

Bibliothèque numérique

medic@

Blarez, Charles. - Histoire des imides

1883.

**Paris : Typographie Georges
Chamerot**

Cote : 90975



Licence ouverte. - Exemplaire numérisé: BIU Santé
(Paris)

Adresse permanente : [http://www.biusante.parisdescartes
.fr/histmed/medica/cote?90975x1883x08x03](http://www.biusante.parisdescartes.fr/histmed/medica/cote?90975x1883x08x03)

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

CONCOURS D'AGRÉGATION

HISTOIRE DES IMIDES

3

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

(SECTION DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE)

PAR

LE D^R CHARLES BLAREZ

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

CHEF DES TRAVAUX CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES A LA FACULTÉ DE MÉDECINE

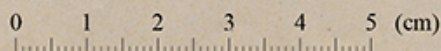
ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

PARIS

TYPOGRAPHIE GEORGES CHAMEROT

19, RUE DES SAINTS-PÈRES, 19

1883



CONCOURS D'AGRÉGATION

(SECTION DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE)

Président : M. GAVARRET.

Juges : MM. REGNAULT.

MONOYER, de Lyon.

ENGEL, de Montpellier.

GARIEL, de l'Académie.

Secrétaire : M. BOURGOIN.

Secrétaire adjoint : M. DUPIN.

COMPÉTITEURS

PHYSIQUE

MM. BAGNERIS.

BERGONIÉ.

DOUMER.

GUÉBHARD.

IMBERT.

CHIMIE

MM. BLAREZ.

LINOSSIER.

POUCHET.

VILLE.

INTRODUCTION

Depuis plusieurs années, on rencontre, en parcourant les publications de chimie, les noms souvent très complexes d'un grand nombre de corps, qui renferment le mot *Imide*, soit à la fin, soit au milieu, soit au commencement ; dans ce dernier cas on lit *imido*. Lorsque nous nous sommes trouvé en face du sujet que nous traitons dans les pages qui suivent, notre premier soin a été de vérifier si les idées que nous nous faisons des *Imides* étaient bien celles que l'on devait en avoir. Nous avons recherché ce que disaient sur cette matière les dictionnaires classiques et les ouvrages de chimie les plus modernes. Dans tous ceux qui en parlent, nous avons trouvé des explications comparables à celles formulées en 1856 par Gerhardt dans son grand traité de *Chimie organique*.

Sur les Imides, nous n'avons rencontré aucun traité spécial, aucune notice, aucun travail d'ensemble, ni aucune publication, permettant d'établir sur des raisons fondées des changements dans la signification de ce *mot*. Aussi, avons-nous été obligé de nous en tenir au sens sanctionné par Gerhardt et ses successeurs, pour rassembler les matériaux nécessaires à l'*Histoire des Imides*.....

Les découvertes des groupes chimiques se font de deux façons distinctes. L'existence des uns est indiquée comme conséquence logique de certaines lois chimiques bien étudiées. On sait qu'on les trouvera, on les cherche et on arrive souvent à les former de toutes pièces.

D'autres fois, c'est par le hasard des expériences. Une réaction nouvelle produit un corps qu'on ne connaissait pas. On l'étudie soigneusement, on l'analyse, on cherche sa constitution, et souvent ce corps vient prendre, dans une classe déjà connue, la place qui lui était réservée. Mais parfois aussi, on se trouve en présence d'une formule singulière, on se bute à des propriétés, des réactions inconnues, et l'on voit clairement que le corps nouveau est le premier-né d'une famille qu'il faudra créer.

Si l'auteur de la découverte est prudent, après avoir soigneusement étudié le corps qu'il aura isolé, il l'abandonnera jusqu'à ce qu'il ait rencontré de

nouveaux composés pouvant former avec le premier un groupe naturel. S'il est audacieux, il tirera d'un seul fait connu, des lois générales, il fera de son composé un chef de famille. Et qu'arrivera-t-il alors? c'est que les composés nouveaux qui viendront s'ajouter au premier lui seront complètement dissemblables. Les propriétés générales de ces nouveaux composés seront mal établies, et, pour avoir des renseignements généraux sur eux, il faudra toujours remonter au premier corps connu, et son histoire sera la seule histoire du groupe.

Il en fut ainsi des *Imides*. D'Arcet trouve la succinamide, Laurent en fait la première Imide, et crée le groupe avec ce seul corps. Aussi, l'étude du groupe imide est-elle difficile; les renseignements qui le concernent sont dispersés comme les corps qui le composent. Aucun travail d'ensemble n'a été fait sur ces corps, et les rares données que l'on possède se rapportant presque toutes au premier corps connu, la seule histoire des Imides, c'est l'histoire de la succinimide.

Aussi, notre travail pourra se passer d'index bibliographique. Pour ne plus y revenir, disons que nous avons puisé nos matériaux dans les dictionnaires, les traités de chimie et dans les différentes publications chimiques parues depuis 1834, y compris les comptes rendus de l'Académie des sciences.

Nous diviserons cette histoire des *Imides* en quatre chapitres où nous ferons successivement :

Dans le chapitre premier. — L'historique de la question.

Dans le chapitre II. — L'étude des propriétés générales des Imides.

Dans le chapitre III. — L'étude des composés qui présentent des analogies avec les Imides.

Dans le chapitre IV. — La classification et l'étude des Imides connues.

Enfin, nous tâcherons de tirer une conclusion de notre travail.

HISTOIRE DES IMIDES

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

En 1834, Félix d'Arcet (1) en étudiant l'acide succinique, obtint par l'action de l'ammoniaque sur cet acide anhydre un corps cristallisé qu'il nomma Succinamide.

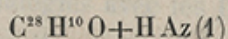
A cette occasion d'Arcet ne se contenta pas de décrire le composé qu'il avait obtenu, mais il fit remarquer que cette succinamide, lorsqu'on la faisait cristalliser dans l'eau, absorbait une molécule de ce corps. Dans ces conditions, le corps cristallisé répondait à la formule de l'amide hydratée, ou, si on voulait envisager le phénomène à un autre point de vue, on pouvait comparer le corps en question à du bisuccinate d'ammoniaque.

L'année suivante, Auguste Laurent (2) examinant une matière résineuse obtenue par M. Laugier fils en rectifiant de l'essence d'amandes amères, trouva que cette

(1) *Ann. de chimie et de phys.* (2), t. LVIII, p. 294.

(2) *Ann. de chimie*, 1835, t. LIX, p. 397. — T. LX, p. 245. — *Comptes rendus*, 1835, t. I, p. 39.

substance renfermait de la benzoïne et un corps nouveau auquel il donna le nom de benzimide. Cette substance était cristallisée, neutre, insoluble dans l'eau, et peu soluble dans l'alcool et l'éther. Traitée par l'acide sulfurique, elle donnait de l'acide benzoïque et du sulfate d'ammonium; traitée par la potasse, elle fournissait du benzoate de potassium en même temps qu'il se dégageait de l'ammoniaque. La formule que lui attribuait Laurent était :



« Il suffit en effet, dit Laurent, que cette substance puisse décomposer deux équivalents d'eau, pour régénérer de l'acide benzoïque et de l'ammoniaque, dans les proportions nécessaires pour former du bibenzoate d'ammonium. »

Laurent considérait en effet le corps qu'il avait obtenu, comme tout à fait particulier; et il établit une différence avec le composé que Wöhler et Liebig (2) avaient fait connaître en 1832, « la benzamide », et qui correspondait au benzoate neutre d'ammonium.

