

2^e phase.



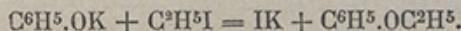
b. Avec le phénol rien de semblable ne se passe sous l'influence de l'acide sulfurique (V. p.).

VI. — *a.* En faisant agir le chlorure d'un radical d'alcool sur le dérivé iodé d'un autre radical d'alcool on obtient un éther mixte.



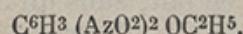
Lorsqu'on traite un éther mixte par l'acide azotique, il se dédouble et donne des composés correspondants à chacun des deux radicaux qu'ils renferment.

b. On obtient de même des phénates de radicaux alcooliques, c'est-à-dire, des éthers mixtes en partant du phénol.



Mais ces éthers mixtes diffèrent des éthers mixtes gras en ce que, sous l'influence de l'acide azotique, ils réagissent intégralement en donnant un produit unique.

Ainsi l'éthylphénol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ traité par l'acide azotique donne le corps :



C'est le dinitrophénate d'éthyle (Cahours).

VII. — *a.* L'hydrogène de l'oxhydryle des acides est remplaçable par des métaux. On obtient par cette substitution des *éthylates métalliques* (Ethylates de thallium, de baryum) ces éthylates s'obtiennent plus difficilement

que les *phénates*. De plus ils sont saponifiables très-fa-
cilement par l'eau (Berthelot).

b. Les phénols se rapprochent plus des acides que les
alcools et font la double décomposition avec les hy-
drates alcalins à la manière des acides. Les phénates
sont un peu plus stables que les alcoolates et ne sont
pas dédoublés à froid par l'eau, mais ils sont saponi-
finés par l'ébullition de leur solution aqueuse.

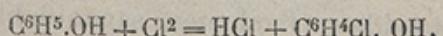
VIII. — Le phénol diffère encore des alcools par
d'autres propriétés ; qui tiennent non pas à l'oxhydryle,
qui, dans le phénol, est substitué à l'hydrogène de
la benzine, mais au reste phényle du noyau C_6H_6 .

Ces propriétés seront en tout semblables à celles déjà
décrisées de la benzine. Je suivrai dans l'exposition de
cette deuxième série de propriétés du phénol l'ordre
adopté au commencement de ce chapitre.

1^o *a.* L'alcool sous l'influence du chlore donne naiss-
ance à du chloral, mais jamais à de l'alcool chloré
 C_2H_4ClOH .

L'hydrate d'éthyle chloré est néanmoins connu. C'est la mono-
chlorhydrine du glycol obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique
sur le glycol. (Wurtz.)

b. Le phénol, sous l'influence du chlore donne au
contraire facilement naissance à un phénol chloré, mo-
nochlorophénol, c'est-à-dire, à un corps dans lequel un
hydrogène du groupe phényle est remplacé par du
chlore, un autre comme dans le phénol lui-même par
de l'oxhydryle.

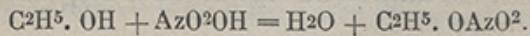


Engel.

4

On obtient même pas l'action du chlore sur le phénol un dichlorophénol $C_6H^3Cl^2OH$ (Laurent. Fischer); un trichlorophénol $C_6H^2Cl^3OH$.

2^o a. L'alcool, sous l'influence de l'acide azotique ou bien s'oxyde en donnant les produits d'oxydation de l'alcool (aldéhyde et acide acétique) ou bien donne naissance à un éther, le nitrate d'éthyle.

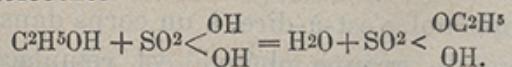


Ce nitrate est un corps neutre, facilement saponifiable par les agents d'hydratation, comme les éthers composés.

b. Le phénol, au contraire, donne sous l'influence de l'acide azotique des produits de substitution dans lesquels 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène du groupe phényle C_6H^5 sont remplacés par l'azotyle, l'oxhydryle du phénol restant intact.

Ces produits de substitution ne sont pas neutres. Ils jouissent de propriétés acides mieux caractérisées que celles du phénol. De plus ils ne sont pas saponifiables à la manière des éthers composés.

On connaît le nitrophénol $C_6H^4(AzO^2)OH$, le dinitrophénol $C_6H^3(AzO)^2OH$ et le trinitrophénol $C_6H^2(AzO^2)^3OH$. Ce dernier est l'*acide picrique*. Les propriétés acides de ces corps se prononcent de plus en plus, à mesure qu'on substitue un plus grand nombre de restes AzO^2 dans la molécule.



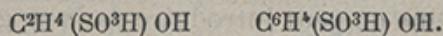
3^o a. L'alcool traité pas l'acide sulfurique donne un éther acide, le sulfate acide d'éthyle ou acide sulfovinique. Cet acide est facilement saponifiable.

b. Le phénol donne dans les mêmes conditions un acide sulfoconjugué par l'échange d'un atome d'hydrogène du groupe phényle contre le reste sulfureux SO_3H , $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})\text{OH}$. Le corps ainsi obtenu a reçu les noms d'acide *phénolsulfureux* ou acide oxyphénylsulfureux.

Il n'est pas saponifiable.

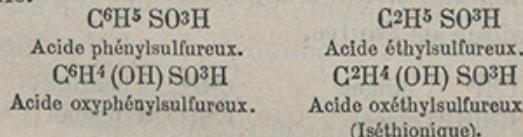
On connaît aussi un acide oxyphényldisulfureux $\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})_2\text{OH}$.

Il existe ici encore un acide gras, analogue à l'acide oxyphénylsulfureux; c'est l'acide oxéthylsulfureux en acide iséthionique.



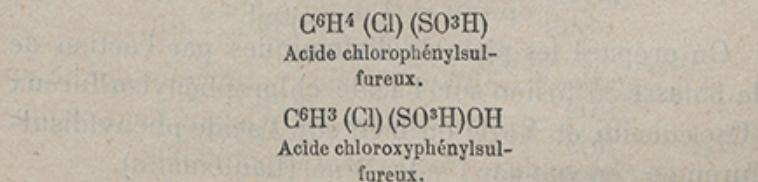
Et il est à remarquer que cet acide iséthionique se forme aussi en petite quantité par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool. On le trouve en effet dans les résidus de la préparation de l'éther ordinaire (V. p. 23).

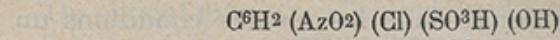
Kékulé avait déjà indiqué les analogies de ces deux acides. Ils sont tous deux remarquables par leur stabilité, et absolument comparables aux acides phénylsulfureux et éthylsulfureux dont j'ai déjà parlé.



On comprend enfin que l'on puisse remplacer les hydrogènes du groupe C_6H_5 par plusieurs éléments ou résidus différents dans les acides phénylsulfureux et oxyphénylsulfureux.

C'est ainsi que l'on connaît les composés :





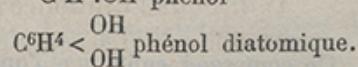
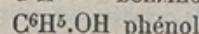
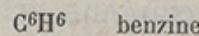
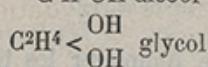
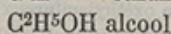
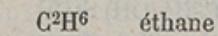
Acide nitrochloroxyphényl-sulfureux.

etc.

Dans la série grasse on connaît le composé $\text{C}^2\text{H}^4\text{ClSO}_3\text{H}$. C'est l'acide chloréthylsulfureux. Mais on n'est pas parvenu à faire jusqu'à présent, même indirectement, des composés correspondants aux acides chloroxyphénylsulfureux et nitrochloroxyphénylsulfureux.

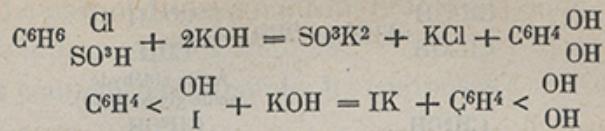
IX. — *Glycols et phénol diatomique.* — Enfin, de même qu'il est possible de remplacer dans le phénol un ou plusieurs atomes d'hydrogène du groupement C^6H^5 par le chlore ou par l'azotyle AzO_2 , ou par le résidu sulfureux SO_3H ; de même on peut introduire dans ce groupement un nouvel oxhydryle à la place d'un d'hydrogène et obtenir le corps $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{OH}$. Ce corps est deux fois phénol, comme le glycol est deux fois alcool.

Les formules suivantes font saisir les relations qui existent entre le carbure C^2H^6 , l'alcool ordinaire et le glycol d'une part, entre la benzine, le phénol et le phénol diatomique de l'autre.



Il existe plusieurs phénols diatomiques isomériques, savoir l'hydroquinone, la pyrocatechine et la résorcine. J'aurai à m'étendre un peu plus loin sur ces isoméries.

On prépare les phénols diatomiques par l'action de la potasse en fusion sur l'acide chlorophénylsulfureux (Oppenheim et Vogt) ou bien sur l'acide phényldisulfure ou encore sur l'iodophénol (Lautemann).



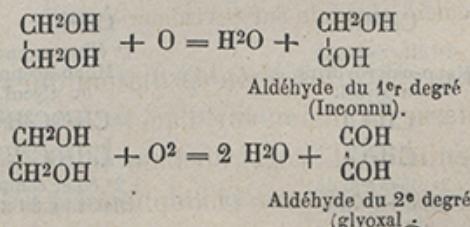
J'ai déjà fait remarquer que le chlorure de phényle qui n'est pas attaqué par la potasse en fusion, le devient lorsqu'on remplace un de ces hydrogènes par le reste, SO_3H .

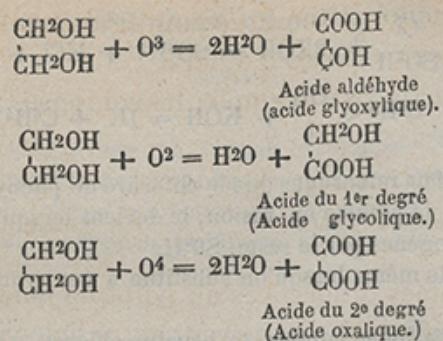
Il en est de même lorsqu'on substitue à cet hydrogène le groupe oxhydryle.

La benzine iodée comme la benzine chlorée n'est pas attaquée par la potasse en fusion. L'iodophénol $C_6H_5(OH)I$ est attaquée dans les mêmes conditions et se transforme en un phénol diatomique.

Les analogies et les différences que nous avons signalées entre les alcools et le phénol monoatomiques se retrouvent entre les alcools et le phénol diatomiques. On sait d'ailleurs qu'on retrouve dans les glycols normaux les propriétés des alcools monoatomiques avec cette différence que les réactions que les alcools monoatomiques subissent une fois, les glycols peuvent les subir deux fois. Je vais rapidement signaler ces propriétés des glycols et du phénol diatomique en les comparant entre elles comme je l'ai fait pour celles de l'alcool et du glycol.

1° a. Sous l'influence des agents d'oxydation le glycol peut donner *deux* aldéhydes, *deux* acides et un acide aldéhyde. Les formules suivantes suffisent pour rendre compte de ces faits.



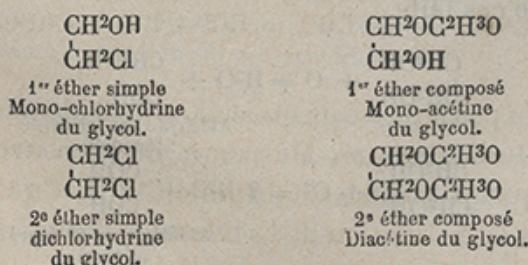


b. Le phénol diatomique ne donne ni acides ni aldéhydes correspondants sous l'influence des agents d'oxydation.

L'oxydation du phénol diatomique est beaucoup plus facile que celle du phénol. En présence d'un alcali il absorbe même directement l'oxygène de l'air. Ainsi, la pyrocatechine en solution alcaline et exposée à l'air se colore en vert puis en brun et en noir. Mais les produits formés ne sont nullement en rapports simples avec le phénol qui leur a donné naissance.

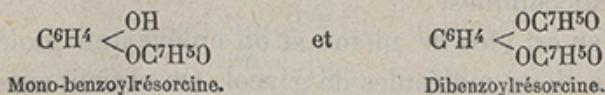
Il faut faire une exception pour l'hydroquinone qui subit une oxydation très-simple et en perdant une molécule d'hydrogène se convertit en un corps particulier, la quinone. Je reviendrai sur les propriétés de la quinone, type d'une classe du corps, spéciale à la série aromatique.

2° a. Les glycols, de même qu'ils donnent sous l'influence des agents d'oxydation deux acides, peuvent sous l'influence des acides s'éthérifier et donner deux éthers.



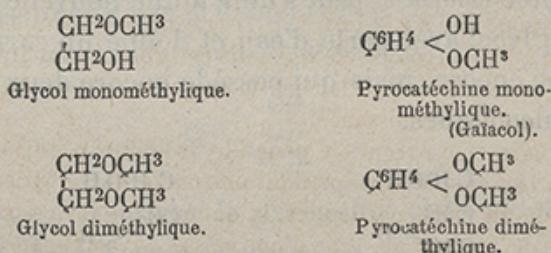
b. Le phénol diatomique peut également donner naissance à deux espèces d'éthers.

On connaît, par exemple, les composés :

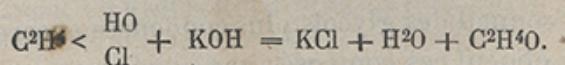


Les mêmes différences au point de vue de la facilité de l'éthérification s'observent entre l'alcool et le phénol d'une part, entre le glycol et le phénol diatomique de l'autre.

3^o On connaît également des éthers mixtes des glycols et du phénol diatomique.



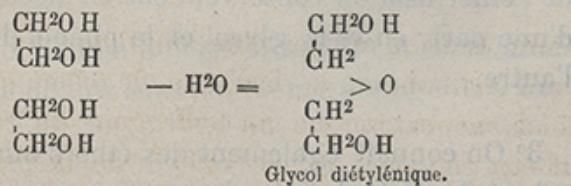
4^o a. Le glycol en perdant une molécule d'eau donne un anhydride; c'est l'*oxyde d'éthylène* que l'on obtient en traitant par la potasse la monochlorhydrine du glycol.



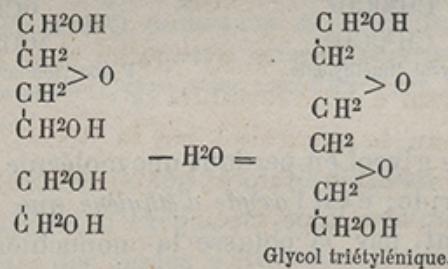
b. On n'a pas préparé jusqu'ici d'anhydride en partant du phénol diatomique. Mærker a décrit pourtant un corps auquel il attribue la formule $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ et qu'il a obtenu dans la distillation de l'acide salysilique anhydre.

5° a. Nous avons vu qu'en enlevant une molécule d'eau à deux molécules d'alcool on obtient l'éther ordinaire de cet alcool. Cet éther ne renferme plus d'oxhydryles alcooliques.

Il n'en est plus de même si on enlève une molécule d'eau à deux molécules de glycol. On obtient ainsi un anhydride qui renferme encore deux oxhydryles, comme les glycols simples.

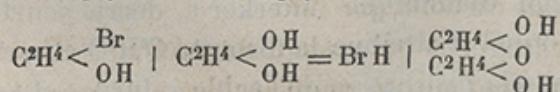


Ce *glycol condensé* peut s'unir à une nouvelle molécule de glycol avec perte d'eau et donne un corps plus condensé encore, mais qui possède encore deux oxhydryles alcooliques.

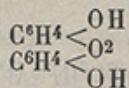


On connaît des glycols plus condensés encore.

On obtient ces composés par plusieurs procédés, notamment en chauffant dans des tubes scellés un éther simple d'un glycol avec ce glycol lui-même.



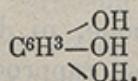
— b. On connaît un phénol diatomique condensé. Mais les deux résidus de phénol diatomique C_6H_4OH au lieu d'être soudés par un seul atome d'oxygène le sont par deux.



C'est la quinhydrone ou hydroquinone verte. Je parlerai de ce corps en faisant l'histoire des quinones.

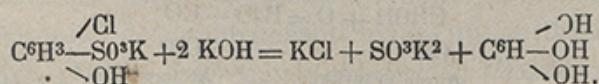
Enfin, sans m'arrêter plus longtemps à l'histoire du phénol diatomique, je dirai que, de même que dans le phénol monoatomique un hydrogène du résidu C_6H_5 peut être remplacé par de l'oxhydryle, de même dans le phénol diatomique un hydrogène du groupement C_6H_4 peut être remplacé par le même résidu OH.

On obtient ainsi un phénol triatomique.



Deux corps isomères le pyrogallol et la phloroglucine répondent à cette formule.

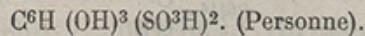
On a obtenu le pyrogallol par la fusion du sel de potassium de l'acide chlorophénolsulfureux, dont il a déjà été parlé, avec la potasse.



Le pyrogallol en solution alcaline s'oxyde facilement, mais sans donner d'acides ayant le même nombre d'atomes de carbone que lui.

Les hydrogènes qui restent du groupe C_6H_5 dans le pyrogallol sont encore remplaçables notamment par le

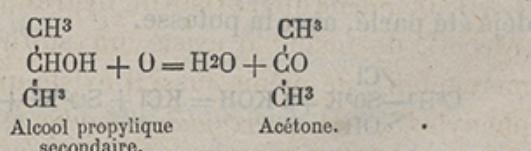
groupe sulfureux SO_3^{H} . Ainsi l'on connaît un pyrogallol sulfureux $\text{C}_6\text{H}_2^{\text{OH}_3} \text{SO}_3^{\text{H}}$ (Rosing Schiff) et même un pyrogallol disulfureux.



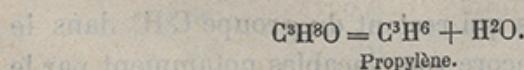
XI. Jusqu'à présent je n'ai comparé le phénol qu'aux *alcools primaires*. Mais on sait qu'il existe encore d'autres alcools, savoir : des alcools *secondaires* et *tertiaires*. Les isoméries de ces alcools seront développées au chapitre suivant.