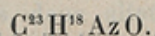
Dès cette époque, Laurent à propos de ce corps et à propos de la succinamide de d'Arcet, à laquelle il avait déjà substitué le nom de succinimide, parce qu'il avait cru retrouver dans ce corps le groupe AzH qu'il appelait *Imide* et qu'il représentait par *Im*, s'exprimait ainsi : « L'acide benzoïque est donc jusqu'à présent le seul acide qui donne deux amides. C'est sans doute trop se presser que de tirer de ce fait la conclusion suivante : les sels

(1) En équivalent.

(2) *Ann. der Ch. und Pharm.*, t. III, p. 268. — *Ann. de chimie et de physique*, t. LI, p. 293.

ammoniacaux peuvent donner naissance à deux amides, les unes renfermant le groupe AzH^2 ou amide (radical ainsi nommé par M. Dumas) et correspondant aux sels neutres comme l'oxamide et la benzamide ; les autres renfermant le groupe AzH et correspondant aux bisels comme la succinimide et la benzimide. »

Laurent admettait que dans ces déshydratations, tout l'hydrogène de l'eau formée provenait de l'ammoniaque. Depuis cette époque, la constitution de la benzimide de Laurent a été rectifiée, et le composé qu'elle représentait dont la formule vraie est :



a reçu le nom d'hydrure de cyano-benzoïle.

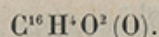
Le groupe des *Imides* n'en était pas moins créé, et ce groupe avait pour type fondamental la *succinimide*. A ce moment-là, les composés dans lesquels on admettait l'existence du radical *Imide* (radical qu'on appelle aujourd'hui *imidogène*), étaient si peu nombreux, qu'on ne pouvait établir des propriétés générales à cette classe de corps. Dans les années suivantes, quelques Imides furent découvertes, et, en 1841, Laurent (1) pouvait formuler quelques considérations nouvelles sur ces composés.

Laurent, dans une note à l'Institut, après avoir discuté sur l'existence des acides bibasiques ou polybasiques, qui avait été révélée, pour les acides minéraux en 1835 par Graham, et, pour les acides organiques en 1837 par Liebig, ajouta qu'il avait admis autrefois l'existence d'un corps hypothétique, auquel il avait donné le nom d'*Imide*

(1) *Comptes rendus*, 1841, t. XII, p. 4493.

($Im = AzH$), en supposant que ce corps pouvait remplacer l'oxygène dans quelques combinaisons, mais que, actuellement, son hypothèse se changeait en certitude, à l'examen seul du fait suivant. A savoir, que le naphtalate d'ammoniaque, donnait par la distillation sèche de la *naphthalimide*, dont la formule pouvait se représenter par :

$C^{16}H^4O^2(Im)$
comparable à l'acide anhydre.



On voit en effet que la *naphthalimide* pouvait être regardée comme de l'*acide naphthalique anhydre* dont un équivalent d'oxygène aurait été remplacé par l'*Imide Im*. Laurent rapporte encore, qu'après bien des tentatives infructueuses, il est parvenu à préparer des cristaux de *naphthalimide* parfaitement nets, qui étaient isomorphes avec l'acide naphthalique anhydre et l'acide nitronaphthalique anhydre. Peu de temps après, il vérifia la composition chimique de ce corps, et tout en lui reconnaissant la même constitution chimique et en lui laissant la même formule, il changea son nom en celui de *phtalimide*.

A la suite de ce travail et de ces considérations, Berzélius (1) fit remarquer que la composition de ce corps, la *phtalimide*, donnait lieu à des observations analogues à celles qu'il avait déjà formulées à propos de la constitution que Laurent avait donnée à la *Succinimide*.

Berzélius raisonnait ainsi : Dans le fait de cette déshy-

(1) BERZELIUS, *Rapport annuel sur la chimie*, 1842, p. 310.

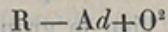
dratation, deux molécules de l'acide perdent deux équivalents d'oxygène pour former de l'eau avec deux équivalents d'hydrogène ; si c'est l'ammoniaque qui fournit ces deux équivalents d'hydrogène, les nouvelles combinaisons s'appellent avec raison *phtalimide* et *succinimide*, car elles contiennent bien le groupe *Imide* AzH . Si au contraire un des équivalents d'hydrogène nécessaire est fourni par l'acide, l'ammoniaque ne perdant plus qu'un hydrogène, se transforme en *amide* AzH^2 et les composés doivent s'appeler *phtalamide* et *succinamide*. Berzélius conclut que dans l'état actuel des choses, il est impossible de savoir laquelle des deux alternatives existe réellement...

Comme on le voit, c'était le radical *Imide* AzH , qu'avait créé Laurent, qui avait fait donner à ces corps le nom d'*Imides*. Le hasard a voulu que ce radical fût soupçonné pour la première fois dans une amide particulière d'un acide bibasique, l'acide succinique. Mais l'on remarque également que l'opinion des chimistes était encore, à cette époque, assez divisée, puisque la genèse du groupe AzH ne pouvait se faire qu'en admettant par hypothèse que la déshydratation du sel ammoniacal se faisait d'une façon toute particulière. Cependant la production de l'imide succinique par l'action de l'acide succinique anhydre et du gaz ammoniac sec ne pouvait guère s'expliquer que par l'hypothèse dont nous venons de parler.

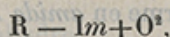
En 1844, Laurent (1) fit paraître une classification générale des substances organiques. Les *Imides* y sont rangées parmi les *Protogénides*. Les Protogénides se divi-

(1) *Comptes rendus*, 1844, 2^e sem., t. XIX, p. 1096.

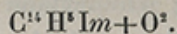
saient en Hybrides, Hyperhalides, Anhydrides monobasiques et Anhydrides bibasiques. Parmi les anhydrides monobasiques, Laurent indique la classe des *Amides*, qu'il représente par la formule générale :



et la classe des *Imides*, qu'il représente par :

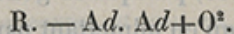


en donnant comme exemple pour ces derniers corps la *Benzimide*.

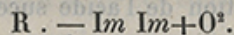


Laurent prend la précaution de faire suivre la classe *Imide*, et l'exemple qu'il a choisi, la *Benzimide*, d'un point d'interrogation.

Parmi les anhydrides bibasiques, Laurent considère la classe des *Bi-amides* dont la formule générale est :



et la classe des *Bi-imides* dont la formule est :



il donne pour exemple la *Succinimide*, la *Salicylimide*, et la *Phtalimide*.

Dans le texte, Laurent définit les *Bi-imides* des anhydrides qui absorbent quatre atomes d'eau pour former un sel acide ammoniacal bibasique.

C'est dans cette classification que Laurent sanctionne

ses idées sur les *Imides* et qu'il dit nettement que ce sont des anhydrides de sels ammoniacaux d'acides bibasiques. Cependant, il donne à des composés dérivés d'acides monobasiques le même nom d'*Imides*. Mais déjà s'élevaient des doutes dans l'esprit de Laurent sur l'existence de ces derniers corps, ou tout au moins sur les raisons qui l'avaient entraîné à les envisager comme renfermant le groupe *Imide*. Aussi Laurent exprime-t-il son indécision à cet égard, par un point d'interrogation.

En 1844-1845, Charles Gerhardt (1) fit paraître son premier ouvrage de chimie organique. Il y divise les composés azotés en deux groupes : l'un provenant d'un radical extrait de l'acide azotique, et l'autre qu'il appelle *Ammonides*, et qu'il considère d'une façon générale comme des combinaisons copulées, dérivant par substitution à l'oxygène, du reste $AzH^3 - H^2 = Am$. Gerhardt ne donne pas de nom à ce radical, mais ce n'est pourtant pas autre chose que l'*Imide* AzH de Laurent ; de telle sorte que si l'existence de ce groupement dans les molécules pouvait faire donner aux composés qu'il renferme le nom d'*Imides*, toutes les *Ammonides* de Gerhardt devraient s'appeler des *Imides*.

Si l'on cherche dans la classification de Gerhardt la place qu'occupe la *Succinimide* de Laurent, on voit qu'elle fait partie du groupe désigné par le nom d'*anhydrides amidés*. Gerhardt définit ces derniers en disant, qu'ils sont aux acides amidés, ce que les anhydrides simples sont aux acides simples ; on les obtient, ajoute-t-il, par l'action de la chaleur sur les sels ammoniacaux, ou par

(1) Ch. GERHARDT. *Précis de chimie organique*, 1844-1845.

l'action de l'ammoniaque sur l'anhydride simple. Il cite comme exemple :

Benzonitrile C^7H^5Az .

Succinidam $C^4H^5AzO^2$ (Succinimide de Laurent).

Paramide $C^4H^5AzO^2$ (Anhydride amidé mellitique).

Phtalamide $C^8H^5Az.O^2$.

Voici comment Gerhardt faisait ressortir les relations que présentaient ces corps avec leurs acides respectifs :

Acide succinique $C^4H^6O^4$

Acide succinamique $C^4H^6 \begin{cases} O^3 \\ Am \end{cases}$

Anhydride succinique $C^4H^4O^3$

Succinidam $C^4H^4 \begin{cases} O^2 \\ Am. \end{cases}$

On trouve encore dans cette chimie de Gerhardt, et toujours à propos des anhydrides amidés, que, dans certaines circonstances encore mal déterminées, les anhydrides amidés peuvent devenir acides, comme l'acide prussique qui représente l'anhydride formique amidé,

Acide formique CH^2O^2

Acide formique amidé $CH^2 \begin{cases} O \\ Am \end{cases}$
(inconnu)

Anhydride formique CO

Anhydride formique amidé
ou acide cyanhydrique CAm

et comme l'acide cyanique, qui représente l'anhydride carbonique amidé,

Acide carbonique normal CH^2O^2

Acide carbamique $\text{CH}^2 \begin{cases} \text{O}^2 \\ \text{Am} \end{cases}$

Carbamide ou urée $\text{CH}^2 \begin{cases} \text{O} \\ \text{Am}^2 \end{cases}$

Anhydride carbonique CO^2

Acide cyanique $\text{C} \begin{cases} \text{O} \\ \text{Am} \end{cases}$

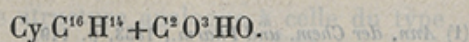
Gerhardt montrait bien ce qu'étaient les *Imides*, mais ne les classait pas séparément. Il les englobait sous le nom d'anhydrides amidés avec les *nitriles*, et de plus, il n'avait pas conservé les noms de Laurent.

Cependant, ce nom d'*Imide* était reconnu; et que les idées théoriques de Laurent, sur la constitution de ces composés, fussent acceptées ou non, on se servait généralement du mot qu'il avait créé en lui attachant le sens qu'il lui avait donné.

Mais on discutait toujours sur les formules qu'on devait donner à ces corps.

Kolbe avait essayé déjà d'interpréter l'*Imide* de Laurent comme étant le résultat de la combinaison d'un composé cyanogéné avec un équivalent d'acide hydraté.

Il considérait la *camphimide* comme ayant la formule :



A plusieurs reprises différentes M. Schlossberger (1) s'éleva contre la constitution exceptionnelle que Laurent donnait aux Imides.

M. Schlossberger préférait comparer ces composés à des *nitriles acides normaux*, car il formait ainsi un groupe de corps qui se comportaient avec les *nitriles* connus jusqu'à son époque, comme les *amides acides* le faisaient avec les *amides*.

On peut, dit-il, se représenter une double série de composés provenant de sels neutres et des sels acides de l'oxyde d'ammonium par enlèvement de molécules d'eau. On obtient ainsi quatre combinaisons dans chaque série et on peut les représenter par les formules suivantes :

SÉRIE A.

Sel neutre $R. O^3 Az H^1 O$
1° moins $HO=R. O^3 Az H^3$
2° moins $2HO=R. O^2 Az H^2$
3° moins $3HO=R. O Az H$
4° moins $4HO=R. Az$

SÉRIE B.

Sel acide $R. O^3 Az H^1 O + RO^3 HO$
1° moins $HO=R. O^3 Az H^3 + R. O^3 HO$
2° moins $2HO=R. O^2 Az H^2 + R. O^3 HO$
3° moins $3HO=R. O Az H + R. O^3 HO$
4° moins $4HO=R. Az + R. O^3 HO$

Dans la série A tous les corps sont connus, excepté le n° 3, qui serait l'*Imide*. Dans la série B on ne connaît que

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, 1853, p. 119.

le n° 2, mais la formation des *Imides* de Laurent par enlèvement de quatre équivalents d'eau au sel acide d'oxyde d'ammonium, ou encore par enlèvement de deux équivalents d'eau à l'acide amidé qui est représenté au n° 2, permet de considérer ces corps comme analogues à celui représenté dans cette série B par la formule n° 4.



Ce corps est le correspondant du *nitrile* représenté au n° 4 de la série A. C'est un *nitrile acide*.

Le seul motif, rapporte Schlossberger, qui ait fait envisager ces corps comme étant formés par l'union de l'*Imide* hypothétique (AzH) avec des *acides anhydres*, c'est que jusqu'à présent de pareils corps n'ont pu être obtenus qu'au moyen des acides qui peuvent exister à l'état anhydre.

Pendant les années suivantes, de grands travaux furent faits sur les amides. Ces travaux suscitèrent, de la part des savants, des discussions nombreuses sur leur constitution.

Gerhardt considérait ces corps comme dérivant du type ammoniaque AzH^3 , et pour expliquer l'acidité de ces combinaisons, caractère opposé aux dérivés ammoniacaux connus sous le nom d'*amines*, il considérait à chaque type un côté positif et un côté négatif. Ainsi, le côté positif du type eau c'étaient les alcalis, le côté négatif les acides; au type ammoniaque se rattachaient d'un côté les amines, d'un autre côté les amides. Gerhardt ne voulait pas, au reste, voir dans la construction de la molécule autre chose qu'une structure analogue à celle du type, sans que les propriétés soient pour cela identiques.

M. Wurtz (1) ne voulait pas considérer les amides en général comme dérivant du type ammoniacal AzH^3 ; il n'envisageait comme appartenant à ce groupe que les alcalis proprement dits; il considérait les amides comme dérivant de leurs acides primitifs par le remplacement d'un atome d'oxygène par le groupe amidogène ou amide AzH , et il rattachait ces corps au type eau. A propos de l'acide succinique, M. Wurtz (2) faisait remarquer qu'on pouvait l'envisager comme renfermant deux groupes monobasiques ($\text{C}^2\text{H}^2\text{O}$), et qu'en se plaçant dans des conditions telles que deux molécules d'ammoniacal puissent réagir sur cet acide, il était possible d'obtenir par suite de l'élimination de deux molécules d'eau, le composé qu'il convenait d'appeler *disuccinamide*. Si au contraire, ajoutait M. Wurtz, on déterminait la formation de 2 molécules d'eau, en faisant réagir sur cet acide une seule molécule d'ammoniacal, l'hydrogène de cet ammoniacal ne pouvait plus suffire à la production de cette eau, alors la moitié de l'hydrogène était fournie par l'ammoniacal, et l'autre moitié provenait des deux équivalents d'hydrogène basique de l'acide succinique. Le corps obtenu dans ces conditions était la *succinimide* de Laurent, appelée improprement bisuccinamide par d'Arcet.