Je ne ferai ici qu'indiquer les propriétés spéciales des alcools secondaires et tertiaires pour comparer ces propriétés à celles déjà connues, du phénol.

1° Les alcools secondaires ne donnent pas sous l'influence des oxydants d'acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone, ni d'aldéhydes comme les alcools primaires. Ils se rapprochent donc du phénol par cette propriété. Mais ils s'en distinguent en ce que leur oxydation donne naissance à une acétone ayant le même nombre de carbone que l'alcool, conformément à la formule.



Les alcools secondaires ou iso-alcools, perdent facilement de l'eau et donnent un hydrocarbure.



Rien de semblable n'a lieu pour le phénol, comme on sait.

2° Les propriétés des alcools tertiaires sont peu connues. Toutefois on sait que sous l'influence des agents d'oxydation ils ne donnent ni aldéhyde et acide comme les alcools primaires, ni acétone comme les alcools secondaires; mais que la molécule est détruite et qu'il se forme des acides renfermant moins de carbone que n'en renfermait l'alcool. Sous ce rapport le phénol se rapproche singulièrement des alcools tertiaires. Nous verrons du reste, par la constitution du phénol, que ce corps renferme le même groupement $C(OH)''$ que les alcools tertiaires.

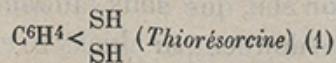
« L'alcool butylique tertiaire se solidifie (lorsqu'il a été bien desséché) entre + 20° et + 25° en formant de volumineux cristaux transparents; c'est ainsi qu'à la température ordinaire, cetalcool, desséché sur le sodium, passe en totalité à l'état solide, lorsqu'il n'a été traité que par le carbonate de potassium fondu il ne se solidifie que partiellement. Cette propriété, qui rapproche l'alcool butylique tertiaire des phénols, rend probable que ces derniers sont aussi des alcools tertiaires » (1)

XII. De même qu'il existe un hydrate d'éthyle C_2H_5OH . (Alcool), de même il existe un sulfhydrate (C_6H_5SH) mercaptan: de même aussi il existe un sulfhydrate de phényle C_6H_5SH . (*mercaptan phénylique, thiophénol*).

Les propriétés chimiques du mercaptan phénylique sont encore peu connues. On sait toutefois que comme les mercaptans de la série grasse il donne facilement des dérivés métalliques (G. Vogt).

(1) Boutlerow. *Bull. Soc. chim.*, 1864, II, 114.

Au phénol diatomique $C_6H_4\begin{smallmatrix} OH \\ \diagdown \\ OH \end{smallmatrix}$ correspond aussi un mercaptan phénylique diatomique.



XIII. *Quinone.* J'ai déjà dit (p. 30) que l'un des trois phénols diatomiques dérivés de la benzine, l'hydroquinone donnait par oxydation un corps particulier la quinone $C_6H_4O_2$.

Le nom de quinone fut donné primitivement au produit obtenu par Woskresensky dans l'oxydation de l'acide quinique.

La quinone sous l'influence des hydrogénants régénère l'hydroquinone.

Ces deux composés hydroquinone et quinone sont les premiers termes d'une série nombreuse de composés dont j'aurai à reparler.

On doit l'étude des propriétés de la quinone et de l'hydroquinone aux travaux de Grèbe.

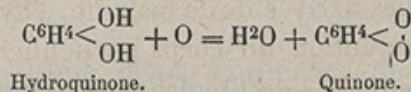
Nous avons vu que le glycol $\begin{smallmatrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{smallmatrix}$ pouvait perdre molécule d'eau et donner l'oxyde d'éthylène.



On voit que dans l'oxyde d'éthylène, un atome d'oxygène diatomique unit les deux groupes CH_2 déjà liés par l'échange d'une atomicité entre les deux carbones.

(1) Pazschke. *Bull. Soc. chim.*, XV, 110.

L'hydroquinone $C_6H_4\begin{smallmatrix} OH \\ \diagup \\ OH \end{smallmatrix}$ peut perdre sous l'influence des agents d'oxydation deux atomes d'hydrogène et alors, d'après Gröbe, les deux atomicités du groupe $(C_6H^4)''$ seraient saturées par les deux oxygènes unis eux-mêmes par l'échange d'une atomicité et formant ainsi un groupement $(O-O)''$ diatomique.



Cette formule de constitution rend compte de toutes ces réactions de la quinone.

Elle repose sur des faits nombreux, notamment sur la réaction suivante. On connaît une quinone tétrachlorée $C_6Cl^4(O_2)$. Par l'action du perchlorure le phosphore sur cette quinone tétrachlorée, il se forme de la benzine hexachlorée C_6Cl^6 ; il faut donc admettre que les deux atomes d'oxygène ne présentent chacun qu'une atomicité dans la molécule $C_6Cl^4(O^2)$; car, si chaque atome y était entré, remplaçant deux atomes d'hydrogène, il serait à son tour remplaçable par deux atomes de chlore, comme cela a toujours lieu, et, par suite, il se formerait le corps C_6Cl^8 .

Nous voyons donc que la quinone diffère de l'oxyde d'éthylène en ce que dans ce dernier corps deux hydrogènes du carbure C_2H_4 sont remplacés par un atome d'oxygène diatomique, tandis que dans la quinone deux hydrogènes du carbure C_6H_6 sont remplacés par le groupe (O-O) diatomique aussi.

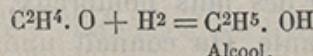
Si nous tenons compte de cette différence de constitution entre la quinone et l'oxyde d'éthylène, nou-

constaterons que les propriétés de ces corps ont une grande analogie.

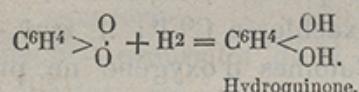
La marche générale des réactions est la même dans les deux cas, et les différences tiennent précisément à ce que dans l'oxyde d'éthylène il n'y a qu'un atome d'oxygène, et que dans la quinone il y a deux atomes d'oxygène à la place de deux atomes d'hydrogène.

Ainsi :

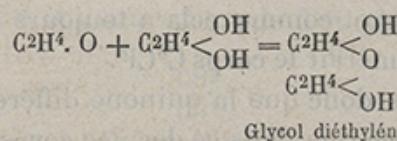
1° a Sous l'influence de l'hydrogène naissant l'oxyde d'éthylène se transforme en un alcool, mais en un alcool monoatomique, puisqu'il n'y a qu'un atome d'oxygène.



b. La quinone, dans les mêmes conditions, donne naissance à un phénol, mais à un phénol diatomique.

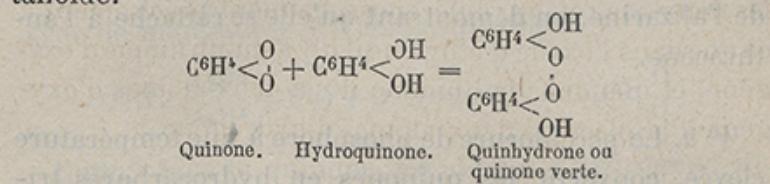


2° a. L'oxyde d'éthylène s'unit dans certaines conditions au glycol, et on obtient ainsi un glycol condensé.



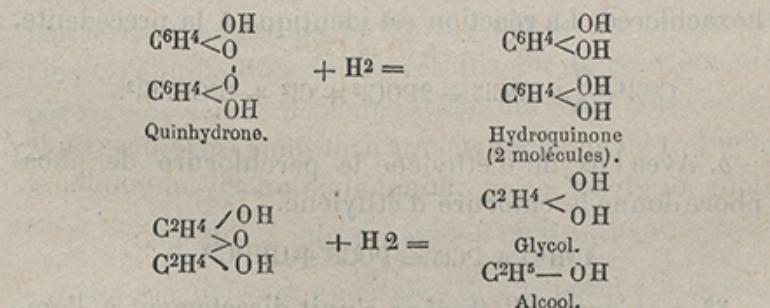
b. La quinone peut s'unir à l'hydroquinone, et il se forme un phénol condensé, la quinhydrone dont j'ai déjà parlé. Il y a entre le glycol diéthylénique et la quinhydrone, les mêmes relations qui existent entre l'oxyde d'éthylène et la quinone ; c'est-à-dire que, tandis que, dans le glycol condensé, les deux groupes mono-

atomiques (C_2H_4OH) sont reliés par un atome d'oxygène, dans le phénol condensé les deux groupes monoatomiques (C_6H_4OH') sont reliés par deux atomes de ce métalloïde.

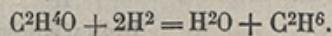


La quinhydrone, sous l'influence de l'hydrogène naissant, se convertit en deux molécules d'hydroquinone, c'est-à-dire en deux molécules de phénol diatomique.

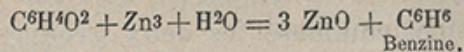
Je ne sais si l'on a fait agir l'hydrogène naissant sur l'alcool diéthylénique. Mais cette action donnera certainement naissance à un mélange d'une molécule de glycol et d'une molécule d'alcool ordinaire.



3° a. Dans certaines conditions, l'hydrogène naissant transforme l'oxyde d'éthylène en carbure saturé. (Acide iodhydrique).

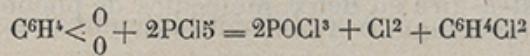


b. La quinone distillée avec de la poudre de zinc et de l'eau, donne l'hydrocarbure.

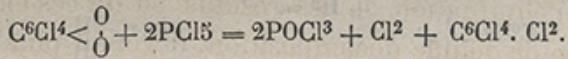


Cette réaction a servi à Grœbe à fixer la constitution de l'alizarine, en démontrant qu'elle se rattache à l'anthracène.

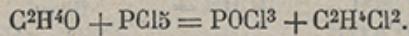
4° a. Le perchlorure de phosphore à une température élevée, convertit les quinones en hydrocarbures trichlorés ; la réaction est précédée de formation de benzine dichlorée.



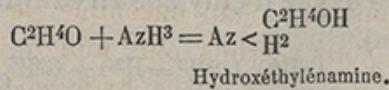
La molécule de chlore libre transforme ultérieurement la benzine bichlorée en benzine trichlorée. J'ai déjà dit que la quinone tétrachlorée donnait sous l'influence du perchlorure de phosphore de la benzine hexachlorée. La réaction est identique à la précédente.



b. Avec l'oxyde d'éthylène le perchlorure de phosphore donne le chlorure d'éthylène.



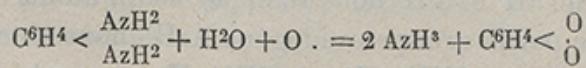
5° a. L'oxyde d'éthylène s'unit directement à l'ammoniaque et donne des bases monoatomiques oxygénées.



b. Lorsqu'on fait agir l'ammoniaque sur la quinone il y a également formation d'un composé amidé. Ce

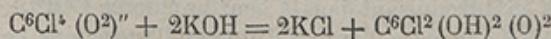
corps a reçu le nom de quinonamide, mais sa formule n'est pas sûrement établie.

Mais on sait que l'on obtient de la quinone en oxydant la phénylène-diamine par un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique.



Enfin, dans la quinone, les atomes d'hydrogène du groupe C_6H_4 sont facilement remplaçables par du chlore ou du brome, fait que nous avons constaté déjà à diverses reprises pour les dérivés de la benzine.

J'ai déjà dit que l'on obtenait aisément une perchloroquinone (chloranile) $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{O}_2)''$. Le chlore n'est pas uni aussi intimement dans la perchloroquinone que dans la benzine monochlorée. J'ai fait remarquer qu'en général lorsque plusieurs atomes d'hydrogène de la benzine étaient remplacés soit par l'oxydryle OH , soit par le reste sulfureux S_0^3H , soit par du brome ou de l'iode, l'élimination de ces résidus ou de ces éléments par voie de double décomposition, devenait plus facile. Ainsi la perchloroquinone traitée par la potasse donne une quinone-phénoldiatomique.



Cette réaction est générale. Elle a permis à Gräbe de préparer artificiellement l'alizarine, ce principe colorant que l'on extrait de la garance.

Telles sont, dans leur ensemble, les propriétés de la quinone. Nous verrons plus loin qu'il existe d'autres quinones dérivés d'autres hydrocarbures comme la quinone ordinaire dérive de la benzine, car l'hydroquinone s'obtient synthétiquement par l'action de la

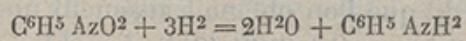
Engel.

6

potasse sur l'iodophénol, il en résulte que la quinone elle-même peut s'obtenir, synthétiquement en partant de la benzine.

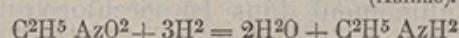
G. Dérivés de substitution amidés. Si dans chacun des carbures C^2H^6 et C^6H^6 nous remplaçons un atome d'hydrogène par le groupe amidogène AzH^2 nous obtenons des composés $C^2H^5AzH^2$ et $C^6H^5AzH^2$ auxquels on a donné le nom *d'amines*.

Nous avons déjà vu que dans les deux séries grasses et aromatiques on obtenait ces corps par l'action de l'hydrogène naissant sur les dérivés nitrés correspondants.



Nitrobenzine

Phénylamine
(Aniline).

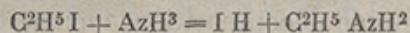


Nitréthane.

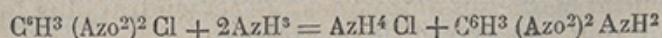
Ethylamine.

Ce procédé est général pour la préparation des amines de la série aromatique.

Dans la série grasse on obtient plus facilement les amines par l'action de l'ammoniaque sur le carbure iodé.



Nous savons que la benzine chlorée ou la benzine iodée sont des corps très-stables. Ils ne sont nullement attaqués par l'ammoniaque. Mais en introduisant dans la benzine chlorée C^6H^5Cl plusieurs groupes AzO^2 à la place d'autant d'atomes d'hydrogène, ce nouveau corps perdra plus facilement son chlore et pourra être décomposé par l'ammoniaque (V. p.).



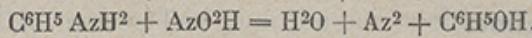
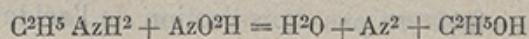
On obtient ainsi de la phénylamine dinitrée.

Quant au phénol, il ne peut être transformé directement en aniline sous l'influence de l'ammoniaque comme on l'avait prétendu.

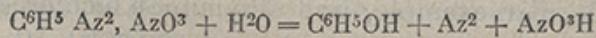
L'alcool au contraire, chauffé avec du chlorure ammonique, donne de l'éthylamine.

1° La phénylamine offre, comme les amines de la série grasse, des propriétés basiques. Ce sont des bases monacides.

2° Lorsqu'on fait agir l'acide azoteux sur une dissolution aqueuse du nitrate d'une amine de la série grasse ou du nitrate de phénylamine, la réaction se fait d'une manière analogue. Il se dégage de l'azote et il se forme dans le premier cas de l'alcool, dans le second du phénol.



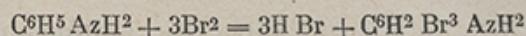
Dans le cas de l'aniline le phénol se forme en vertu d'une réaction secondaire. Griess a en effet obtenu, en observant certaines précautions, un corps $\text{C}_6\text{H}_5\text{Az}^2$, AzO_3^2 qui, sous l'influence de l'eau se dédouble en phénol, azote et acide azotique.



Ce corps est le type d'une classe de composés spéciaux à la série aromatique et auxquels Griess a donné le nom de composés diazoïques. Je reviendrai plus loin sur les propriétés de ces composés.

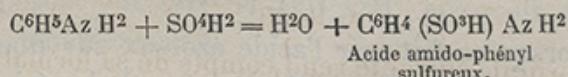
Nous retrouvons dans la phénylamine comme dans le phénol les propriétés spéciales du noyau (C_6^6); c'est-à-dire la facilité d'obtenir des dérivés de substitution chlorés, bromés iodés et de former des acides sulfocoujugés.

C'est ainsi que sous l'influence du brome sur l'aniline on obtient de l'aniline tribromée



en même temps que de l'aniline mono et dibromée.

Chauffée avec de l'acide sulfurique, l'aniline donne un acide amidophénylsulfureux.



On obtient également un acide amidophényldisulfureux.

Toutefois il importe de remarquer que les anilines nitrées ne s'obtiennent que par des moyens détournés; elles ne se forment pas dans l'action de l'acide nitrique sur l'aniline.

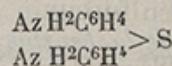
Enfin on obtient des anilines bromo-chlorées, nitro-bromées, etc.

Lorsqu'on fait agir le chlore, le brome sur l'éthylamine, on obtient aussi des amines dans lesquels l'hydrogène est remplacé par un élément halogène. On connaît, par exemple, une éthylamine bichlorée à laquelle on avait assigné la formule $\text{C}_2\text{H}^3\text{Cl}^2\text{AzH}^2$. Mais il résulte d'un travail de Tscherniak, travail présenté récemment à la Société chimique de Paris, que ce composé n'est pas analogue à l'aniline chlorée. Le chlore se substitue à l'hydrogène du groupe AzH^2 et non à celui de l'éthyle. La véritable formule de l'éthylamine chlorée est donc $\text{C}_2\text{H}^5\text{AzCl}^2$.

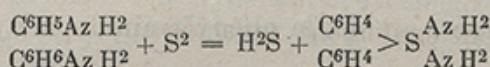
4° La facilité avec laquelle le phényle donne des produits de substitution, nous permet de nous rendre

compte d'une dernière propriété spéciale de l'aniline. Je veux parler de l'action que le soufre exerce sur l'aniline.

Par l'action directe du soufre sur l'aniline on obtient un corps qu'on peut considérer comme un produit de substitution de l'aniline et représenter par la formule :

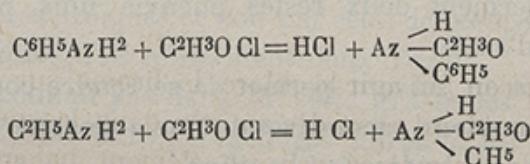


La formule suivante rend compte de sa formation.