A la suite d'expériences sur les amides des acides bibasiques, Gerhardt (3) en 1854 revint sur ce sujet, et formula les faits suivants :

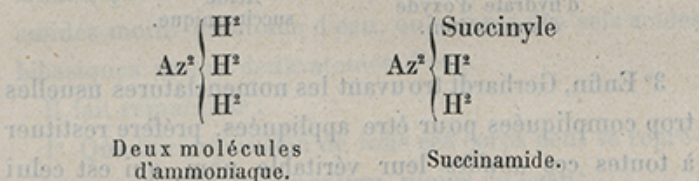
1° Les acides bibasiques contiennent des groupes

(1) *Comptes rendus*, 1853, t. XXXVII, p. 246.

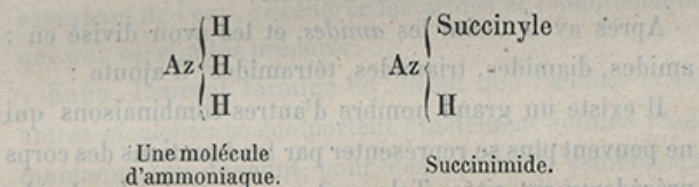
(2) *Comptes rendus*, 1853, t. XXXVII, p. 357.

(3) *Comptes rendus*, 1854, p. 457.

organiques indivisibles, qui sont l'équivalent non de un, mais de deux atomes d'hydrogène. Le succinyle, par exemple, le groupe qui existe dans l'acide succinique, remplace toujours deux atomes d'hydrogène, comme dans la succinamide qu'on peut rattacher au type ammoniacque doublé.



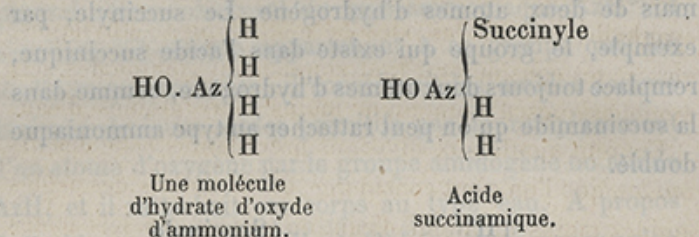
Comme dans la succinimide dérivant d'une seule molécule d'ammoniaque, par le remplacement du groupe succinyle à deux hydrogènes.



2° Les Imides produisent des acides amidés en fixant les éléments de l'eau par l'ébullition, au sein d'une liqueur légèrement alcaline. Les acides amidés régénèrent les Imides, en perdant les éléments de l'eau, par l'action de la chaleur. Ce sont là, comme on le voit, des caractères appartenant aux dérivés de l'hydrate d'oxyde d'ammonium $\text{AzH}^3 + \text{H}^2\text{O}$.

L'acide succinamique représentait donc pour Gerhardt l'hydrate d'un ammonium dont deux hydrogènes auraient

été remplacés par leur équivalent, un groupe *succinyle*.



3° Enfin, Gerhardt trouvant les nomenclatures usuelles trop compliquées pour être appliquées, préfère restituer à toutes ces *amides* leur véritable nom, qui est celui d'*azoture* ou de *diazoture*, suivant qu'elles dérivent d'une ou de deux molécules d'ammoniaque.

Dans sa méthode de chimie, parue en 1854, A. Laurent (1) résume ainsi ses idées sur les composés qu'il avait désignés sous le nom d'*Imides*.

Après avoir défini les *amides*, et les avoir divisé en : amides, diamides, triamides, tétramides; il ajoute :

Il existe un grand nombre d'autres combinaisons qui ne peuvent plus se représenter par les équations des corps précédemment cités. Tels sont par exemple, les *Imides* ou *nitriles*.

On considère généralement ceux-ci comme des cyanures.

Ainsi :

La formi-imide serait du cyanure hydrique $\text{CAz} + \text{H}$
 L'acétimide — — — méthylique $\text{CAz} + \text{CH}^3$
 La propionimide — — — éthylique $\text{CAz} + \text{C}^2\text{H}^5$

Mais comme les *Imides* peuvent s'obtenir avec les

(1) LAURENT, *Méthode de chimie*, 1854.

acides et l'ammoniaque, et qu'elles peuvent régénérer l'un et l'autre, tandis qu'elles ne régénèrent ni l'acide cyanhydrique, ni les alcools méthyliques, éthyliques, etc., je les considérerai tout simplement comme des sels monobasiques d'ammonium moins deux atomes d'eau.

Laurent ajouta aux divisions précédentes celle des *di-imides*, que l'on peut considérer, dit-il, comme des acides amidés moins un atome d'eau, ou comme des sels acides bibasiques moins deux atomes d'eau.

Il fait remarquer :

1° Que la composition de tous ces corps peut se représenter par un sel d'ammonium, moins de l'eau;

2° Que dans tous, les propriétés de l'acide employé sont dissimulées, et qu'il en est de même de celles de l'ammoniaque;

3° Que tous ces corps, comme les amides, peuvent, en absorbant de l'eau, régénérer les acides et l'ammoniaque qui ont servi à les préparer.

Enfin, Laurent termine en disant que l'*aniline* et les autres *alcaloïdes* se comportent exactement comme l'ammoniaque, en donnant, pour des équations semblables, des produits analogues. Dans ces conditions, Laurent se croit dans l'obligation de rejeter les formules rationnelles qui renferment l'*Amide*, l'*Imide*, ou d'autres radicaux; car il aurait fallu imaginer deux ou trois radicaux nouveaux pour chaque *amide*, *imide*, etc. de l'*aniline*, de la *méthylamine* et des autres *alcaloïdes*.

Dans ce livre, Laurent n'exprimait pas, en somme, des idées bien précises sur la classe des *Imides*. — Il donnait en effet ce nom à des dérivés d'acides monobasiques, qui ne peuvent pourtant pas former des Imides.

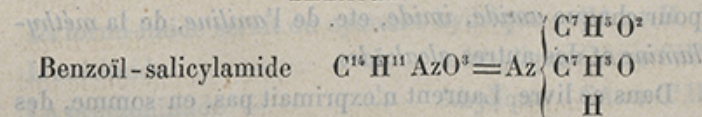
Il faut arriver à 1856, à l'œuvre si magistrale de Ch. Gerhardt, pour trouver dans son quatrième volume de chimie organique (2^e édition), une définition claire et précise des corps dont nous poursuivons ici l'histoire.

Gerhardt commence par rappeler, que les corps nombreux connus des chimistes sous la dénomination d'*amides*, représentent le type ammoniacal dont l'hydrogène est plus ou moins remplacé par un *radical d'acide*. Que ces amides peuvent être subdivisées en primaires, secondaires et tertiaires, suivant le nombre des atomes d'hydrogène qui est remplacé dans le type. Que la composition de chaque amide peut être rapportée à la composition d'un sel ammoniacal, dont elle renferme les éléments moins ceux de l'eau. Que beaucoup d'amides, notamment les amides secondaires correspondant à des sels d'ammoniacal acides, ont la propriété de former des sels avec quelques bases métalliques. A propos des *amides secondaires*, Gerhardt s'exprime ainsi :

Elles représentent de l'ammoniacal dont les deux tiers de l'hydrogène sont remplacés par des radicaux d'acides. Elles correspondent à des bisels d'ammoniacal.