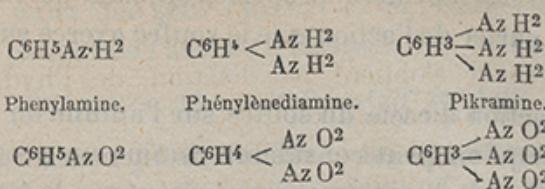
C'est la thianiline de *Merz et Weith*.

5° Toutes les autres propriétés de l'aniline sont analogues à celles des amines de la série grasse. Ainsi, en traitant l'aniline ou l'éthylamine par le chlorure d'acétyle, par exemple, on obtient une alcalamide.

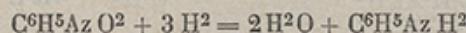


De même, le chlorure d'éthyle réagit sur l'aniline et sur les amines de la série grasse, en donnant naissance à des amines secondaires tertiaires ou à des ammoniums quaternaires.

6° Nous venons de voir qu'on peut remplacer un atome d'hydrogène de la benzine par le groupe AzH^2 . Cette substitution de l'amidogène à l'hydrogène peut se faire deux fois, trois fois, et nous aurons ainsi des composés comparables aux trois dérivés nitrés de la benzine.

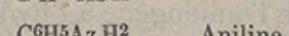
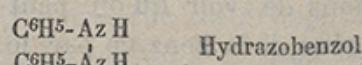
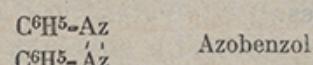
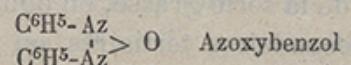
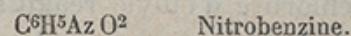


H. *Dérivés azoïques de la benzine.* — J'ai déjà dit que sous l'influence de l'hydrogène naissant, des agents réducteurs en général, la nitrobenzine est transformée en un composé amidé, la phénylamine.



Dans certaines conditions il se forme dans l'action des réducteurs sur la nitrobenzine, non pas de l'aniline, mais des *dérivés azoïques*. Ces dérivés sont des termes intermédiaires entre la nitrobenzine et l'aniline. Ils renferment deux restes phényle unis par deux atomes d'azote.

Le tableau suivant permet de se rendre compte des transformations successives de la nitrobenzine jusqu'au terme le plus hydrogéné l'aniline.



L'azoxybenzol s'obtient en dissolvant la nitrobenzine dans l'alcool concentré et ajoutant de la potasse. On

distille (Zinin). Il se forme en même temps de l'azobenzol.

L'azobenzol s'obtient par l'action de l'hydrogène naissant sur l'azoxybenzol.

L'hydrazobenzol est le produit de l'action du sulfure ammonique sur l'azoxybenzol ou l'azobenzol.

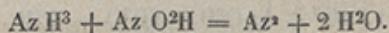
Enfin une nouvelle quantité d'hydrogène ajoutée à la molécule d'hydrazobenzol la scindera en deux molécules d'aniline.

Réciiproquement l'azoxybenzol et l'azobenzol se forment lorsqu'on oxyde l'aniline par le permanganate de potassium (Glaser).

Les formules de constitution des dérivés azoïques de la benzine ont été donnés par Wurtz (1). Hoffmann a pris la densité de vapeur de l'azobenzol et montré qu'elle correspond à une formule double $(C_6H_5Az)^2$ et non à la formule (C_6H_5Az) , ce qui les avait fait désigner par le nom de composés azoïques et non par celui de composés diazoïques quoiqu'ils renferment deux d'azote.

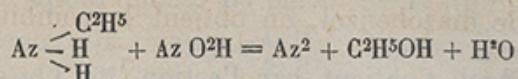
On ne connaît pas dans la série grasse les dérivés intermédiaires entre les carbures nitrés et les amines correspondantes, c'est-à-dire les corps analogues à l'azobenzol, à l'hydrazobenzol, etc.

I. Dérivés diazoïques de la benzine. — On sait que lorsque l'acide azoteux agit sur l'ammoniaque il se forme de l'azote et de l'eau.



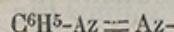
Dans l'action de l'acide azoteux sur les amines, au lieu d'eau il se forme de l'alcool.

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (4), VI, 475.

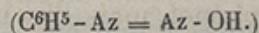


Dans le cas de la phénylamine la réaction se fait, comme je l'ai déjà dit (p. 43) en deux phases. Il ne se dégage pas d'azote d'abord par suite de la formation d'un composé diazoïque, le diazobenzol, qui se dédouble ultérieurement en eau et en azote.

On donne le nom de *diazobenzol* au composé $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2$ qui possède la constitution :



D'après cela ce composé n'est pas saturé et joue le rôle d'un radical monoatomique. Il ne peut donc exister à l'état de liberté. Le diazobenzol de Griess $\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}^2$ qui n'a pas été analysé, constitue probablement l'hydrate de diazobenzol.

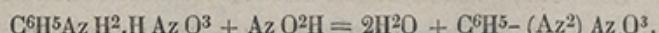


Pour préparer l'azotate de diazobenzol on fait passer l'acide azoteux sur du nitrate d'aniline en bouillie aqueuse, *maintenue au-dessous de 30°*.

On voit aussi que l'azotate de diazobenzol représente de l'azotate d'aniline dans lequel trois atomes d'hydrogène sont remplacés par un atome d'azote.

C'est le nitrate qui est le point de départ pour la préparation des autres combinaisons du diazobenzol.

La formule suivante rend compte de la réaction.



1° Le diazobenzol forme des combinaisons avec les acides. On obtient le sulfate de diazobenzol par l'action de l'acide sulfurique sur l'azotate et l'addition d'éther et d'alcool au mélange.

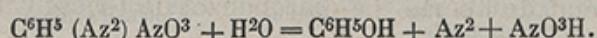
2° Il s'unit aussi aux bases. En traitant par la potasse l'azotate de diazobenzol, on obtient la combinaison : $C_6H_5Az^2OK$,

On connaît aussi une combinaison argentique $C_6H_5Az^2OAg$.

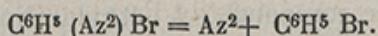
3° On obtient l'hydrate de diazobenzol en ajoutant de l'acide acétique à la combinaison potassique du diazobenzol. Cet hydrate $C_6H_5(Az^2)OH$ est très-instable et perd facilement son azote.

4° On connaît des produits de substitution du diazobenzol ; mais on ne les obtient qu'indirectement.

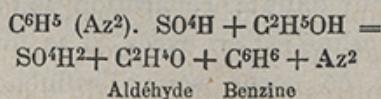
5° Le diazobenzol, en effet, est très-instable. Lorsqu'on chauffe un sel de diazobenzol en dissolution aqueuse, il se dégage de l'azote et du phénol prend naissance.



Les chlorure, bromure et iodure de diazobenzol ne donnent pas de phénol, mais l'hydrocarbure chloré ou bromé.



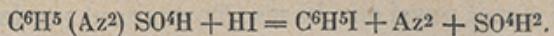
6° Si au lieu de chauffer le sulfate de diazobenzol, par exemple, avec de l'eau, on chauffe la solution alcoolique de ce sel, on régénère le carbure.



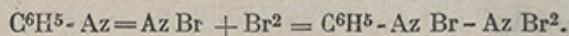
7° Les composés du diazobenzol détonnent facilement sous l'influence d'un simple choc ou de la chaleur.

8° Lorsqu'on traite le sulfate de diazobenzol par de l'acide iodhydrique, il se manifeste une vive réaction, de l'azote se dégage et il se forme de la benzine iodée.

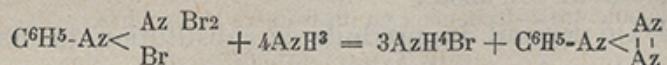
Engel.



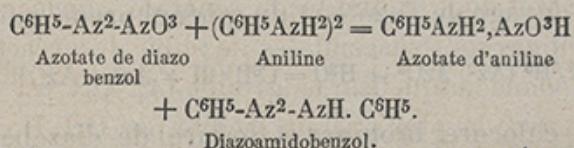
9 Le diazobenzol peut facilement fixer du brome et donner des perbromures saturés.



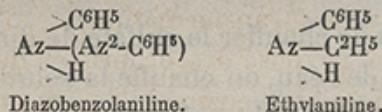
10. Lorsqu'on fait agir l'ammoniaque sur le perbromure de diazobenzol, il se forme un corps remarquable par sa stabilité, la diazobenzolimide.



11. Les sels de diazobenzol donnent avec l'aniline un corps qui a reçu le nom *de diazoamidobenzol*.



Le diazoamidobenzol n'est autre chose qu'une aniline substituée comparable à l'éthylaniline.



Aussi, lorsque dans la préparation de l'azotate de diazobenzol, l'aniline est en excès, il se forme du diazoamidobenzol ; ce corps sous l'influence de l'acide azoteux se transforme en diazobenzol. Enfin, le diazoamidobenzol se dédouble dans diverses réactions (action des acides, du brome, etc.) en diazobenzol et en aniline ou un de ses dérivés.

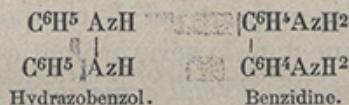
Lorsqu'on abandonne pendant quelque temps à elle-même une solution alcoolique de diazobenzol addi-

tionnée d'un peu de sel d'aniline, le diazoamidobenzol subit une transposition [moléculaire et fournit l'*amidoazobenzol* (1) qui jusqu'à présent n'a pas été obtenu en partant de l'azobenzol nitré.

Diazoamidobenzol, $C_6H^5 - Az^2 - AzH C_6H^5$.

Amidoazobenzol, $C_6H^5 - Az^2 - C_6H^4AzH^2$.

Il est à remarquer que l'hydrazobenzol (p. 46), se transforme également très-facilement en un isomère la *benzidine*.



On voit donc, d'une façon générale, que les composés diazoïques sont susceptibles de subir des réactions variées dans lesquelles le groupe $(Az^2)OH$ est remplacable avec la plus grande facilité par OH, H, Cl, Br, I et nous avons là un moyen de passer de l'amine aromatique, au phénol, à l'hydrocarbure, ou à l'hydrocarbure substitué. Il est inutile d'insister davantage sur l'importance de ces transformations.

J'ai terminé l'exposé des propriétés du premier carbure aromatique, la benzine et de ses principaux dérivés. J'ai comparé ces propriétés à celles des composés correspondants de la série grasse.

Si nous voulons jeter un coup d'œil d'ensemble sur ce chapitre et résumer les propriétés caractéristiques du noyau (C_6)^{vi} nous voyons que :

1^o *Le noyau se scinde difficilement sous l'influence des réactifs ; il offre à leur action une résistance relativement plus grande que les carbures gras.*

(1) La constitution de l'amidoazobenzol a été donnée dès 1859 par Wurtz (*Bull. Soc. chim.*, I, 338).

2° *L'hydrogène en est facilement remplacé par des éléments ou des résidus monoatomiques et les composés substitués obtenus ainsi gardent les allures du noyau. La plupart des corps ainsi formés ont leurs analogues dans la série grasse ; mais n'ont pu le plus ordinairement être obtenus dans cette série qui par des moyens détournés et moins simplement que dans la série aromatique.*

Ce sont là des différences *purement relatives et non absolues*. Nous avons rencontré pourtant parmi les dérivés de la benzine des corps, types de composés nombreux qui n'existent que dans la série aromatique. Aussi peut-on dire qu'il est, dans l'état actuel de la science une différence absolue entre les dérivés d'un carbure gras et ceux du carbure aromatique C_6H_6 .

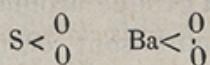
3° *Le caractère distinctif absolu du groupe C_6H_6 et d'un carbure gras quelconque se trouve dans l'existence parmi les dérivés de la benzine de trois classes de corps : les quinones, les dérivés azoïques, les dérivés diazoïques, qui n'ont pas leurs analogues dans la série grasse.*

Je ne range pas les phénols parmi les composés spéciaux à la série aromatique. Quel est en effet le trait le plus remarquable de l'histoire du phénol et qui le sépare des alcools gras ? C'est que sous l'influence des oxydants le phénol ne donne ni aldéhyde ni acide. Ce caractère établissait une différence profonde et absolue entre le phénol et les alcools avant la découverte des alcools secondaires et tertiaires.

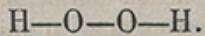
Les alcools secondaires, dont on doit la découverte à Friedel, ne donnent, eux aussi, ni aldéhydes ni acides ayant le même nombre de carbone qu'eux. Le produit de leur oxydation est une acétone. C'est là le caractère qui distingue les alcools secondaires du phénol.

Mais les alcools tertiaires dont l'existence a été prévue par Kolbe avant que Boutlerow ne les ait préparés, ne donnent comme le phénol, ni aldéhyde, ni acide, ni acétone lorsqu'on les oxyde. Leur molécule se scinde, se détruit, et rien d'absolu ne les distingue du phénol. Celui-ci possède les propriétés du noyau $(C_6)_6$, c'est-à-dire une stabilité relativement plus grande.

Il me reste à poser la question de savoir si les différences absolues signalées plus haut, sont réelles ou si elles ne tiennent qu'à l'insuffisance des connaissances actuelles et disparaîtront un jour. Pour résoudre cette question je quitterai le domaine de la chimie organique pour entrer dans celui de la chimie générale. Ce qui caractérise la quinone, ai-je dit, c'est le groupement diatomique (O—O)" remplaçant deux hydrogènes de la benzine $C^6H^4\begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ \diagdown \\ O \end{smallmatrix}$, ou si l'on préfère, saturant le résidu diatomique C^6H^4 . Or nous retrouvons le groupement diatomique (O—O)" dans une foule de composés. Nous le trouvons: dans l'anhydride sulfureux, le bioxyde de baryum etc. saturant un élément diatomique;



dans l'eau oxygénée saturant deux éléments monoatomiques



L'hydroquinone est un phénol diatomique et si le phénol est comparable aux alcools tertiaires, l'hydroquinone sera comparable aux glycols tertiaires. La pinacone est un glycol tertiaire découvert par Friedel. En perdant de l'eau la pinacone donne un anhydride la pinacoline $(CH^3)^2=C\begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \\ O \end{smallmatrix}$? L'existence d'une pinacoline oxydée $(CH^3)^2=C\begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ \diagdown \\ O \end{smallmatrix}$ ne me paraît pas plus difficile à concevoir que ne devait être celle de l'eau oxygénée avant Thénard. J'en dirai autant de l'oxyde dé-

éthylène $\begin{array}{c} \text{H}^2\text{C}^2 \\ \diagup \\ \text{H}^2\text{C}^1 \end{array} \diagdown \text{O}$. On conçoit également la possibilité de l'existence du composé $\begin{array}{c} \text{H}^2\text{C}^2 \\ \diagup \\ \text{H}^2\text{C}^2 \end{array} \diagdown \text{O}^2$.

Cette existence est d'autant plus probable qu'il existe un bisulfure et un oxysulfure d'éthylène.

$\text{C}^2\text{H}^4\text{S}^2$ et $\text{C}^2\text{H}^4\text{OS}$

Des composés azoïques seront très-probablement obtenus dans la série grasse. On connaît aujourd'hui un dérivé azoïque mixte appartenant à la fois à la série grasse et à la série aromatique. Meyer et Ambühl en mélangeant une solution aqueuse de sulfate de diazo-benzol avec du sodium-nitréthane ont obtenu un corps qu'ils nomment *azonitréthyle-phényle* et dont la formule est : $\text{C}^6\text{H}^5\text{-Az}=\text{Az-C}^2\text{H}^4\text{AzO}^2$; comme on le voit, l'un des azotes est uni au groupe aromatique, l'autre à un résidu gras. Les auteurs sont occupés précisément à des expériences ayant pour but de conduire à des combinaisons azoïques appartenant exclusivement à la série grasse.

Quant aux composés diazoïques, ils sont caractérisés par l'existence du groupe diatomique ($\text{Az}=\text{Az}$)" dont une atomicité seulement est saturée par un reste aromatique monoatomique. L'instabilité des composés diazoïques fait concevoir des doutes sur la possibilité de composés de cet ordre dans la série grasse.

Quoi qu'il en soit, je terminerai ce chapitre en concluant que *les différences de propriétés qui existent entre les composés gras et les composés aromatiques sont surtout les différences relatives résumées plus haut. Ces différences impriment aux composés aromatiques une allure particulière qui nous est connue actuellement et que ne sauraient modifier les progrès de la chimie.*

CHAPITRE II.

CARBURES HOMOLOGUES DE LA BENZINE ET DÉRIVÉS.

Jusqu'à présent je n'ai parlé que du premier carbure aromatique, la benzine. Les carbures homologues de la benzine jouissent en effet de propriétés mixtes, et peuvent donner des dérivés ayant les uns le caractère des composés gras, les autres celui des composés aromatiques.

Mais avant de parler des homologues de la benzine, il me faut définir l'homologie; pour cela je prendrai comme exemple, les carbures homologues de la série grasse saturée, et j'aurai ainsi l'occasion de parler des isoméries de ces carbures.

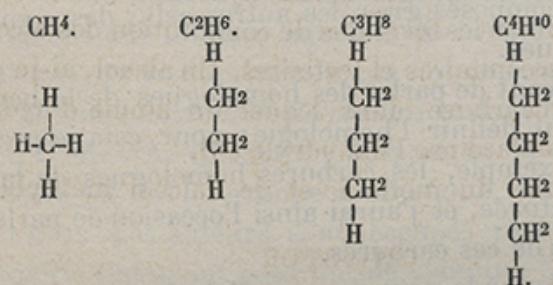
On a donné le nom de corps *homologues* à des composés organiques remplissant les mêmes fonctions et différant entre eux par CH^2 . Le tableau de la page 10 donne un grand nombre de séries de carbures homologues.

De la notion de l'homologie est sortie la théorie de la tétratomicité du carbone. Le premier carbure saturé le méthane a pour formule CH^4 .

Lorsque deux atomes de carbone s'unissent, le cas le plus simple est celui où cette union se fait par l'échange de deux atomicités entre ces deux atomes. On a alors un groupement hexatomique "“(C-C)” qui, saturé par de l'hydrogène, constitue le corps C^2H^6 ou éthane, deuxième carbure saturé et qui diffère comme on voit du méthane CH^4 par CH^2 en plus. L'union de trois ato-

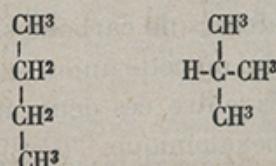
mes de carbone se fera le plus simplement par l'échange entre eux de quatre de leurs atomicités et le groupe-ment C^3 aura donc 8 atomicités libres qui pourront être saturés par 8 atomes d'hydrogène et donner naissance au propane C^3H^8 différant de l'éthane par CH^2 . Quatre atomes de carbone possédant en tout 16 atomicités, en échangeront 6 entre eux. En saturant le groupe C^4 par de l'hydrogène, nous aurons donc le carbure C^4H^{10} (butane) et ainsi de suite.

Les formules suivantes rendent facilement compte de la constitution de ces carbures.

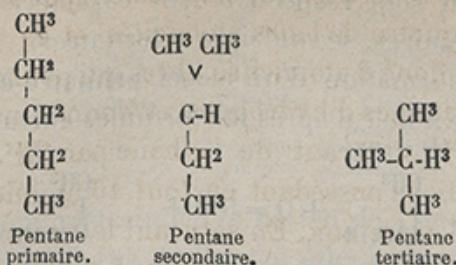


Ces corps sont homologues du premier terme CH^4 . Les trois premiers termes ne peuvent avoir d'isomères, mais le quatrième, le butane a deux isomères.

En effet, comme l'existence de ce carbure est basée sur l'échange entre les quatre atomes de carbone de 6 atomicités, cet échange peut se faire de deux façons comme le démontrent les formules suivantes :



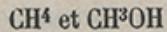
Les deux isomères possibles du butane sont connus. Le pentane a trois isomères possibles.



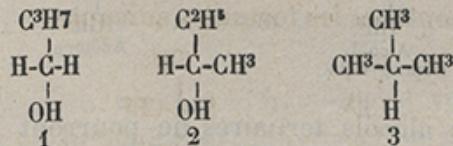
Enfin, les termes supérieurs peuvent avoir un plus grand nombre encore d'isomères.

Partant de la structure des hydrocarbures, il est facile de déduire les formules de constitution des alcools primaires, secondaires et tertiaires. Un alcool, ai-je dit, est un hydrocarbure dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par l'oxhydryle OH.

Les formules du méthane et de l'alcool méthylique seront donc :



Si maintenant nous remplaçons dans l'alcool méthylique un hydrogène par le reste monoatomique C^3H^7 , ou bien deux hydrogènes par les deux restes CH^3 et C^2H^5 , ou bien trois hydrogènes par trois restes CH^3 , nous aurons les trois alcools butyliques isomériques suivants :



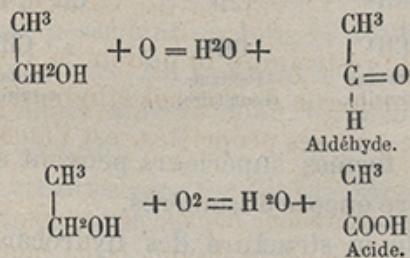
Le premier est appelé primaire, le deuxième secondaire, le troisième tertiaire, et nous constatons dans ces alcools les groupements $(\text{CH}^2\text{OH})'$, $(\text{CHOH})''$ et

Engel.

8

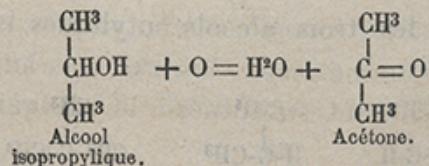
(COH)''' qui sont respectivement caractéristiques des alcools primaires, secondaires et tertiaires.

La transformation d'un alcool primaire en aldéhyde et en acide à lieu d'après les formules suivantes :



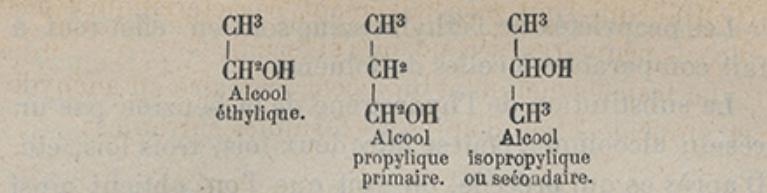
Les groupes monoatomiques (O=C-H)' et (O=C-OH)' sont donc caractéristiques des aldéhydes et des acides.

Si nous considérons un alcool secondaire soit, par exemple, l'alcool isopropylique, il est facile de voir qu'il est impossible d'obtenir par oxydation une aldéhyde ou un acide, puisque la formation d'un de ces corps exige dans le voisinage de l'oxhydryle alcoolique, la présence de deux atomes d'hydrogène qui puissent être remplacés par un atome d'oxygène. Il y aura formation d'acétone d'après l'équation.



Enfin les alcools tertiaires ne pourront donner ni acides, ni aldéhydes, ni acétones.

Ce que je viens de dire nous montre aussi que d'après la définition de l'homologie, l'alcool éthylique aurait deux alcools propyliques homologues.

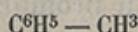


Il faut donc restreindre la notion de l'homologie. Le véritable homologue de l'alcool éthylique, celui qui lui est analogue par ses propriétés, est l'alcool propylique primaire.

Deux corps seront donc homologues vrais, lorsqu'ils différeront par CH^2 non pas en formule brute, mais par le groupe diatomique (CH^2) intercalé entre deux atomes de carbone de l'

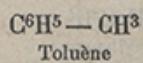
La benzine n'a pas d'homologue vrai. Les carbures qui renferment CH^2 ou $n\text{CH}^2$ de plus que la benzine, en dérivent tous par la substitution du méthyle CH^3 , de l'éthyle C^2H^5 , de l'amyle C^5H^{11} , c'est-à-dire d'un résidu monoatomique de carbure gras saturé à un ou plusieurs atomes d'hydrogène, du noyau (C^6)^{vi}.

L'hydrocarbure C^7H^8 , par exemple, peut être représentée par la formule de constitution.

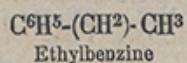


Kékulé a nommé *chaînes latérales* ces radicaux alcooliques qui se sont substitués à l'hydrogène du noyau (C^6)^{vi}.

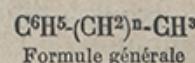
Si la benzine n'a pas d'homologue vrai, *le toluène* pourra en avoir; ce seront l'éthylbenzine, la propylbenzine, etc.



Toluène



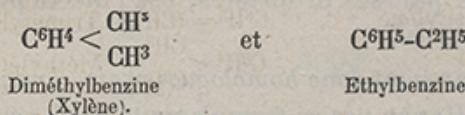
Ethylbenzine



Formule générale
des homologues
du toluène.

Les propriétés de l'éthylbenzine sont en effet tout à fait comparables à celles du toluène.

La substitution de l'hydrogène de la benzine par un résidu alcoolique, peut se faire deux fois, trois fois, etc. D'après ce qui précède, on voit que l'on obtient ainsi des corps ayant même formule brute, mais qui diffèrent les uns des autres par leur constitution. Ainsi les deux corps

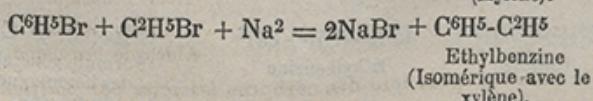
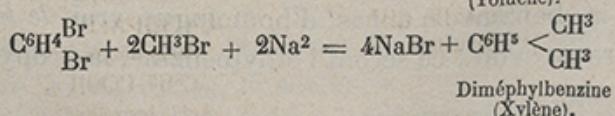
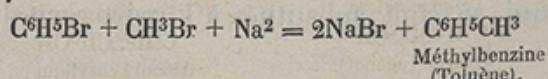


ont même formule brute et diffèrent complètement par leurs propriétés. Ce sont des *isomères par compensation*.

La constitution des carbures aromatiques a été démontrée par les belles synthèses de Fittig et Tollens.

Ces deux chimistes, appliquant à la série aromatique le procédé indiqué par Wurtz pour la synthèse des carbures homologues de la série grasse, ont préparé un grand nombre d'hydrocarbures aromatiques. Ce procédé consiste à chauffer avec du sodium un mélange de benzine bromée et du bromure ou de l'iodure d'un radical alcoolique.

Ex :



Les principaux hydrocarbures connus sont les suivants (1) :

C_6H_6	Benzine	$C_6H_5 - CH_3$	
C_7H_8	Toluène		
C_8H_{10}	Xylène	$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$	Diméthylbenzine.
		$C_6H_5 - C_2H_5$	Ethylbenzine.
C_9H_{12}	Cumène	$C_6H_5 - C_3H_7$	Isopropylbenzine.
	Mésitylène	$C_6H_5 - C_3H_7$	Propylbenzine.
		$C_6H_3 \equiv (CH_3)^3$	Triméthylbenzine.
		$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}$	Méthyléthylbenzine.
$C_{10}H_{14}$	Cymène (de l'essence de cumin)	$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}$	Méthylpropylbenzine
	Cymène (du camphre)	$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}$	Méthylisopropylbenzine.
	Durol	$C_6H_4 < \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}$	Diéthylbenzine.
		$C_6H_2 \equiv (CH_3)^4$	Tétraméthylbenzine.

Ces carbures jouissent de propriétés mixtes et donnent des dérivés appartenant les uns à la série grasse, les autres à la série aromatique, suivant que la substitution se fait dans le résidu gras CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , etc., ou dans le résidu aromatique C_6H_5 . Le toluène donnera par exemple les deux séries de dérivés :

$C_6H_5 \cdot CH_3$	$C_6H_5 \cdot CH_3$
Toluène.	Toluène.
$C_6H_4Cl \cdot CH_3$	$C_6H_5 \cdot CH_2Cl$
Toluène chloré.	Chlorure de benzyle.
$C_6H_4OH \cdot CH_3$	$C_6H_5 \cdot CH_2OH$
Crésylool (phénol).	Alcool benzylique.
$C_6H_4AzH_2 \cdot CH_3$	$C_6H_5CH_2AzH_2$
Toluidine.	Benzylamine.
	$C_6H_5 \cdot COOH$
	Acide benzoïque.
	$C_6H_5 \cdot COH$
	Aldéhyde benzoïque.

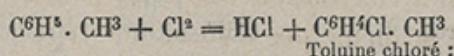
(1) Je parlerai plus loin des carbures isomères par position. Dans ce tableau ne se trouvent que les isomères par compensation.

Je vais étudier rapidement les propriétés et les principaux dérivés de ces composés en suivant l'ordre adopté dans le premier chapitre. Nous verrons, dans différents cas, que les dérivés gras de ces carbures sont souvent modifiés dans quelques-unes de leurs propriétés par le voisinage du groupe C^6H^5 .

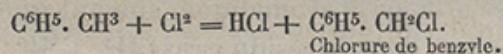
A. *Carbures.*

1^o Le chlore se comporte de deux façons lorsqu'il agit sur les homologues de la benzine.

A froid il se substitue à l'hydrogène du noyau benzénique de l'hydrocarbure.



A chaud la substitution se fait dans les chaînes latérales.



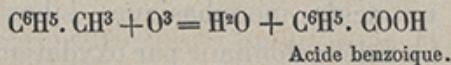
Les deux composés chlorés formés ainsi présentent entre eux les différences que nous avons constatées entre la benzine chlorée et l'éthane chlorée. Ainsi la toluène chloré résiste à la potasse en fusion ; le chlorure de benzyle est attaqué facilement par la potasse.

Le tableau suivant montre combien est grand le nombre des dérivés chlorés possibles du toluène.

$C_6H_5 \cdot CH_3$	$C_6H_5 \cdot CH_2Cl$	$C_6H_5 \cdot CHCl^2$	$C_6H_6 \cdot CCl_3$
Toluène.	Chlorure de benzyle.	Chlorobenzol.	Chloroforme benzylque.
$C_6H_4Cl \cdot CH_3$	$C_6H_4Cl \cdot CH_2Cl$	$C_6H_4Cl \cdot CHCl^2$	$C_6H_4Cl \cdot CCl_3$
Toluène monochloré (3 isomères).	Chlorure de benzyle monochloré.	Chlorobenzol monochloré.	Chloroforme benzylque monochloré.
$C_6H_3Cl^2 \cdot CH_3$	$C_6H_3Cl^2 \cdot CH_2Cl$	$C_6H_3Cl^2 \cdot CHCl^2$	$C_6H_3Cl^2 \cdot CCl_3$
Toluène bichloré.	Chlorure de benzyle bichloré.	Chlorobenzol bichloré.	Chloroforme benzylque bichloré.
$C_6H_2Cl^3 \cdot CH_3$	$C_6H_2Cl^3 \cdot CH_2Cl$	$C_6H_2Cl^3 \cdot CHCl^2$	$C_6H_2Cl^3 \cdot CCl_3$
Toluène trichloré.	Chlorure de benzyle trichloré.	Chlorobenzol trichloré.	Chloroforme benzylque trichloré.
$C_6HCl^4 \cdot CH_3$	$C_6HCl^4 \cdot CH_2Cl$	$C_6HCl^4 \cdot CHCl^2$	$C_6HCl^4 \cdot CCl_3$
Toluène tétrachloré.	Chlorure de benzyle tétrachloré.	Chlorobenzol tétrachloré.	Chloroforme benzylque tétrachloré.
$C_6Cl_5 \cdot CH_3$	$C_6Cl_5 \cdot CH_2Cl$	$C_6Cl_5 \cdot CHCl^2$	$C_6Cl_5 \cdot CCl_3$
Toluène pentachloré.	Chlorure de benzyle pentachloré.	Chlorobenzol pentachloré.	Inconnu.

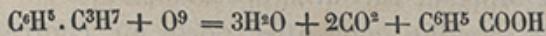
2^o L'acide azotique agit aussi de deux façons.

Lorsqu'il est étendu, il se comporte comme oxydant, et alors c'est la chaîne latérale qui est oxydée, le noyau C_6H_5 offrant à l'oxydation une bien plus grande résistance, et il se forme des acides.

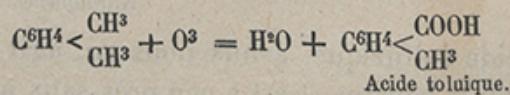


Lorsqu'il y a plusieurs chaînes latérales, elles sont oxydées successivement. L'oxydation ultime consiste toujours dans la formation du groupe carboxyle $COOH$.

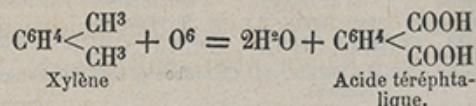
Ainsi la propylbenzine donnera aussi de l'acide benzoïque.



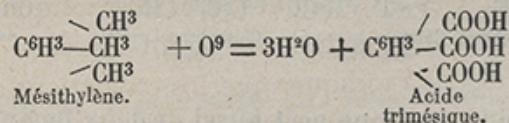
Par une oxydation ménagée la diméthylbenzine donnera un acide dans lequel une des chaînes latérales restera intacte.



Par une oxydation plus énergique ces deux chaînes seront oxydées.



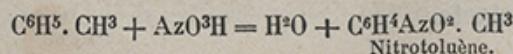
Le mésitylène qui a trois chaînes latérales donnera un acide qui renfermera trois fois le groupe COOH , c'est-à-dire qui sera tribasique.



Kékulé a déduit de ces faits une méthode qui permet de déterminer si dans les carbures aromatiques, il y a une, deux, trois ou un plus grand nombre de chaînes latérales. En effet, suivant ces cas, on obtiendra par oxydation un acide monobasique, bibasique, tribasique, etc. Le xylène donnant par oxydation de l'acide téraphthalique bibasique renfermera donc deux chaînes latérales, tandis que l'éthylbenzine n'en renferme qu'une. Il donne en effet de l'acide benzoïque sous l'influence des agents d'oxydation.

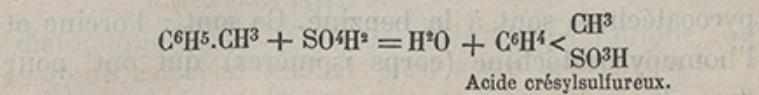
La méthode de Kékulé et les synthèses de Fittig et Tollens permettent donc de fixer la constitution d'un grand nombre de carbures aromatiques.

L'acide nitrique concentré, porte au contraire son action sur le noyau C⁶H⁵ et donne naissance à des produits de substitution nitrés.



3^e L'acide sulfurique, avons nous vu, agit très-faïlement sur la benzine et est à peu près sans action sur

les carbures gras. Aussi l'action de l'acide sulfurique sur les homologues de la benzine se porte sur le groupe benzique et donne naissance à des acides sulfoconjugués analogues à l'acide phénylsulfureux.

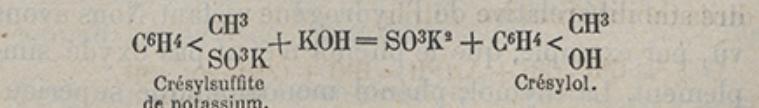


4° J'ai déjà indiqué l'action des agents d'oxydation sur les carbures aromatiques. L'acide azotique faible se comporte, en effet, comme un agent d'oxydation. Il me reste seulement à indiquer que les oxydations sont plus faciles et plus complètes par l'acide chromique, ou le mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique.

B. Dérivés hydroxylés.

Les dérivés hydroxylés des carbures aromatiques seront, d'après tout ce qui précède, des alcools, c'est-à-dire des composés gras par leurs fonctions, ou bien des phénols, ou bien des corps mixtes à la fois phénols et alcools.

Phénols. — On peut les obtenir par l'action de la potasse en fusion sur les dérivés sulfoconjugués des carbures aromatiques supérieurs, comme on obtient le phénol ordinaire en partant de l'acide phénylsulfureux.