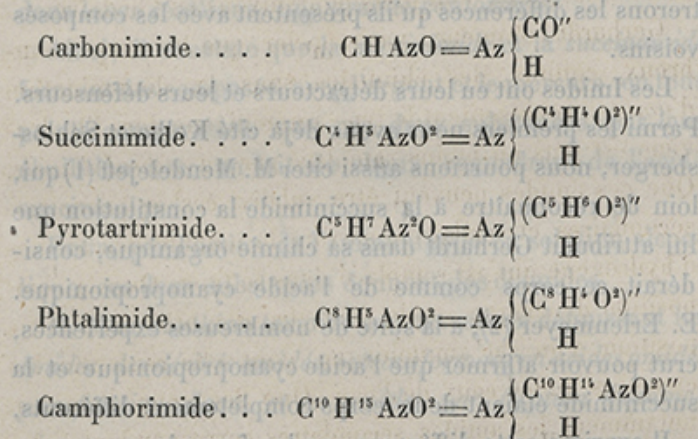
1^o Tantôt les deux atomes d'hydrogène d'une molécule d'ammoniacal sont remplacés par deux radicaux monatomiques.

EXEMPLE :



2^o Tantôt les deux atomes d'hydrogène d'une molécule d'ammoniacal sont remplacés par un radical biatomique,

comme dans les amides suivantes, dites *Imides*, qui correspondent à des bisels d'ammoniaque formés par des acides bibasiques :

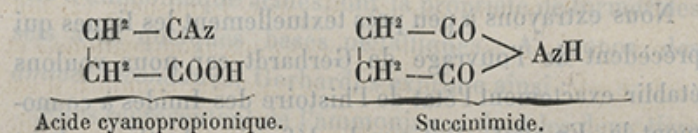


Nous extrayons à peu près textuellement les lignes qui précèdent de l'ouvrage de Gerhardts car nous voulons établir exactement l'état de l'histoire des *Imides* à ce moment-là. En effet, c'est sur la définition de Gerhardts et par l'étude des *Imides* qu'il cite ensuite comme exemples, qu'on a, par la suite, étudié les propriétés générales de ce groupe de corps, et qu'on y a rattaché un certain nombre de composés nouveaux qui sont venus augmenter la liste des *Imides* connues de Gerhardts. Mais, certains chimistes y ont aussi rattaché des composés, qui n'ont avec les *Imides* véritables de commun que le radical *Imide* ou *imidogène*; en cela, nous croyons qu'ils ont eu le tort de méconnaître la classe bien définie des *ammoniaques secondaires* dites *Imides*. Les composés en question auraient dû recevoir tout bonnement le nom de composés *imido-génés*. Mais nous aurons occasion de revenir plus tard

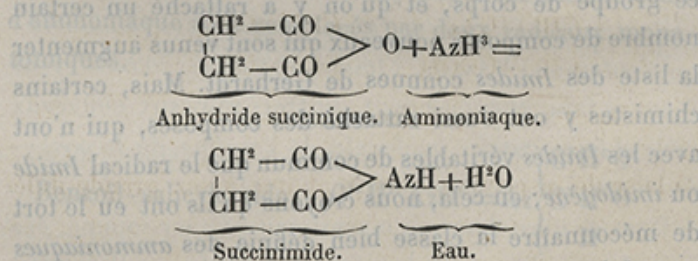
sur ces faits, et après avoir donné une définition complète du mot *Imide*, tel qu'on doit le concevoir, et après avoir indiqué les propriétés générales de ces corps, nous montrerons les différences qu'ils présentent avec les composés voisins.

Les Imides ont eu leurs détracteurs et leurs défenseurs. Parmi les premiers nous avons déjà cité Kolbe et Schlosberger, nous pourrions aussi citer M. Mendelejeff (1) qui, loin de reconnaître à la succinimide la constitution que lui attribuait Gerhardt dans sa chimie organique, considérait ce corps comme de l'acide cyanopropionique. E. Erlenmeyer (2), à la suite de nombreuses expériences, crut pouvoir affirmer que l'acide cyanopropionique et la succinimide étaient deux corps complètement différents.

Il exprime cette différence par les formules :



Et il explique ainsi la formation de la succinimide au moyen de l'anhydride succinique :



(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. série, t. IV, p. 658, 1868.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. série, t. V, p. 175 et *B. S. ch.* 1869, II, p. 381.

Un peu plus tard, en 1871, M. Menschutkine (1) dans un travail comparatif sur la nature des *Amides* et des *Imides*, constate que ces deux groupes de corps présentent dans leurs réactions, une grande conformité.

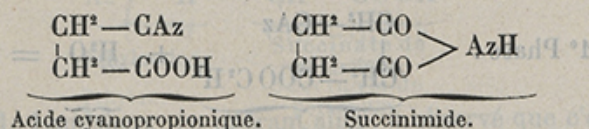
Ainsi, il constate que la *succinimide* et la *succinamide* forment des composés, avec l'argent et le mercure, en tous points comparables, que ces deux substances, par leur ébullition avec un lait de chaux, engendrent de l'acide succinamique.

Enfin, par l'action de l'ammoniaque en solution alcoolique, ces deux substances donnent des diamides.

M. Menschutkine termine son travail en définissant les *Imides*, des *dérivés amidés*, se transformant en *acides amidés* par fixation d'eau, et en *amides* par fixation d'ammoniaque.

Plus récemment encore, M. Max. Landsberg (2) fait remarquer que les propriétés des deux modifications α et β de l'acide cyanopropionique n'étant pas connues, il est impossible d'affirmer l'identité de l'un ou de l'autre de ces acides avec la succinimide.

De plus les deux formules déjà citées :



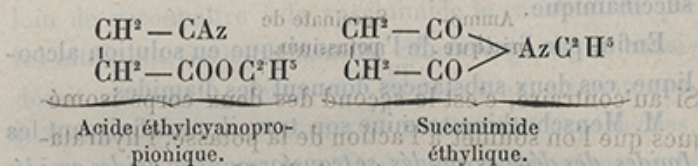
à la seule inspection, montrent une assez grande diffé-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. V, p. 27, et *B. S. ch.*, 1872, I, p. 222.

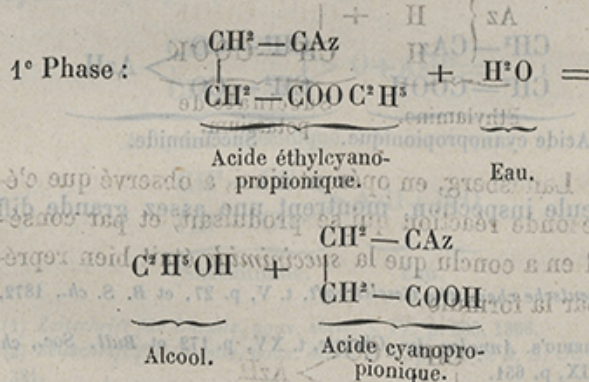
(2) *LIEBIG'S. Annalen der Chemie*, t. XV, p. 472 et *Bull. Soc., chim.* t. XXXIX, p. 651.

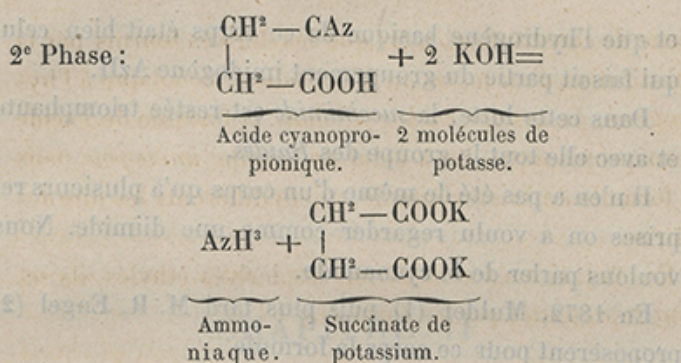
rence de constitution, pour que les dérivés fournis par la substitution d'un métal ou d'un radical alcoolique à l'hydrogène, du groupe *carboxyle* dans la formule de l'acide cyanopropionique, ou à celui du groupe *imidogène* dans la formule de la succinimide, soient différents les uns des autres.