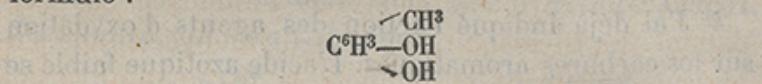
L'azotate de diazotoluol donnera aussi du crésylool sous l'influence de l'eau, comme l'azotate de diazobenzol

Engel.

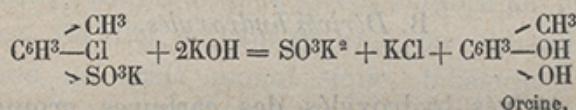
9

donne du phénol par son dédoublement en présence de l'eau.

On connaît ainsi des phénols diatomiques qui sont au toluène, ce que l'hydroquinone, la résorcine et la pyrocatechine sont à la benzine. Ce sont : l'orcine et l'homopyrocatechine (corps isomères) qui ont pour formule :



La synthèse de l'orcine par Henninger et Vogt a fixé la constitution de ce corps et montré qu'il est un di-phénol dérivé du toluène. Ces chimistes ont en effet obtenu l'orcine en traitant par la potasse en fusion l'acide chlorocrésylsulfureux :



On connaît encore d'autres phénols diatomiques, p. e. la thymohydroquinone.

Les propriétés des phénols monoatomiques et diatomiques des carbures supérieurs sont calquées sur celles des phénols monoatomique et diatomique dérivés de la benzine.

Toutefois, de ce fait que plusieurs hydrogènes de la benzine sont remplacés, il résulte que les réactions sont quelquefois un peu modifiées par suite de la moindre stabilité relative de l'hydrogène restant. Nous avons vu, par exemple, que le phénol n'était pas oxydé simplement. Le thymol, phénol monoatomique supérieur

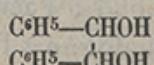
qui a pour formule $\text{C}_6\text{H}_4\begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{CH}_3 \\ \diagup \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix}$ donne lorsqu'on l'oxyde

par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique une quinone. $C^6H_2 = (CH^3.C^3H^7) \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O$. Cette quinone (thymoquinone) sous l'influence des réducteurs donne un phénol diatomique. $C^6H_3 \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH^3 \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} C^3H^7$ la thymohydroquinone qui régénère la thymoquinone sous l'influence des oxydations. La thymoquinone et la thymohydroquine s'unissent facilement et donnent la thymoquinhydrone analogue à l'hydroquinone verte.

Alcools. — Les alcools aromatiques résultent de la substitution de l'oxhydryle à un atome d'hydrogène dans les chaînes latérales.

Le toluène, par ex., donnera un alcool $C^6H^5CH_2OH$ (benzylique); la diméthylbenzine pourra fournir deux alcools; l'un monoatomique $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH^3 \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH_2OH$, l'autre diatomique $C^6H^4CH_2 \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} OH \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH_2OH$. C'est le tolylène-glycol découvert par Grimaux.

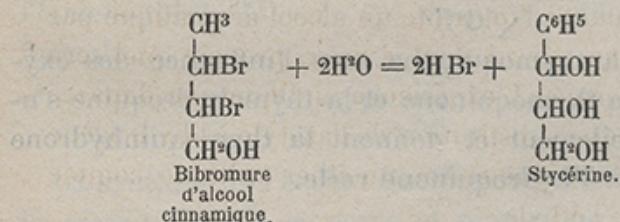
L'hydrobenzoïde doit aussi être rangé parmi les glycols aromatiques comme l'a démontré le même chimiste. La formule de constitution de ce corps est :



L'hydrobenzoïne est donc un glycol secondaire. On en connaît l'anhydride (désoxybenzoïne) et ses produits d'oxydation, un acétonue alcool, la benzoïne $C^6H^5-C-O-C^6H^5-CHOH$ et une diacétone, le benzile, $C^6H^5-CO-C^6H^5-CO$.

Il existe aussi un glycol tertiaire analogue à la pinacone, la benzopinacone.

Enfin on connaît une glycérine aromatique, la styrine que Grimaux a obtenue en décomposant le bibromure de l'alcool cinnamique par beaucoup d'eau.



Tous ces alcools jouissent des propriétés déjà décrites des alcools gras. On les obtient en saponifiant les hydrocarbures aromatiques chlorés dans lesquels le chlore se trouve dans les chaînes latérales, comme on obtient l'alcool ordinaire en partant de l'éthane chloré.

Par oxydation, les alcools primaires, c'est-à-dire ceux qui renferment le groupe CH^2OH donnent une aldéhyde et un acide. L'alcool benzylique, par exemple, donne comme produits d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide benzoïque.

Le tolylène-glycol fournit deux acides comme le glycol, l'un l'acide oxytoluïque décrit par Kékulé et Dittmar et qui correspond à l'acide glycolique ; l'autre l'acide téréphthalique analogue à l'acide oxalique.

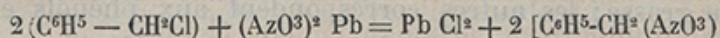
L'oxydation des alcools aromatiques secondaires, de même que celle des alcools gras produit par une acétone, etc.

Tous ces alcools s'éthérifient facilement.

Il est pourtant certaines différences entre ces alcools et les alcools de la série grasse, différences qui, comme toujours tiennent au voisinage du groupe C_6H^5 . Nous

avons vu, par exemple, que l'acide azotique agit facilement sur ce groupe, qu'il lui enlève de l'hydrogène auquel se substitue le groupe azotique en même temps qu'il se forme de l'eau. D'autre part, nous savons que l'acide azotique donne, lorsqu'il agit sur l'alcool, de l'éther nitrique. Si l'on traite un alcool aromatique par l'acide azotique, on ne peut *à priori* prévoir quel sera le composé formé. L'expérience indique que dans ce cas, il se fait une substitution de l'azotyle à l'hydrogène du radical aromatique et non un éther azotique, comme dans le cas de l'éthyle.

Les éthers nitriques des alcools aromatiques existent pourtant. On les obtient en traitant le chlorure du radical alcoolique par de l'azotate de plomb, par exemple :



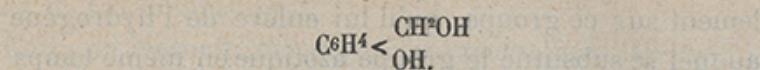
Une expérience inédite de Meyer (communiquée par M. Tscherniak), nous montre encore l'influence qu'exerce le groupe C_6H_5 sur les fonctions grasses des chaînes latérales. On sait que Meyer a obtenu le nitréthane en traitant l'iodure d'éthyle par l'azotite d'argent.

En traitant de même l'iodure de benzyle, on devrait obtenir un dérive nitré dans lequel le groupe AzO^2 se trouverait dans la chaîne latérale d'après l'équation $C_6H_5CH^2I + AgAzO^2 = Ag + C_6H_5CH^2AzO^2$. Or, l'expérience ne confirme pas cette manière de voir. La chaîne latérale est oxydée en partie, et il se forme de la nitrobenzine.

Il me reste à signaler l'existence de composés mixtes à la fois alcools et glycols, composés auxquels Grimaux a donné le nom d'*alphénols*.

La saligénine est un corps de cette nature.

Elle est représentée par la formule :



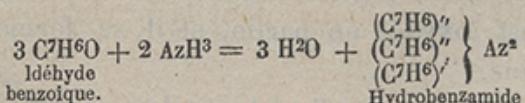
Les alphénols sont encore peu connus sous l'influence des oxydants, la saligénine donne une aldéhyde-phénol d'abord, un acide-phénol par une oxydation plus avancée. Ce dernier corps est l'acide salicylique.

C. Amines.

De même qu'ils fournissent deux dérivés hydroxylés, les carbures aromatiques donnent naissance à deux dérivés amidés. Les uns correspondent aux alcoolés et ont toutes les propriétés des amines de la série grasse; les autres correspondent aux phénols et se comportent sous l'influence des réactifs comme l'aniline par exemple. Traité par l'acide azoteux, ils peuvent donner comme l'aniline des dérivés diazoïques.

Je n'ai à ajouter à tout ce que j'ai dit sur les amines dans le premier chapitre, que le fait suivant spécial à la série aromatique.

On donne naissance à des diamines tertiaires en soumettant les aldéhydes aromatiques à l'action de l'ammoniaque; il y a élimination d'eau dans la réaction:



On a désigné les corps ainsi obtenus sous le nom d'*hydramides*.³

Ce sont des diamines tertiaires renfermant trois ra-

dicaux de glycols deux fois secondaires; on sait en effet que les aldéhydes peuvent être envisagées comme des anhydrides de glycols secondaires; dont les deux oxydryles seraient attachés au même atome de carbone.

D. Acides.

Comme dans la série grasse on connaît dans la série aromatique des acides monobasiques, des acides diatomiques les uns monobasiques, les autres bibasiques, etc. On comprend également l'existence d'acides-phénols. J'ai déjà cité comme acide appartenant à cette classe l'acide salicylique. Les propriétés des acides ne diffèrent pas dans les deux séries, si ce n'est par les substitutions qui peuvent se faire facilement dans le noyau des acides aromatiques ; substitutions dont j'ai déjà souvent parlé et qui n'offrent rien de particulier pour le cas des acides. Les substitutions peuvent se faire aussi dans les chaînes latérales. Les conditions dans lesquelles elles s'effectuent dans le noyau ou dans les chaînes latérales sont les mêmes que pour les carbures, c'est-à-dire qu'à froid le chlore, par exemple, se substitue dans le noyau, à chaud la substitution a lieu dans la chaîne latérale.

On connaît aussi des dérivés substitués des acides de la série grasse. Je n'ai qu'à citer l'exemple bien connu des acides chloracétiques dont la production a été le point de départ de la théorie des substitutions.

E. Aldéhydes.

Les aldéhydes aromatiques jouissent de la plupart des propriétés des aldéhydes de la série grasse. Sous l'influence des agents d'oxydation ils se transforment en acides; sous celui de l'hydrogène naissant en alcools. Il y a pourtant quelques différences à signaler, savoir :

1° La chaux éteinte agit sur les aldéhydes grasses et les convertit en un mélange d'alcool et d'acide correspondants. Mais la potasse résinifie ces aldéhydes. Les aldéhydes aromatiques au contraire ne sont pas résinifiés par la potasse qui agit sur eux comme le fait la chaux sur les aldéhydes grasses.

2° L'ammoniaque s'unit directement aux aldéhydes grasses. Lorsqu'elle agit sur les aldéhydes aromatiques il y a combinaison avec élimination d'eau (V. p. 70), et non addition directe.

3° L'acide azotique monohydraté n'agit pas seulement comme oxydant sur les aldéhydes aromatiques. Il se produit, indépendamment de l'acide, de l'eau, et il se fait une substitution de l'azotyle à l'hydrogène dans le groupe phényle. On obtient donc ainsi une aldéhyde nitrée.

4° Abandonnées à elles-mêmes, les aldéhydes aromatiques ne se condensent pas comme les aldéhydes grasses. Mais, dans certaines conditions cette condensation se fait. On connaît l'aldéhyde benzoïque doublée (benzoïne).

5° Enfin l'aldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique et de l'alcool donne la chloroéthyline. Rien de semblable ne se passe pour l'aldéhyde benzoïque (Naquet).

En résumé les dérivés des carbures homologues de la benzine jouissent de toutes les propriétés des dérivés des carbures gras. Mais la présence du noyau (C_6)^{vi}, outre qu'elle imprime à ces composés la propriété de donner facilement des produits de substitution, modifie quelquefois, mais jamais profondément, les propriétés tenant aux fonctions mêmes de ces différents corps.

Engel.

40

CHAPITRE III.

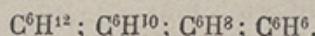
ISOLOGUES DES CARBURES GRAS C^nH^{2n+2} ET ISOLOGUES DES CARBURES AROMATIQUES C^nH^{2n-6} .

Les carbures gras homologues de la série C^nH^{2n+2} peuvent perdre chacun deux atomes d'hydrogène et produire ainsi une série de nouveaux carbures moins hydrogénés chacun que leur générateur. Cette série nouvelle d'homologues est une série isologue de la première.

C^nH^{2n+2}	$ C^nH^{2n}$
CH^4 méthane	CH^2 n'existe pas.
C^2H^6 éthane	C^2H^4 éthylène
C^3H^8 propane	C^3H^6 propylène
C^4H^{10} butane	C^4H^8 butylène.

En enlevant aux carbures de la deuxième série C^nH^{2n} deux nouveaux atomes d'hydrogène, on obtiendra une troisième série et ainsi de suite. (V. p. 40).

Le sixième terme de la série C^nH^{2n+2} aura donc pour isologues les carbures :



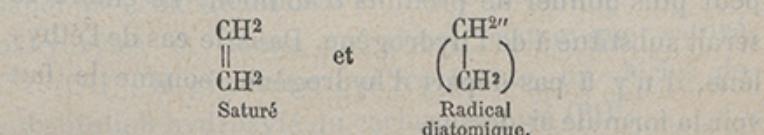
Le dernier de ces carbures a la formule de la benzine. Les homologues supérieurs connus de ce carbure appartiennent tous à la série aromatique, de même que tous les carbures des séries suivantes. Les composés gras dérivent donc jusqu'à présent des carbures des quatre premières séries; les dérivés aromatiques, des carbures de toutes les autres.

Dans la cinquième série le premier terme connu

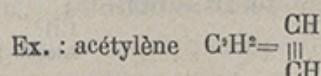
C_6H_6 représente la formule de deux corps différents dont j'ai déjà parlé. L'un, le dipropargyle appartient à la série grasse et donne des dérivés gras; l'autre, la benzine est le premier carbure aromatique celui dont dérivent tous les autres.

J'ai montré plus haut que les carbures gras saturés existent sous des modifications isomères. Dans les séries moins riches en hydrogène, le nombre d'isomères possibles de chaque carbure augmente beaucoup. Les considérations exposées à propos des carbures gras permettent de se rendre compte facilement de ce fait.

Les carbures C^nH^{2n+2} étant saturés, il en résulte que les atomes de carbone des carbures isologues devront échanger entre eux plus de deux atomicités ou bien que ces carbures ne seront pas saturés. Ainsi l'éthylène pourra s'écrire :

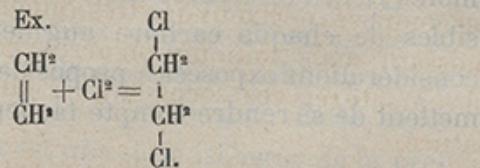


Toutes les données sur les propriétés de ces carbures à l'état de liberté, font admettre que dans la série C^nH^{2n} deux atomes de carbone sont réunis par deux atomicités. Il est probable que dans la série C^nH^{2n-2} les carbures libres constituent de même des édifices moléculaires saturées.



Les propriétés générales des carbures gras des trois séries isologues de la série saturée C_nH^{2n+2} et le carbure

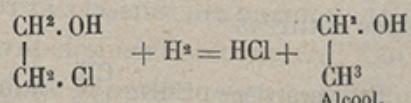
gras C^6H^6 sont analogues jusqu'à un certain point aux propriétés des carbures saturés. Ils présentent ce trait commun et caractéristique qu'ils fournissent facilement des produits d'addition ; c'est-à-dire que, dans un grand nombre de réactions, deux des quatre atomicités, par exemple, qu'échangent entre eux deux atomes de carbone des carbures C^nH^{2n} , sont saturés par des éléments ou des résidus.



L'éthylène s'unit au chlore et donne un chlorure d'éthylène qui, saponifié, donne un hydrate d'éthylène $C^2H^4(OH)^2$ le glycol.

Sous l'influence du chlore le carbure saturé C^2H^6 ne peut plus donner de produits d'addition. Le chlore se serait substitué à de l'hydrogène. Dans le cas de l'éthylène, il n'y a pas départ d'hydrogène, comme le fait voir la formule ci-dessus.

Le chlorure d'éthylène, le glycol sont des composés qui représentent des dérivés appartenant au type saturé C^nH^{2n+2} . Et en effet, si nous traitons la monochlorhydrine du glycol par l'hydrogène naissant nous obtenons par substitution de l'alcool éthylique.



On voit donc que l'éthylène fonctionne comme un radical diatomique. La notion des radicaux diatomiques a été introduite dans la science par Wurtz.

Les carbures non saturés peuvent pourtant donner des dérivés substitués non saturés eux-mêmes. Ces dérivés seront, comme pour les carbures saturés, des alcools, des amines, des acides, des aldéhydes, avec tous les composés que ces différentes classes de corps peuvent donner elles-mêmes. Mais tous ces dérivés non saturés pourront revenir au type des composés saturés. Quelquefois, comme cela arrive pour l'alcool allylique, ces composés ne fixent que très-difficilement l'hydrogène naissant, mais toujours on arrive par des moyens simples à saturer ces corps et à les faire revenir au type saturé,

Ainsi au propylène C_3H_6 non saturé correspond un alcool non saturé $C_3H_5.OH$ (alcool allylique). L'alcool allylique donne un éther bromhydrique $C_3H_5.Br$. bromure d'allyle non saturé. Mais cet éther traité par le brome se sature et donne un tribromure $C_3H_5(Br)_3$ qui saponifié échange ses trois atomes de brome contre trois oxydryles et donne un alcool triatomique saturé $C_3H_5(OH)_3$, la glycérine qui représente un dérivé de substitution hydroxylé du carbre saturé C_3H_8 ,

La benzine elle aussi est un hydrocarbure non saturé isologue de l'hydrocarbure saturé C_6H_{14} . Quelle est donc la différence qui existe entre la benzine et les hydrocarbures gras non saturés? Cette différence est toute relative. La benzine elle aussi peut retourner au type saturé sous l'influence de l'acide iodhydrique, par exemple (V. p. 9), mais ce passage ne se fait pas aussi facilement que lorsqu'il s'agit des hydrocarbures gras. D'autre part, il est possible de revenir, par des réactions simples, d'un hydrocarbure saturé à un hydro-

carbure gras non saturé. Il suffit, par exemple, de transformer cet hydrocarbure en dérivé bromé et de chauffer celui-ci avec de la potasse alcoolique; ou bien on peut convertir le dérivé bromé en alcool et traiter celui-ci par un agent de déshydratation.