En effet, si nous considérons les dérivés éthylés, ils seront représentés par les formules

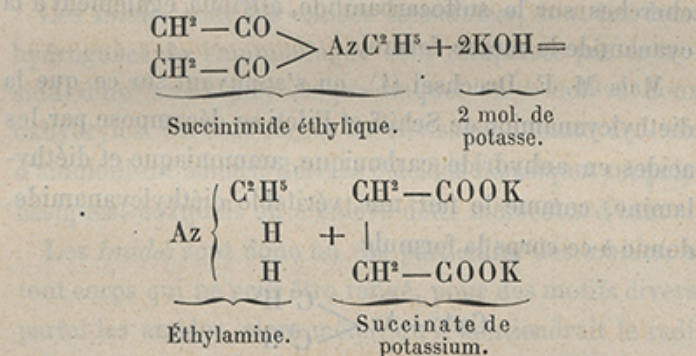


Si l'on vient à traiter ces éthers par la potasse de façon à les saponifier, on obtiendra des résultats différents. Ainsi le premier, l'acide *éthylecyanopropionique* donnera lieu à la formation d'alcool, en même temps que l'acide cyanopropionique sera régénéré, mais sous l'influence d'un excès d'alcali, il fixera de l'eau, dégagera de l'ammoniaque et se transformera en acide isosuccinique qui restera uni à l'alcali.

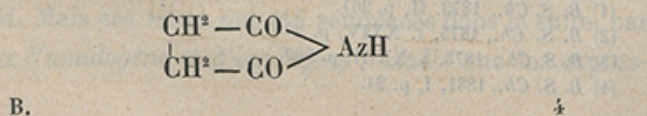




Si au contraire, c'est le second des deux corps isomériques que l'on soumet à l'action de la potasse, l'hydratation aura pour effet de régénérer de l'acide succinique qui restera uni au potassium, pendant qu'il se dégagera de l'éthylamine.



Or M. Landsberg, en opérant ainsi, a observé que c'était la seconde réaction qui se produisait, et par conséquent, il en a conclu que la *succinimide* était bien représentée par la formule

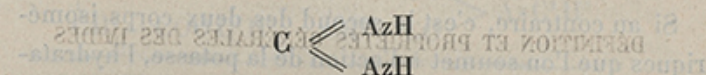


et que l'hydrogène basique de ce corps était bien celui qui faisait partie du groupement imidogène AzH.

Dans cette lutte, la *succinimide* est restée triomphante et avec elle tout le groupe des *Imides*.

Il n'en a pas été de même d'un corps qu'à plusieurs reprises on a voulu regarder comme une diimide. Nous voulons parler de la cyanamide.

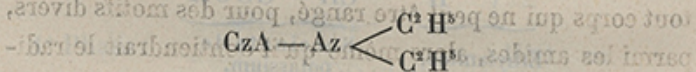
En 1872, Mulder (1) puis plus tard M. R. Engel (2) proposèrent pour ce corps la formule



qui est celle de la carbodiimide.

M. Weith (3) en commun avec M. Merz, après des recherches sur la sulfocarbanilide, attribua également à la cyanamide la même formule.

Mais M. E. Drechsel (4), en s'appuyant sur ce que la diéthylcyanamide de Schiff et Fileti se décompose par les acides en anhydride carbonique, ammoniacque et diéthylamine, comme le fait une véritable diéthylcyanamide, donne à ce corps la formule



Dans les mêmes circonstances, au contraire, une diéthylcarbodiimide aurait donné de l'anhydride carbonique et de la mono-éthylamine.

(1) *B. S. Ch.*, 1873, II, p. 267.

(2) *B. S. Ch.*, 1875, t. XXIV, p. 274.

(3) *B. S. Ch.*, 1875, t. XXIII, p. 509.

(4) *B. S. Ch.*, 1881, I, p. 24.

CHAPITRE II

DÉFINITION ET PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES IMIDES

§ I. — DÉFINITION DES IMIDES.

Les *Imides* sont des *amides secondaires*, dont les deux hydrogènes de l'ammoniaque sont remplacés par le résidu d'un acide polybasique auquel on a enlevé deux oxyhydriles. On doit encore les envisager comme des sels d'ammonium acides, dérivés d'acides bibasiques ou polybasiques, auxquels on a enlevé deux molécules d'eau.

Les *Imides* sont donc un cas particulier des *amides*, et tout corps qui ne peut être rangé, pour des motifs divers, parmi les amides, alors même qu'il contiendrait le radical *imidogène* AzH , doit, par ce fait même, être exclu du groupe des *Imides*.

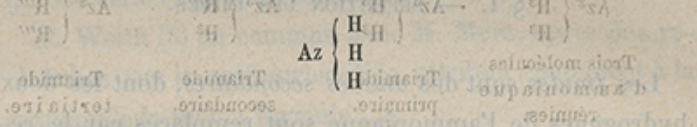
Le mot *amide* a été introduit dans la science par M. Dumas, et il fut donné primitivement au radical AzH^2 , comme le nom d'*Imide* fut donné par Laurent au radical AzH . Mais ces noms ont été remplacés dans la suite, par ceux d'*amidogène* et d'*imidogène*; tandis que les expres-

sions d'*Amides* et d'*Imides* sont restées pour désigner des classes particulières de composés.

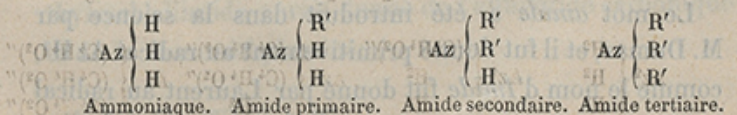
Le mot *Amide* a un sens très étendu, quoique toutefois beaucoup moins que le mot *amidogéné*, ou *amidé* par abréviation.

Le mot *Imide*, au contraire a un sens restreint, il ne s'applique qu'à une classe encore peu nombreuse de corps qui font partie des *amides*; mais le mot *amidogéné*, ou par abréviation *amidé*, a un sens aussi étendu que celui d'*amidogéné*, et il peut s'appliquer à tous les composés qui renferment le groupement Az H.

Gerhardt, le premier, a rattaché les *amides* au types ammoniacque

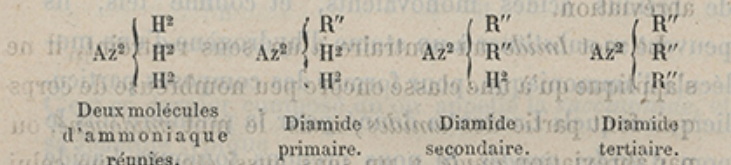


Les *amides* résultent de ce corps, par le remplacement de un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des radicaux d'acides. Les formules suivantes dans lesquelles R' représente un radical d'acide monobasique, par exemple de l'acétyle $\begin{pmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \end{pmatrix}$ qui n'est autre chose que de l'acide acétique $\begin{pmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{pmatrix}$ moins un oxhydryle OH, sont celles des *monanides primaires, secondaires et tertiaires*:

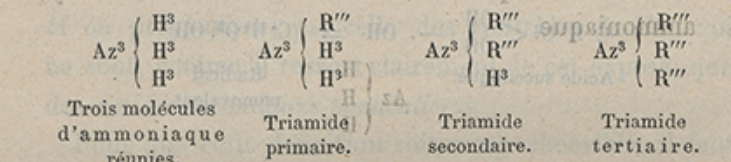


Certaines *amides* dérivent non de une, mais de deux ou de

trois molécules d'ammoniaque condensées en une seule ; ce sont les *diamides* et les *triamides*. On peut les représenter, en faisant intervenir pour les *diamides* le radical bivalent R'', par les formules :



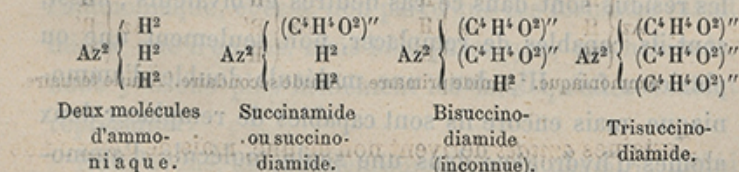
et pour les *triamides*, en faisant intervenir le radical trivalent R''', par les formules :



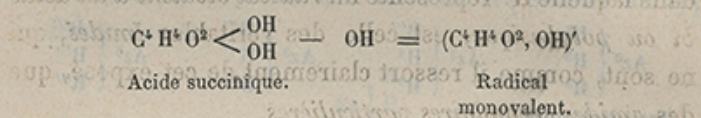
Comme on le voit, dans ces trois grands genres d'Amides, il existe des *amides primaires, secondaires, et tertiaires*.

Les *acides monobasiques* ne peuvent former que des *monamides* soit primaires, soit secondaires, soit tertiaires.

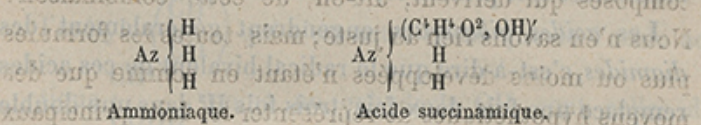
Les *acides bibasiques* engendrent généralement des *diamides*, c'est-à-dire que le radical bivalent de ces acides remplace une fois, deux fois, trois fois H² dans une double molécule d'ammoniaque ; comme par exemple avec le radical de l'acide succinique qu'on nomme *succinyle* :



Mais les *acides bibasiques* peuvent, dans certaines circonstances, se comporter autrement vis-à-vis de l'ammoniaque; ainsi, s'ils ne perdent qu'un seul oxhydryle, ils jouent le rôle d'acides monobasiques en même temps que de résidus acides monovalents, et comme tels, ils peuvent se substituer à un atome d'hydrogène d'une molécule d'ammoniaque, pour former des composés particuliers, auxquels Laurent a donné pour la première fois le nom d'*acides amidés*. Si nous prenons toujours l'acide succinique comme exemple, nous aurons en enlevant un oxhydryle

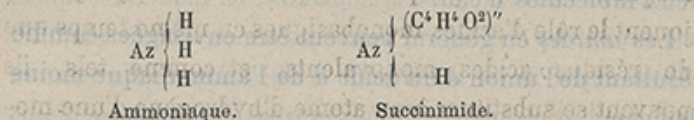


un corps qui sera radical monovalent, en même temps qu'acide monobasique et qui pourra remplacer un atome d'hydrogène d'une molécule d'ammoniaque pour former l'*acide succinamique*.

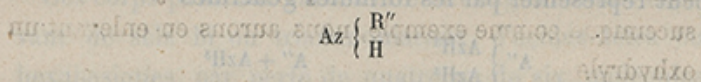


Si, au contraire, ces *acides* perdent deux oxhydryles, les résidus sont dans ce cas neutres et bivalents; aussi, sont-ils capables de remplacer, non seulement une ou plusieurs fois H^2 , dans une molécule double d'ammoniaque, mais encore ils sont capables de remplacer deux atomes d'hydrogène dans une seule molécule d'ammo-

niaque. Avec le *succinyle*, c'est-à-dire le résidu bivalent de l'acide succinique bibasique, nous aurons :



C'est ce dernier composé qu'on appelle la *succinimide*, et sa formule typique



dans laquelle R'' représente un *radical bivalent d'un acide bi ou polybasique*, est celle des véritables *Imides*, qui ne sont, comme il ressort clairement de cet exposé, que des *amides secondaires particulières*.

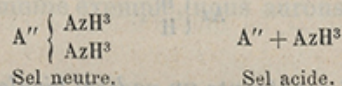
Pour que cette définition soit compréhensible, il faut admettre le type ammoniaque. Ce type existe-t-il réellement, et les atomes d'hydrogène de l'ammoniaque sont-ils en réalité remplacés par les groupes plus ou moins complexes, qu'on fait intervenir pour formuler les corps composés qui dérivent, dit-on, de cette combinaison? Nous n'en savons rien au juste; mais, toutes les formules plus ou moins développées n'étant en somme que des moyens hypothétiques de représenter les faits principaux concernant les propriétés des corps, nous adoptons, pour les *amides*, les formules qui dérivent par substitution de l'ammoniaque, et cela, non parce que ces formules valent mieux que d'autres, mais bien parce que, par habitude, nous y lisons plus facilement les faits qu'elles veulent représenter.

Nous avons, au commencement de ce chapitre, défini

également les *Imides* : des sels ammoniacaux acides dérivés d'acides bi ou polybasiques auxquels on a enlevé deux molécules d'eau.

Les *amides* en général peuvent être envisagées comme résultant de l'union d'un acide à de l'ammoniaque moins de l'eau.

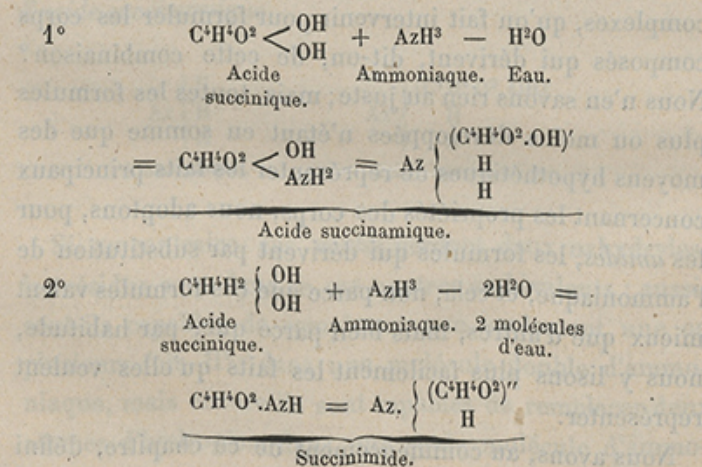
Les *acides bibasiques* forment deux séries de sels ammoniacaux, des sels neutres et des sels acides, sels qu'on peut représenter par les formules générales



dans lesquelles A'' représente les éléments d'un acide bibasique.

Les sels neutres déshydratés donnent des *diamides*.

Les sels acides déshydratés donnent deux produits, suivant qu'on enlève une ou deux molécules d'eau. Si nous prenons le succinate acide d'ammonium comme exemple nous aurons



Enfin, de même qu'il existe des *diamides* et des *triamides secondaires*, il est aisé d'admettre l'existence de composés *imidés* se rattachant à ces corps. Ce seront les *diimides* et les *triimides*, dans lesquelles quatre ou six atomes d'hydrogène de la double ou de la triple molécule d'ammoniaque, seront remplacés par un radical d'un acide polyvalent obtenu par enlèvement de quatre ou de six oxydyles à l'acide correspondant.