Au contraire, le passage d'un dérivé gras au carbure aromatique C^6H^6 est difficile et ne se fait que dans quelques cas exceptionnels et par des réactions violentes.

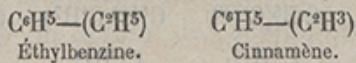
La benzine aussi fixe, comme les carbures gras non saturés, du chlore, du brome, etc, et donne ainsi naissance à des produits d'addition. Mais ici encore il est des différences remarquables. Prenons pour exemple les deux carbures isomériques C^6H^6 gras (dipropargyle) et aromatique (benzine). Le premier sous l'influence du brome fixe 8 atomes de l'élément halogène et donne par addition un octobromure $C^6H^6Br^8$, dans lequel nous voyons 14 éléments monoatomiques. Il appartient donc à la série saturée et représente un produit de substitution du carbure C^6H^{14} . La benzine, au contraire, ne fixe que 6 de chlore ou de brome par addition et l'hexachlorure de benzine $C^6H^6Cl^6$ ne renferme que 12 éléments monoatomiques. Il n'est donc pas saturé. L'explication de ces faits sera donnée dans le chapitre suivant.

En un mot, le noyau C^6H^6 a une stabilité beaucoup plus considérable que les carbures gras non saturés. Il en résulte que dans les réactions au lieu de tendre à se saturer, il produit plutôt des produits de substitution. Il se comporte donc d'une façon générale comme les carbures gras saturés de la série C^nH^{2n-6} . Aussi la série C^nH^{2n-6} à laquelle appartient la benzine est-elle nommée quelquefois *série aromatique saturée*.

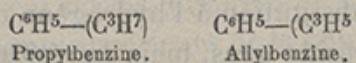
Les séries isologues suivantes sont à la série aromatique saturée, ce que les séries grasses, non saturées, sont à la première série. Les isologues des homologues de la benzine dérivent en effet du noyau benzénique par substitution de résidus gras appartenant à des carbures non saturés, comme ces homologues en dérivent par substitution de résidus gras appartenant à des séries saturées.

L'éthyle benzine C^8H^{10} a pour isologue le cinnamène ou vinylbenzine.

Le premier dérivé de la benzine par la substitution à un atome d'hydrogène du groupe C^2H^5 , le second par la substitution du groupe ($HC = CH^2$). Le groupe $(C^2H^3)'$ est à l'éthylène C^2H^4 ce que le groupe $(C^2H^5)'$ est à l'éthane C^2H^6 .



A la propylbenzine correspond de même l'allylbenzine.



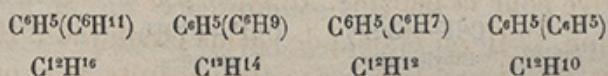
On le voit, les carbures isologues aromatiques, tiennent à l'existence des carbures isologues gras et en dérivent.

Les propriétés de ces isologues seront donc en tout semblables aux propriétés des homologues de la benzine. Et j'aurais à répéter ici tout ce que j'ai dit précédemment. De plus n'étant pas saturés, ils se comportent comme les carbures gras non saturés ; c'est-à-dire qu'ils peuvent s'unir directement au chlore, au brome, à l'iode et retourner au type aromatique saturé.

Ainsi le cinnamène C^6H^5 , (C^2H^3) fixe du chlore et

donne le bichlorure de cinnamène C_6H_5 , ($C_2H_3Cl_2$) qui correspond à l'éthylbenzine C_6H_5 (C_2H_5) de la série aromatique saturée. On obtient du reste cette éthylbenzine dans l'action de l'acide iodhydrique sur le cinnamène (Berthelot).

Les différentes séries homologues aromatiques provenant de la substitution à l'hydrogène de la benzine de résidus gras ne sont donc qu'au nombre de trois, puisque si l'on excepte le dipropargyle, tous les carbures gras connus, appartiennent jusqu'à présent, aux quatre premières séries homologues. Ainsi pour le 12^e terme de la série C_6H_{2n-6} les isologues possibles sont :



Le carbure C_6H^{10} est le diphenyle. Il provient comme on voit, de la substitution à l'hydrogène de la benzine, non plus d'un résidu gras, mais du résidu aromatique, C_6H_5 de la benzine.

Mais dans ces séries homologues se trouvent des carbures dont l'origine est différente. Ils ne s'obtiennent pas par substitution à de l'hydrogène de la benzine de résidus divers ; mais sont des produits de condensation de la benzine elle-même. Ils jouent le rôle de carbures fondamentaux aromatiques, comme la benzine constitue le carbure fondamental de la série aromatique saturée, et donnent des dérivés substitués. Ils ne peuvent revenir par addition, comme les carbures aromatiques non saturés dont j'ai parlé jusqu'ici à la série aromatique saturée, tout comme la benzine ne

peut passer par addition à la série grasse. Ces nouveaux carbures dérivent de la benzine d'après une loi très-simple. Pour chaque molécule de benzine condensée, il y a perte de deux CH_2 .

Carbures fondamentaux aromatiques :

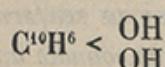
Séries.	Noms.	Formules.
$\text{C}^n\text{H}^{2n-12}$	Naphtaline.	$\text{C}^{10}\text{H}^8 = 2\text{C}^6\text{H}^6 - 2\text{CH}_2$
$\text{C}^n\text{H}^{2n-18}$	Anthracène.	$\text{C}^{14}\text{H}^{10} = 3\text{C}^6\text{H}^6 - 4\text{CH}_2$
$\text{C}^n\text{H}^{2n-24}$	Chrysène.	$\text{C}^{18}\text{H}^{12} = 4\text{C}^6\text{H}^6 - 6\text{CH}_2$
$\text{C}^n\text{H}^{2n-30}$	Indialène.	$\text{C}^{22}\text{H}^{14} = 5\text{C}^6\text{H}^6 - 8\text{CH}_2$

Comme la benzine, ces nouveaux carbures fondamentaux ne peuvent donner par oxydation d'acides ayant le même nombre de carbone qu'eux. On peut obtenir des acides ; mais par destruction du noyau comme cela arrive pour la benzine. Ainsi, lorsqu'on oxyde la naphtaline, C^{10}H^8 on obtient de l'acide phtalique $\text{C}^8\text{H}^6\text{O}^4$.

Comme pour la benzine les produits de substitution hydroxylés sont des phénols. Aucun de ces carbures ne peut donner d'alcools, proprement dits, comme le font les homologues supérieurs de la benzine et en général tous les carbures à l'exception des carbures fondamentaux aromatiques.

Les dérivés bromés de ces carbures, résistent à l'action de la potasse comme les dérivés bromés de la benzine et l'on n'obtient pas, à chaud, de dérivés chlorés correspondants à un chlorure de radical alcoolique.

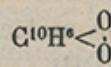
On connaît des phénols diatomiques de ces carbures, parmi ces phénols il en est qui, par oxydation donnent des quinones. Ainsi l'hydronaphtoquinone



Engel.

11

donne sous l'influence des agents d'oxydation de la naphtoquinone.



On connaît aussi des dérivés amidés, diazoïques de ces hydrocarbures.

Enfin, on peut substituer à l'hydrogène de ces corps des résidus de carbure gras, absolument comme pour la benzine, et obtenir ainsi des homologues qui se comportent absolument comme les homologues de la benzine.

Ces homologues sont peu connus. On a obtenu toutefois l'éthynaphthaline, la méthynaphthaline en traitant par le sodium un mélange de naphtaline bromée et de bromure d'éthyle ou de méthyle. On se souvient qu'on obtient de même la méthylbenzine en chauffant en présence du sodium un mélange de benzine bromée et de bromure de méthyle.

On connaît aussi le méthylanthracène.

En résumé, tous les carbures étant classés en séries homologues différant chacune de la précédente par deux hydrogènes en moins, on constate : 1° qu'il est facile de passer d'un carbure à un autre dans les quatre premières séries qui ne renferment que des corps gras ; 2° qu'il est facile de passer d'un carbure à un autre dans les dernières séries composées presque exclusivement de corps aromatiques ; 3° qu'il est très-difficile de passer de la quatrième série à la cinquième ou inversement ; 4° que si l'on ne peut obtenir de composés aromatiques vrais appartenant aux quatre premières séries, on pourra obtenir des composés gras dans les séries qui aujourd'hui ne renferment que des composés aromatiques et que déjà on connaît un carbure gras de la cin-

quième série ; 5° qu'il existe dans les séries aromatiques de nouveaux carbures fondamentaux analogues à la benzine et qui en dérivent par condensation avec perte de deux fois CH_2 pour chaque molécule de benzine qui prend part à la condensation.

On voit, d'après ce qui a été dit, que les séries fondamentales sont analogues et obéissent à la même loi de variation de la densité et de la composition chimique. Les deux séries sont donc analogues et peuvent être étudiées ensemble. La densité et la composition chimique sont les deux principaux caractères qui servent à distinguer les deux séries. La densité est une propriété physique qui dépend de la nature de la substance et de ses propriétés physiques. La composition chimique est une propriété chimique qui dépend de la nature de la substance et de ses propriétés chimiques. Les deux propriétés sont étroitement liées et dépendent l'une de l'autre. La densité est une propriété physique qui dépend de la nature de la substance et de ses propriétés physiques. La composition chimique est une propriété chimique qui dépend de la nature de la substance et de ses propriétés chimiques. Les deux propriétés sont étroitement liées et dépendent l'une de l'autre.

CHAPITRE IV

CONSTITUTION DES COMPOSÉS AROMATIQUES.

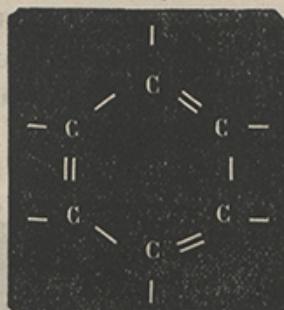
J'ai montré, dans ce qui précéde, que les corps aromatiques viennent se grouper autour de la benzine dont ils dérivent par substitution de groupes divers à l'hydrogène. Fixer la constitution des composés aromatiques revient donc à établir une formule de constitution de la benzine.

Kekulé est le premier qui ait abordé ce problème (1), et malgré d'autres tentatives plus récentes, les idées qu'il a émises ont encore aujourd'hui cours dans la science. Loin de s'affaiblir par le nombre immense de faits dont elle a suscité la découverte, l'hypothèse de Kekulé a, au contraire, pris des bases de plus en plus solides et s'est élevée aujourd'hui au rang d'une théorie.

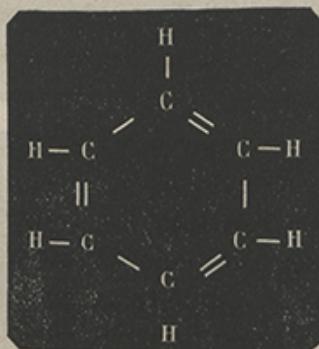
Partant de ces faits que les composés aromatiques les plus simples renferment *six* atomes de carbone et que les corps de ce groupe plus riches en carbone sont susceptibles de fournir, dans des conditions convenables, des substances renfermant au moins *six* atomes de carbone, Kekulé admet dans toutes les combinaisons aromatiques un seul et même groupe, un noyau composé de *six* atomes de carbone, possédant encore *six* atomicités libres. Ces *six* atomes seraient groupés en anneau, (chaîne fermée) ; ils ne seraient pas reliés entre eux de la même manière que dans la série grasse, mais chaque atome échangerait deux atomicités avec un atome de

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXVII, 129.

carbone voisin et une troisième avec un troisième atome de carbone. Chacun des atomes de carbone conserve donc une atomicité libre, comme le montre le symbole suivant :



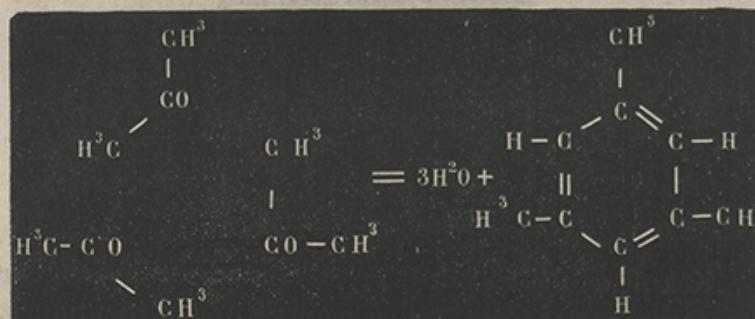
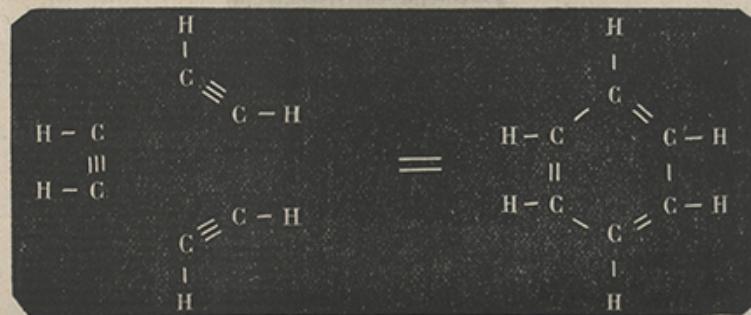
Dans la benzine les six atomi cités libres sont saturés par six atomes d'hydrogène :



Kekulé admet de plus que les six atomes d'hydrogène se trouvent dans des conditions absolument identiques, qu'ils possèdent tous la même valeur ; c'est pour représenter graphiquement cette symétrie de la benzine qu'il a placé les six atomes de carbone aux six angles d'un hexagone régulier.

Cette formule de la benzine, carbure fondamental de la série aromatique est en accord avec les faits, elle

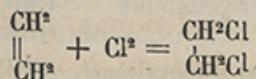
donne surtout une explication de la grande stabilité des corps aromatiques, de la résistance que le noyau benzique oppose aux agents chimiques : une chaîne ouverte s'attaquera évidemment plus facilement qu'une chaîne fermée. La formule rend compte aussi de la manière la plus simple de la synthèse de la benzine par polymérisation de l'acétylène, ainsi que de la formation de mésitylène (triméthylbenzine par déshydratation de l'acétone.)



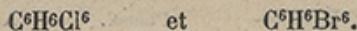
Enfin la formule de la benzine de Kekulé est en parfait accord avec les produits d'addition de la benzine et des corps aromatiques en général.

La formule renferme trois liaisons doubles qui, par la fixation d'éléments monatomiques peuvent être chan-

gés en liaisons simples, exactement comme la liaison double de l'éthylène devient simple lorsque ce corps fixe du chlore



La benzine pourra donc fixer par addition directe 2, 4 et 6 atomes de chlore ou de brome. Il est vrai que tous les composés de ce genre que la théorie permet de prévoir ne sont pas encore connus avec certitude, mais ce fait paraît établi, que la benzine ne peut s'unir au maximum qu'avec six atomes de chlore ou de brome.



Si la benzine n'était pas une chaîne fermée, elle devrait se combiner avec huit atomes d'un élément monatomique, pour retourner au type saturé C_6X^{14} . L'hydrocarbure gras C_6H_6 , isomérique avec la benzine, le di-propargyle s'unit en effet à huit atomes de brome et donne un octobromure cristallisé $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_8$ (L. Henry, *Bull. de la Soc. chim.* t. XXII, p. 74).

Ici une explication est nécessaire, car Berthelot est parvenu à fixer huit atomes d'hydrogène sur la benzine, en chauffant ce corps avec un grand excès d'acide iodhydrique à 275° . Mais dans ces conditions, l'anneau benzique se brise et l'hydrure d'hexyle C_6H^{14} qui prend naissance a cessé d'appartenir à la série aromatique et ne peut plus être transformé en un composé de cette série. Il est au contraire très-facile de passer de l'hexachlorure de benzine à la benzine trichlorée partant à la benzine elle-même.

Certains corps aromatiques peuvent aussi s'unir à

deux, quatre ou six atomes d'hydrogène ; c'est ainsi qu'on connaît :

L'acide dihydrophtalique $C_6H_4(H^2) < \begin{matrix} CO^2H \\ CO^2H \end{matrix}$

L'acide tétrahydrophtalique $C_6H_4(H^4) < \begin{matrix} CO^2H \\ CO^2H \end{matrix}$

Et l'acide hexahydrophtalique $C_6H_4(H^6) < \begin{matrix} CO^2H \\ CO^2H \end{matrix}$

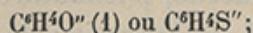
De la benzine ainsi constituée dérivent tous les corps aromatiques par la substitution de un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des radicaux ou des groupes monatomiques. Exemples :

C_6H_5Cl Chlorobenzine (Chlorure de phényle).	$C_6H_4Cl^2$ Dichlorobenzine.	C_6H_5OH Phénol.	$C_6H_5(AzH^2)$ Amidobenzine (aniline).
		$C_6H_4(AzH^2)^2$ Damydobenzine (phényle-diamine).	
$C_6H_5CH^3$ Toluène.	$C_6H_4(CH^3)^2$ Diméthylbenzine.		$C_6H^3(CH^3)^3$ Triméthylbenzine.
$C_6H_5C^2H^5$ Ethylbenzine.	$C_6H_4(CH^3)(C^2H^5)$ Méthyléthylbenzine.		$C_6H_4(CH^3)(C^3H^7)$ Méthylpropylbenzine.
$C_6H_5CO^2H$ Acide benzoïque.	$C_6H_4(CO^2H)^2$ Acide phtalique.		$C_6H^3(CO^2H)^3$ etc. Acide trimésique.

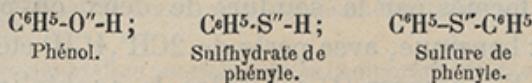
J'ai longuement insisté sur les composés qui prennent ainsi naissance et dont il serait facile de multiplier à l'infini les exemples.

J'ajouterais seulement qu'un élément diatomique, triatomique, etc., ne paraît pas pouvoir se substituer à deux, trois, etc. atomes d'hydrogène, du moins on ne connaît pas jusqu'ici de corps ainsi constitués ; un élément polyatomique ne peut saturer qu'une de ses atomicités par une atomicité d'un noyau benzique, tandis que les atomicités restantes sont saturées par d'autres éléments en groupes.

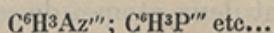
Ainsi on ne connaît pas les corps.



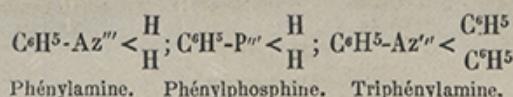
l'oxygène et le soufre introduisent en même temps dans la molécule de l'hydrogène, ou des groupes alcooliques, des noyaux benzoïques, etc.



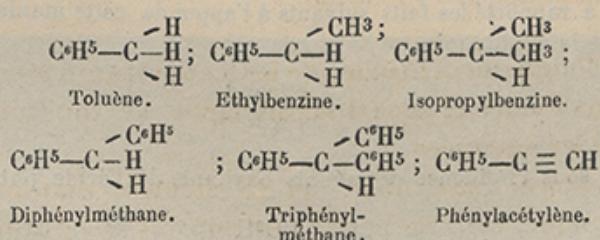
On ne connaît pas non plus les composés :



Mais on a pu préparer les composés :



Pour terminer, on ne connaît pas le corps: $\text{C}^6\text{H}^3\text{C}^{\text{IV}}$, mais le carbone en entrant dans le noyau benzique ne remplace qu'un atome d'hydrogène, ses autres atomités sont saturés par d'autres groupes :

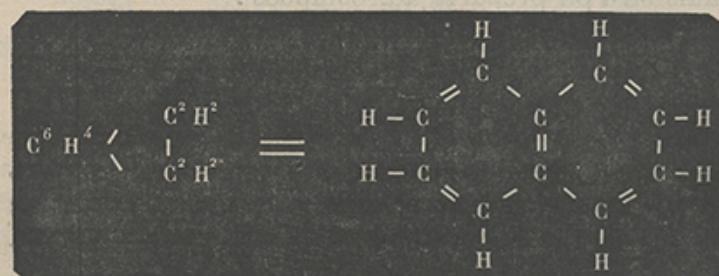


Les groupes qui entrent ainsi par substitution dans la benzine, sont ce que nous avons appelé avec Kékulé *chaines latérales*.

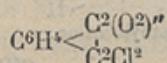
(1) Maerker a décrit un composé de cette formule, mais il est douteux que ce corps peu connu renferme réellement $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}$.

Quelques hydrocarbures isologues de la benzine (naphtaline, anthracène, phénanthrène, chrysène, pyrène) dont j'ai déjà eu l'occasion de parler plus haut, peuvent être considérés également comme des dérivés de la benzine, car ils fournissent par oxydation des corps benzéniques (acides phtaliques). On peut les envisager comme formés par la soudure de deux ou plusieurs anneaux benzique, avec perte de 2CH_2 , 4CH_2 etc.

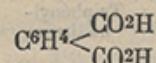
Ainsi, Erlenmeyer (1) considère la naphtaline C^{10}H^8 comme formée par la soudure de deux anneaux benziques qui auraient deux atomes de carbone communs; et la représente par la formule suivante :



Graebe a rapporté les faits suivants à l'appui de cette manière de voir (1) : la naphtoquinone bichlorée



fournit sous l'influence des agents oxydants de l'acide phtalique

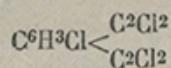


par suite de la destruction du groupe que j'ai décrit à droite dans la formule. Si l'on traite la même naphtoquinone bichlorée par le

(2) *Annalen der chem. u. pharm.*, t. CXXXVII, p. 346.

(1) *Annalen der chem. u. pharm.*, t. CXLIX, 20.

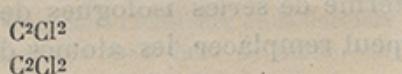
perchlorure de phosphore, elle se convertit en naphtaline penta chlorée.



J'ai montré, en effet, plus haut (p.), que le perchlorure de phosphore en agissant sur les quinones remplace non seulement le groupe $(\text{O}^2)''$ par Cl_2 , mais substitue en même temps un Cl à H dans le noyau.

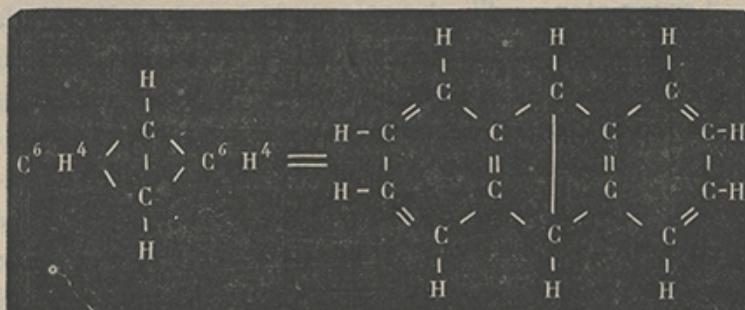
Si cette naphtaline pentachlorée se comportait vis-à-vis des oxydants comme la naphtoquinone bichlorée, elle donnerait par l'oxydation de l'acide monochlorophthalique.

Or, l'expérience a montré que ce n'est pas ce dernier corps, mais bien l'acide tétrachlorophthalique qui prend naissance, ce qui prouve que le groupe

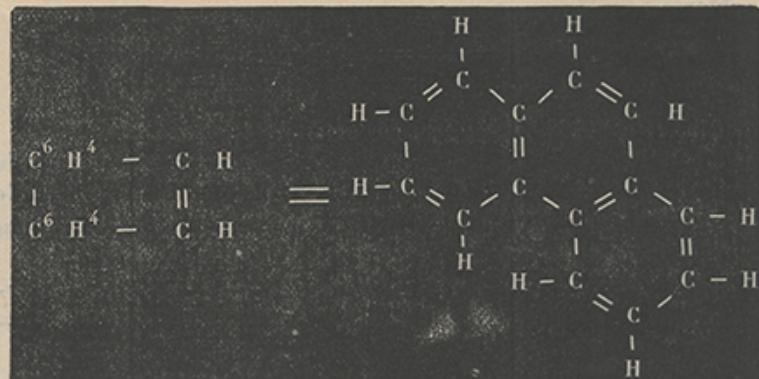


qui est resté intact, forme avec deux atomes de carbone du groupe $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}$ un noyau benzoïque, que la naphtaline par conséquent renferme deux groupes symétriques.

L'anthrarène $\text{C}^{14}\text{H}^{10}$ paraît avoir pour formule :



et le phénanthrène isomérique avec l'anthracène :



Dans ces hydrocarbures qui forment le premier terme de séries isologues de celles de la benzine, on peut remplacer les atomes d'hydrogène par différents groupes monatomiques, Cl, Br, AzO_2 , SO_3H , OH, CH_3 , C_2H_5 , CO_2H etc., et engendrer ainsi des dérivés chlorés, bromés, nitrés, sulfureux, des phénols, des carbures homologues, des acides, etc.; je n'insisterai pas davantage sur ces composés dont un très-grand nombre est connu et que la théorie permet de formuler facilement.

Les six atomes d'hydrogène de la benzine, d'après la formule symétrique de Kekulé, se trouvent répartis également dans la molécule : ils sont donc tous équivalents. Si l'on introduit par substitution dans la benzine un seul groupe, en quelque endroit que la substitution ait lieu, on ne pourra obtenir qu'un seul dérivé monosubstitué, et, en effet, on ne connaît qu'une seule benzine monochlorée, qu'un seul phénol, qu'une seule phénylamine, qu'un seul acide benzoïque, etc.

Si, au contraire, on substitue deux, trois ou quatre fois le même groupe à deux, trois ou quatre atomes d'hydrogène de la benzine, il en résultera théoriquement

trois séries de corps isomères suivant les positions relatives des groupes, et l'expérience a démontré, dans un grand nombre de cas l'existence de ces trois séries ; jamais on n'a obtenu un plus grand nombre d'isomères que trois. J'aurai l'occasion de développer ce point dans le chapitre suivant.

Enfin, si l'on substitue le même groupe à cinq atomes d'hydrogène, la théorie ne prévoit l'existence que d'un seul dérivé pentasubstitué.

Ici l'expérience et la théorie sont peut-être en désaccord, car Jungfleisch (1) d'un côté, et Otto et Ostrop (2), de l'autre, ont décrit deux benzines pentachlorées C_6HCl_5 isomériques, l'une fusible à 74° , l'autre fusible à 198° . Toutefois l'existence de la dernière benzine pentachlorée n'est pas encore mise hors de doute, car M. Ladenburg (3) a répété récemment les expériences de Jungfleisch, il est vrai, dans des conditions un peu différentes (il a employé du chlore humide à la place du chlore sec, dont s'était servi Jungfleisch), et il n'a pu trouver une benzine pentachlorée fusible à 198° . Le même chimiste a eu l'occasion d'examiner la prétenue benzine penta chlorée de Otto et Ostrop, et il a constaté qu'elle n'était que de la benzine hексахлорée légèrement impure.

En présence d'indications aussi contradictoires, il est difficile de conclure, et la question de l'existence ou de la non-existence d'une seconde benzine pentachlorée doit être laissée en suspens.

Quoi qu'il en soit, j'admettrai que les six atomes d'hydrogène de la benzine possèdent une valeur égale, parce que cette hypothèse rend compte de la façon la plus simple des faits relatifs à l'isométrie spéciale à la

(1) *Annales de chim. et de phys.* (4), t. XV, p. 186.

(2) *Annalen der chem. u. pharm.*, t. CXLI, p. 93 et t. CLIV, p. 182.

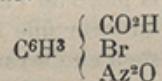
(3) *Annalen der chem. u pharm.*, t. CLXXII, p. 331.

série aromatique, à l'*isométrie de position*; mais avant d'aborder un sujet que je traiterai dans le chapitre suivant, je rapporterai ici une suite d'expériences et de raisonnements qui permettent de donner une preuve directe de l'équivalence des six atomes d'hydrogène de la benzine (1).

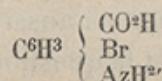
Plusieurs faits démontrent qu'il existe dans la benzine quatre atomes d'hydrogène qui occupent, deux à deux, la même position par rapport à un cinquième et que le carboxyle CO^2H de l'acide benzoïque remplace ce cinquième atome d'hydrogène; je le désigne par le chiffre 1.

Je citerai deux de ces faits :

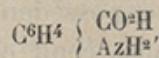
1° L'acide bromobenzoïque (correspondant à l'acide oxybenzoïque) donne, sous l'influence de l'acide nitrique deux acides bromonitrobenzoïques isomériques



qui, lorsqu'on les réduit par l'étain et par l'acide chlorhydrique, fournissent deux acides bromamidobenzoïques isomériques.



Mais vient-on à enlever le brome de ces deux acides au moyen de l'amalgame de sodium, l'*isométrie* disparaît, car les *deux* acides bromamidobenzoïques produisent un *seul* acide amidobenzoïque,



(1) Voir à ce sujet : Ladenburg, *Ber. der deutsch. chem. Gesellsch.*, 1869, p. 140. *Ibid.*, 1872, p. 322. *Ibid.*, 1874, p. 1684. *Ibid.*, 1875, p. 1209 et p. 1666. *Ann. d. chem. u. pharm.*, t. CLXII, p. 331. — Kekulé, *Ber. de deutsch chem. Gesellsch.* Berlin, 1869, p. 365. — Graebe, *ibid.*, 1871, p. 502. — Hübner, *ibid.*, 1875, p. 1215.

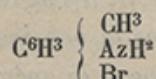
l'acide anthranilique correspondant à l'acide salicylique (Hübner et Petermann (1)).

Les deux groupes AzO^2 remplacent donc dans les deux acides bromonitrobenzoïques des atomes d'hydrogène qui, par rapport au reste CO^2H occupent la *même* position, mais des positions différentes par rapport à l'atome de Br, car ce n'est qu'ainsi qu'on peut expliquer l'isométrie des deux acides. Ces expériences nous montrent encore, que le groupe AzO^2 remplace le même atome d'hydrogène que l'oxhydrile de l'acide salicylique.

Il existe donc dans la benzine deux atomes d'hydrogène occupant la même position par rapport à 1 et deux atomes hydrogène correspondent à la position du groupe OH de l'acide salicylique.

Wroblevski (1) a fait voir qu'on peut arriver de deux manières différentes au métabromotoluène qui, par l'oxydation, fournit de l'acide métabromobenzoïque fusible à 154 et correspondant à l'acide oxybenzoïque (l'atome de bromé se trouve dans la même position que le groupe OH du dernier acide).

Ce métabromotoluène prend naissance d'un côté lorsqu'on élimine par l'alcool saturé d'acide azoteux le groupe amidogène AzH^2 de la paratoluidine bromée

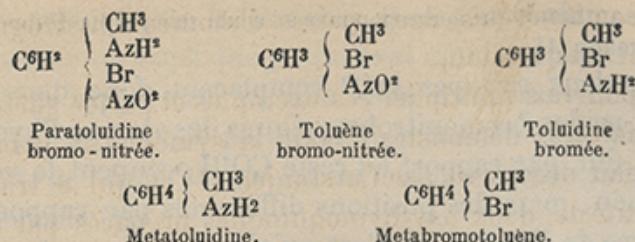


préparée en partant de l'acétoparatoluïde.

D'un autre côté, on arrive au même métabromotoluène, si l'on introduit d'abord un groupe AzO^2 dans la paratoluidine bromée et qu'on transforme celle-ci successivement dans les composés dont les formules suivent :

(1) *Ann. de chim. et pharm.*, t. CXLIX, p. 129.

(1) *Ber. d. deutsch chem. Gesellsch.* Berlin, t. VIII, p. 573.



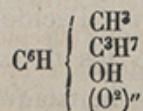
Cette suite de transformations s'effectue facilement et très-régulièrement si l'on traite la paratoluidine bromo-nitrée successivement par l'alcool saturé de gaz azoteux, par l'étain et l'acide chlorhydrique, par l'amalgame de sodium ou qu'on remplace facilement le groupe AzH^2 par Br au moyen des corps diazoïques.

Or, dans le metabromotoluène préparé d'après la dernière méthode le brome se trouve sûrement à une place différente de celle du brome dans la metabromotoluène préparé directement avec la paratoluidine bromée qui a été le point de départ dans les deux cas ; l'identité de ces deux méta-bromo-toluenes montre donc qu'il existe dans la benzine deux atomes d'hydrogène occupant la même position par rapport à 1. Comme d'un autre côté la position du brome du metabromotoluène correspond à celle du groupe OH de l'acide oxybenzoïque, la proposition dont il s'agit se trouve démontrée, à savoir : *qu'il existe dans la benzine 4 atomes d'hydrogène qui, deux à deux, occupent la même position par rapport à 1* ; ces deux paires d'atomes d'hydrogène correspondent aux positions de l'oxhydryle des acides salicyliques et oxybenzoïques.

J'ajoute qu'on peut encore conclure de ces faits que la molécule de la benzine est symétrique par rapport à une ligne passant par l'atome de carbone, qui est uni à l'hydrogène 1 et un autre atome de carbone le 6^e, naturellement différent des 4 atomes de carbone avec lesquels

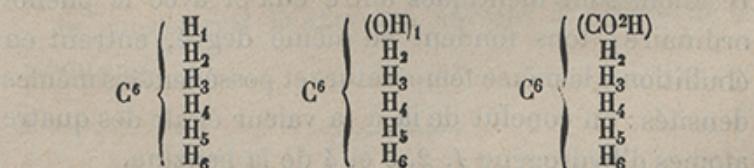
sont combinés les deux paires d'atomes d'hydrogène dont il est question.

Je pourrais multiplier ces exemples et parler surtout d'un fait très-démonstratif pour la symétrie de la benzine, fait découvert par Carstanjen (1) et qui a trait à l'identité de deux oxythymoquinones préparés par des



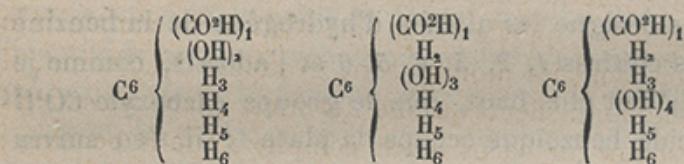
méthodes très-différentes, mais je m'arrête, craignant de m'être déjà trop longuement étendu sur ce sujet ; ces démonstrations sont intéressantes et importantes, car elle me permettront de prouver d'une manière générale que tous les 6 atomes d'hydrogène de la benzine possèdent la même valeur.

1^o Je désigne les atomes d'hydrogène de la benzine par les chiffres 1, 2, 3, 4, 5, 6 et j'admetts, comme je l'ai déjà fait plus haut, que le groupe carboxyle CO^2H de l'acide benzoïque occupe la place 1 : il s'en suivra immédiatement que le groupe oxydryle OH du phénol remplace le même atome d'hydrogène, car on a transformé le phénol par le bromure de phosphore en bromure de phényle (identique avec la benzine monobromée) et ce dernier par le sodium et l'anhydride carbonique en acide benzoïque.



(1) *Journ. f. prakt. chem.* (2), t. III, p. 50.
Engel.

2° On connaît trois acides oxybenzoïques de la formule brute $C_6H^4 \left\{ \begin{matrix} CO^2H \\ OH \end{matrix} \right.$, les acides oxybenzoïque proprement dit, salicylique et paroxybenzoïque, dans lesquels le groupe CO^2H remplace, comme dans l'acide benzoïque l'hydrogène 1, puisque le premier de ces acides se prépare avec l'acide benzoïque (Gerland, Griers, Barth), et que les deux autres peuvent être transformés en acide benzoïque par élimination du reste OH (Beilstein et Reichenbach) (1). L'isométrie de ces trois acides peut évidemment s'expliquer que par la différence de position des groupes OH par rapport au carboxyle; si je suppose que l'oxydryle OH remplace les H désignés par les chiffres 2, 3 et 4, je pourrai représenter ces trois acides par les formules :



3° Si l'on distille ces trois acides oxybenzoïque isomères avec de la chaux, ou qu'on les chauffe en vase clos avec de l'acide sulfurique étendu, ils perdent le groupe CO^2H sous forme de gaz carbonique et fournissent un phénol; or les phénols formés dans ces trois réactions sont identiques entre eux et avec le phénol ordinaire; tous fondent au même degré, entrent en ébullition à la même température et possèdent les mêmes densités: on conclut de là à la valeur égale des quatre atomes d'hydrogène 1, 2, 3 et 4 de la benzine.

(1) *Ann. de chim. et pharm.*, t. CXXXII, p. 151 et 307.

4° Parmi les atomes d'hydrogène 2, 3 et 4 il ne peut s'en trouver deux qui occupent la même position par rapport à 1 (cela découle de l'existence de trois acides oxybenzoïques isomériques). Or, j'ai montré plus haut qu'il existe dans la benzine deux paires d'atome d'hydrogène de ce genre ; donc deux atomes d'hydrogène 2, 3 et 4 doivent pouvoir constituer avec les atomes d'hydrogène 5 et 6 les 4 atomes d'hydrogène placés deux à deux d'une manière égale par rapport à 1, ou en d'autres termes les phénols dont les OH occupent les places 1, 2, 3 et 4 et en dernier lieu les 6 atomes d'hydrogène de la benzine possèdent une valeur égale.

Ainsi se trouve démontrée l'hypothèse de Kekulé sur la symétrie complète de l'édifice moléculaire de la benzine ; est-ce à dire que la formule hexagonale doive être acceptée comme l'expression de la véritable constitution de la benzine, qu'elle rende bien réellement compte de la manière dont les atomes sont groupés ? Nullement. Il me semble évident qu'une formule plane ne saurait représenter un corps aussi complexe que la benzine ; mais la formule, telle qu'elle est, est commode ; elle a provoqué un nombre considérable de travaux ; elle a fait faire des découvertes capitales ; elle permet de classer le nombre immense des corps aromatiques, et elle rend compte des nombreux cas d'isomérie qu'on rencontre dans ces composés.

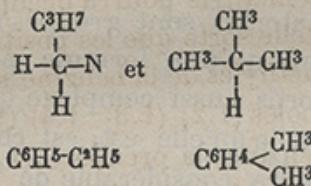
Je consacrerai le chapitre suivant à l'étude de ces isoméries.

CHAPITRE V

ISOMÉRIES DE POSITION.

Nous avons vu précédemment que les hydrocarbures homologues de la série grasse et de la série saturée pouvaient avoir des isomères nombreux, d'autant plus nombreux qu'ils occupaient un rang plus élevé dans la série.

Si nous substituons, par exemple, dans le méthane à un atome d'hydrogène le résidu monoatomique C^3H^7 ou à trois hydrogènes trois résidus CH^3 nous aurons deux carbures qui auront même formule brute C^5H^{10} mais dont les propriétés sont différentes.



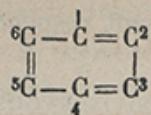
De même l'éthylbenzine et la diméthylbenzine sont deux isomères du même ordre.

Nous avons désigné ces isomères sous le nom d'isomérie *par compensation*.

Il me reste à dire quelques mots sur une autre espèce d'isomérie qui, sans être spéciale à la série aromatique, exprime encore des caractères particuliers à ses composés ; je veux parler de l'isomérie *de position*.

Représentons le noyau benzique C^6H^6 par un hexagone, comme je l'ai fait dans le chapitre précédent, et

remplaçons les six atomes d'hydrogène par les chiffres
1, 2, 3, 4, 5, 6.



La méthylbenzine (toluène) ne pourra avoir d'homologue, quel que soit l'hydrogène auquel le groupe méthyle se substitue. Cela est une conséquence de ce fait déjà développé que la molécule de la benzine est symétrique, et de fait on n'est pas arrivé à préparer un isomère du toluène.

Mais supposons qu'au toluène le méthyle occupe la place 1 et remplaçons un second hydrogène par un nouveau reste méthyle, de manière à donner naissance à une diméthylbenzine.

Ce nouveau reste méthyle pourra occuper cinq places différentes, de telle sorte que les positions relatives des deux groupes méthyles de la benzine seront représentées par les symboles (1.2) (1.3) (1.4) (1.5) (1.6). De ces cinq diméthylbenzines la première (1.2) et la dernière (1.6) doivent être identiques, vu la symétrie de la benzine ; il en est de même de la troisième (1.3) et de la cinquième (1.5). Il nous restera en somme trois diméthylbenzines isomériques, savoir les composés (1.2) (1.3) et (1.4). On connaît en effet trois xylènes isomériques et on n'a jamais pu préparer de quatrième diméthylbenzine.

Tous les dérivés deux fois substitués de la benzine nous offrent ces trois cas d'isoméries et aucune quatrième isomérie du même ordre n'est connue.

Les composés représentés par le symbole (1.2) sont

dits composés de l'*ortho*-série ; les composés de la *méta*-série et de la *para*-série sont ceux dont les deux hydrogènes substitués occupent respectivement les positions relatives (1.3) et (1.4).

Si maintenant nous envisageons des dérivés trois fois substitués, par exemple les triméthylbenzines, on constatera facilement par des considérations du même ordre que précédemment, qu'il existe trois isomères qui seront représentés par les symboles :

1.2.3; 1.2.4; 1.3.5.

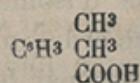
Tous ces faits prêtent un nouvel appui à la théorie si féconde de Kekulé. Dans les mêmes réactions on obtient le plus souvent deux ou même les trois isomères possibles.

Il n'entre pas dans mon sujet de traiter plus longuement cette question. Il me reste à montrer par quel ordre d'idées on arrive à se rendre compte des positions relatives des différents groupes substitués dans les composés aromatiques.

4° J'ai dit () que trois molécules d'acétone en perdant de l'eau, donnent naissance à un carbure aromatique le mésitylène.

Cet hydrocarbure, d'après son mode de synthèse, est une triméthylbenzine symétrique (V. p.); les chaînes latérales y occupent les positions 1. 3. 5, ce qui du reste a été démontré dans un récent travail de Ladenburg, (*Bul. Soc. chim.* XXIII, p. 414).

Par oxydation de ce carbure on obtient l'acide mésitylénique



dans lequel ces deux groupes CH^3 occupent les places 1.3. En distillant cet acide avec de la chaux on obtient un xylène par suite d'anhydride carbonique. Le xylène ainsi obtenu est donc le xylène 1.3, c'est-à-dire qu'il appartient à la méta-série.

Le xylèneoxydé donne deux acides, l'un $\text{C}^6\text{H}^4\begin{array}{l} \diagup \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$ (isotoluique) ; l'autre $\text{C}^6\text{H}^4\begin{array}{l} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$ (isophtalique). Ces deux acides appartiennent comme le carbure générateur à la méta-série. (1.3).

2° D'autre part la naphtaline, comme je l'ai montré, peut être considérée comme formée par la soudure de deux noyaux benziques qui ont deux atomes de carbone communs. Or, cette naphtaline, sous l'influence des agents d'oxydation donne de l'acide phthalique $\text{C}^6\text{H}^4\begin{array}{l} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$ par suite de la destruction des noyaux benziques. Il en résulte que les deux chaînes latérales COOH sont voisines, c'est-à-dire, que l'acide phthalique appartient à l'orthosérie (1.2).

3° L'acide phthalique appartenant à l'orthosérie, l'acide isophtalique à la méta-série ; il ne reste que la parasérie (1.4) pour le 3^e isomère des acides de la formule $\text{C}^6\text{H}^4\begin{array}{l} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$, l'acide téraphthalique.

Tel est le point de départ qui a servi à fixer les positions relatives des chaînes latérales des composés aromatiques. On a cherché, en effet, par les transformations souvent très-compliquées à convertir des composés à chaînes latérales en acides dicarbonés de la benzine, et on a pu déterminer d'après la nature de l'acide formé phthalique, isophtalique ou téraphthalique) la série à

laquelle le composé appartient. Les transformations de ce genre sont déjà très-nombreuses. Je me contenterai d'en citer deux : *a* Par la réaction de Fittig et Tollens on a transformé la dibromobenzine solide en une diméthylbenzine qui par l'oxydation a fourni de l'acide téraphthalique. La dibromobenzine appartient donc à la parasérie (1. 4).

b. On a obtenu de l'acide isophthalique par l'action du formiate de potassium sur l'acide sulfobenzoïque correspondant à l'acide oxybenzoïque $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3\text{H} \\ \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{COOH}$ (V. Meyer). L'acide isophthalique appartient donc aussi à la métasérie, etc.

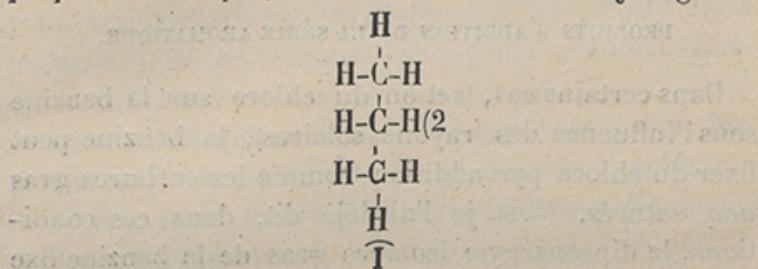
On trouvera dans le tableau suivant quelques exemples d'isomérie de cette nature.

	Orthosérie 4.2	Métasérie 4.3	Parasérie 4.4
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$	Acide phtalique	Acide isophthalique.	Acide téraphthalique
$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	Orthoxylène	Isoxylène	Téréxylène
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$	Orthodibromobenzine	Métadibromobenzine	Paradibromobenzine
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO}_2 \\ \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	Acide salicylique	Acide oxybenzoïque	Acide paroxybenzoïque
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	Pyrocatéchine	Résorcine	Hydroquinone
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{Br} \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	Orthobromotoluène	Métabromotoluène	Parabromotoluène.
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	Orthocrésol	Métacrésol	Parcrésol.

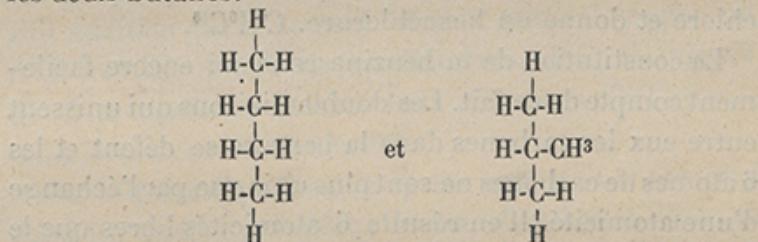
Les isoméries de position sont-elles spéciales à la série aromatique ? Non d'une façon générale ; oui par

la constance des trois séries parallèles qui se trouvent exclusivement dans la série aromatique.

Considérons, par exemple, dans la série grasse le propane et remplaçons successivement les hydrogènes



1 et 2 par groupe méthyle CH^3 . Nous aurons ainsi les deux butanes.



Qui évidemment sont isomères et non identiques. On connaît du reste ces deux isomères.

Mais nous voyons encore par là qu'il suffit de substituer un groupe CH^3 à des places différentes dans les carbures gras pour avoir une isométrie de position ; qu'il faut au moins deux substitutions dans la benzine pour trouver ces isomères et cela parce que tous les hydrogènes de la benzine ont même valeur et qu'il n'en est pas de même dans les carbures gras.

Donc : *L'isométrie de position donne dans la série aromatique trois séries de composés parallèles ; ces trois séries ne se trouvent que dans la série aromatique ; mais l'isométrie de position n'est pas spéciale aux composés aromatiques et se trouve dans les dérivés gras.*

Engel.

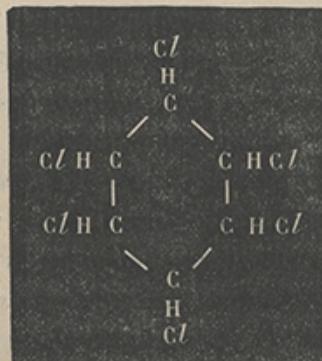
14

CHAPITRE VI.

PRODUITS D'ADDITION DE LA SÉRIE AROMATIQUE.

Dans certains cas, (action du chlore sur la benzine sous l'influence des rayons solaires), la benzine peut fixer du chlore par addition comme les carbures gras non saturés. Mais je l'ai déjà dit, dans ces conditions, le dipropargyle isomère gras de la benzine fixe 8 atomes de l'élément halogène pour retourner au type saturé C^nH^{2n+2} , la benzine ne fixe que 6 atomes de chlore et donne un hexachlorure. $C_6H_6Cl_6$.

La constitution de la benzine rend ici encore facilement compte de ce fait. Les doubles liaisons qui unissent entre eux les carbones dans la benzine se défont et les 6 atomes de carbones ne sont plus unis que par l'échange d'une atomicité. Il en résulte 6 atomicités libres que le chlore peut satisfaire, comme le fait comprendre ce symbole ci-dessous,



Nous trouvons là encore une preuve de la difficulté qu'éprouve le noyau à se détruire, à devenir chaîne

ouverte. Si quelque part la chaîne s'ouvrait, il en résulterait deux nouvelles atomicités libres et comme opération conséquences la fonction de deux nouveaux atomes de chlore et l'obtention d'un corps dérivé de la série grasse saturée.

La trichlorhydrine phénosique $(C_6H_5)Cl_3(OH)^3$ et la phénose $C_6H_5(OH)^6$ appartiennent aux produits d'addition de la série aromatique.

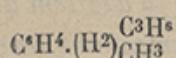
On connaît également des produits d'addition hydrogénés, par exemple, un bihydrure de naphtaline $C_{14}H_{10}(H^2)$, et un grand nombre d'hydrures des acides carbonés de la benzine.

Il est facile de comprendre aussi qu'on ne peut obtenir de produits d'addition dans lesquels il n'y aurait addition que d'un seul élément monoatomique, ou d'un nombre impair de ces éléments, deux atomicités de deux carbones voisins dans le groupe C_6H_5 devenant forcément libres à la fois.

On voit enfin que beaucoup de ces dérivés rentrent dans les quatre premières séries, c'est-à-dire dans les séries grasses, par le rapport entre les quantités d'atomes de carbone et d'atomes des éléments monoatomiques qui les composent.

Tous les produits d'addition des composés aromatiques ont les allures générales de ces composés et retournent facilement à la série aromatique proprement dite.

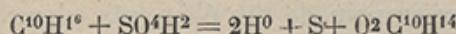
L'essence de térébenthine est un corps de cette nature. Elle doit être considérée comme un bihydrure de cymène.



En effet, 1^o elle peut donner deux nouveaux produits d'addition. On connaît un monochlorhydrate de térebenthine $C^{10}H^{16}HCl$ et un dichlorhydrate $C^{10}H^{16}2HCl$. On ne connaît pas de produits d'addition plus riche, et l'on voit que dans la térebenthine il y a deux éléments monoatomiques ajoutés au cymène; dans le chlorhydrate de térebenthine il y en a 4, et dans le dichlorhydrate il y a addition de 6 éléments monoatomiques.

2^o Elle fixe deux éléments de brome et le produit obtenu perd de l'acide bromydrique par distillation; il se forme alors du cymène.

3^o L'acide sulfurique transforme aussi l'essence de térebenthine en cymène. L'hydrogène perdu par l'essence de térebenthine réduit l'acide sulfurique à l'état d'anhydride sulfureux. (Ribau).



4^o Enfin, sous l'influence des oxydants, l'hydrogène d'addition est oxydé en même temps que les chaînes latérales, et il se forme de l'acide téréphthalique (Cailiot). Cette importante réaction nous montre clairement l'existence de deux chaînes latérales dans l'essence de térebenthine.

Les camphres, dont la constitution est encore mal connue, doivent être rangés également dans les produits d'addition de la série aromatique.

Les carbures aromatiques peuvent donc comme les carbures gras non saturés donner des produits d'addition, mais sans retourner par là au type saturé C^nH^{2n+2} comme ces derniers.

De plus les produits d'addition de la série aromatique peuvent retourner facilement aux composés aromatiques pro-

premier dits. Ce sont ces particularités qui ont fait ranger les composés dont il s'agit dans une classe spéciale bien qu'ils rentrent par leur composition dans les séries C^nH^{2n-4} , C^nH^{2n-2} et C^nH^{2n} , qui renferment surtout des composés gras. Les produits d'addition de la série aromatique sont donc pour ainsi dire des termes de transition entre les composés gras et les composés aromatiques, et nous voyons que la classification sériaire n'établit pas de ligne de démarcation nette entre ces deux grandes classes de corps.

CONCLUSIONS

I. La benzine C_6H_6 se scinde difficilement sous l'influence des réactifs; elle offre à leur action une résistance relativement plus grande que les carbures gras.

II. L'hydrogène en est facilement remplaçable par des éléments ou des résidus monoatomiques, et les composés substitués obtenus ainsi gardent les allures du noyau. La plupart des corps ainsi formés ont leurs analogues dans la série grasse; mais n'ont pu le plus ordinairement être obtenus dans cette série que par des moyens détournés et moins simplement que dans la série aromatique.

III. Le caractère distinctif absolu du groupe C_6H_6 et d'un carbure gras quelconque se trouve dans l'existence parmi les dérivés de la benzine de trois classes de corps: les quinones, les dérivés azoïques, les dérivés diazoïques, qui n'ont pas leurs analogues dans la série grasse.

IV. Les différences de propriétés qui existent entre les composés gras et les composés aromatiques sont surtout les différences relatives résumées plus haut. Ces différences impriment aux composés aromatiques une allure particulière qui nous est connue actuellement, et que ne sauraient modifier les progrès de la chimie.

V. Les dérivés des carbures homologues de la benzine jouissent de toutes les propriétés des dérivés des carbures gras. Mais la présence du noyau C_6H_6 , outre qu'elle imprime à ces composés la propriété de donner facilement des produits de substitution, modifie quelquefois, mais jamais profondément, les propriétés tenant aux fonctions mêmes de ces différents corps.