Ces corps pourront encore être envisagés comme dérivant de sels bi ou triammoniacaux, d'acides tétra ou hexabasiqes, par perte de quatre ou de six molécules d'eau.

Les définitions qui précèdent permettent bien de se faire une idée nette des *Imides*, mais elles sont insuffisantes; car un certain nombre de combinaisons envisagées uniquement à un certain point de vue, peuvent répondre à cette description, quoique celle-ci soit à la fois synthétique et de constitution.

Nous devons donc ajouter, pour que cette définition ne puisse pas prêter à l'ambiguïté :

1° Que les *Imides* sont des corps qui jouent le rôle d'acides et que, dans ce cas, c'est l'hydrogène du ou des groupes AzH qui fonctionne comme hydrogène basique ;

2° Qu'elles fixent, sous l'influence des agents hydratants et de la chaleur, les éléments de l'eau pour se transformer, suivant la quantité absorbée, en sel ammoniacal de l'acide amidé dont elles dérivent, ou en sel ammoniacal acide de l'acide bibasique dont elles proviennent ;

3° Que, de plus, dans le fait de cette hydratation, il ne se produit jamais d'anhydride carbonique et

B.

5

d'ammoniaque, à l'exception de la *carbimide* qui est l'*imide* de l'acide carbonique et, pour laquelle l'acide régénéré ne peut être que celui-là.

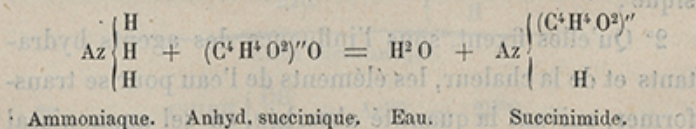
§ II. — PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES IMIDES.

1° Préparation des Imides.

Les Imides, au moins à notre connaissance, ne se trouvent pas dans la nature. Ce sont des produits de réactions chimiques.

On peut les obtenir par plusieurs procédés applicables à un certain nombre d'entre elles. D'autres s'obtiennent dans des circonstances particulières et se produisent même dans des réactions secondaires.

Premier procédé. — On fait agir directement le gaz ammoniac sec, sur l'anhydride d'un acide biatomique et bibasique. La réaction, lorsqu'elle se produit, est très vive, le tout s'échauffe considérablement et il se dégage une grande quantité de vapeur d'eau. Cette réaction est celle qui a permis d'obtenir la première *imide*, la *succinimide*, elle peut être exprimée par l'équation suivante :

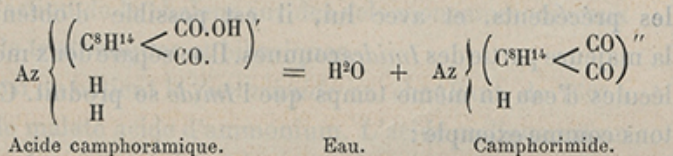


Cette réaction n'est pas générale, ainsi l'anhydride camphorique donne dans ces conditions de l'acide camphoramique.

Deuxième procédé. — On chauffe dans une cornue, à une température de 150° — 200°, les acides amidés des acides bibasiques. Il se produit de l'eau, et de l'*Imide* qui distille, ou qui reste dans la cornue, suivant son point d'ébullition. Dans certaines circonstances, il faut faire intervenir un agent de déshydratation, tel que l'anhydride phosphorique.

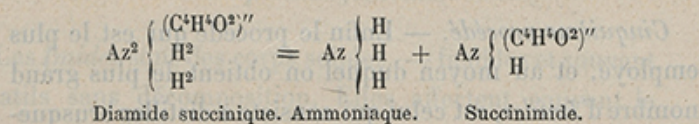
Ce procédé est plus général que le précédent.

Exemple, l'acide camphoramique donne de l'eau et de la *camphorimide*.



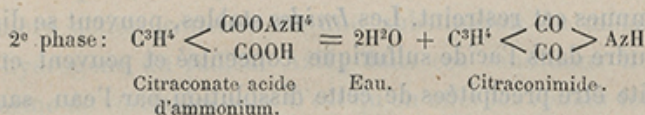
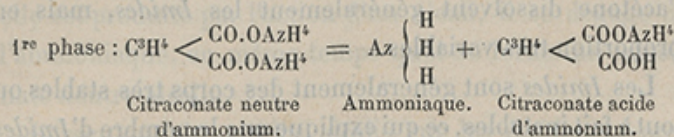
Troisième procédé. — On chauffe à une température de 150° — 200° les diamides des acides bibasiques. Une molécule d'ammoniaque se dégage en même temps que l'*Imide* prend naissance.

Exemple : la diamide succinique se dédouble en ammoniaque et en *succinimide*.



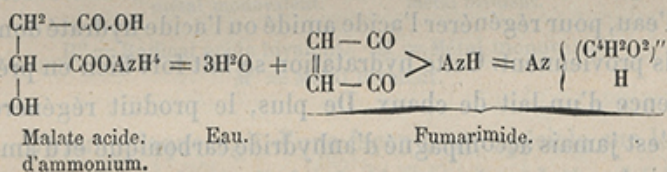
Si on chauffe la diamide carbonique ou urée, la réaction est plus compliquée ; mais cependant, comme produit final, on obtient de l'ammoniaque et de l'*imide carbonique*, qu'on nomme *acide isocyanique*.

Prenons comme exemple la production de la *citraconimide* au moyen du citraconate neutre d'ammonium.



Sixième procédé. — On peut obtenir quelques Imides par l'action de la chaleur sur des sels monoammoniacaux d'acide triatomiques et bibasiques.

Ainsi on obtient la *fumarimide* en chauffant de 160° à 200° le malate acide d'ammonium. L'acide malique est un acide triatomique et bibasique. Dans cette réaction il s'élimine trois molécules d'eau.



2° Propriétés générales.

Les *Imides* sont des corps solides, — fusibles et souvent volatils sans décomposition. Elles affectent souvent la forme cristalline. Celles qui sont solubles dans l'eau cristallisent au sein de ce liquide, avec une certaine quantité d'eau de cristallisation, souvent une ou bien une demi-molécule.

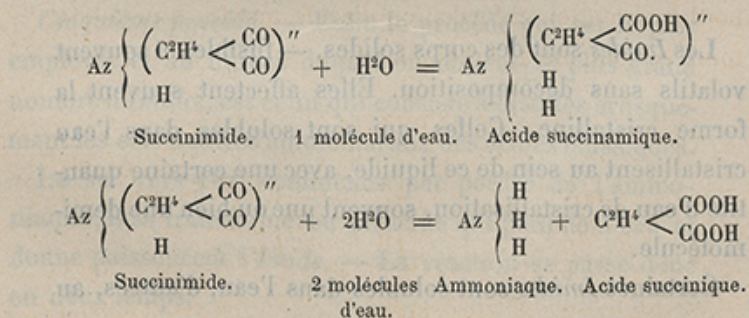
Certaines *Imides* sont solubles dans l'eau, d'autres, au

contraire, n'y sont solubles qu'à chaud, ou même insolubles complètement. — L'alcool, l'éther, la benzine, l'acétone dissolvent généralement les *Imides*, mais en proportion très variables.

Les *Imides* sont généralement des corps très stables ou tout à fait instables, ce qui explique que le nombre d'*Imides* connues est restreint. Les *Imides* stables, peuvent se dissoudre dans l'acide sulfurique concentré et peuvent ensuite être précipitées de cette dissolution par l'eau, sans avoir éprouvé d'altération. Lorsque la température à laquelle on les soumet est trop élevée, ces corps sont complètement détruits.

Dans certains cas, en les chauffant avec du zinc on a obtenu du pyrrol.

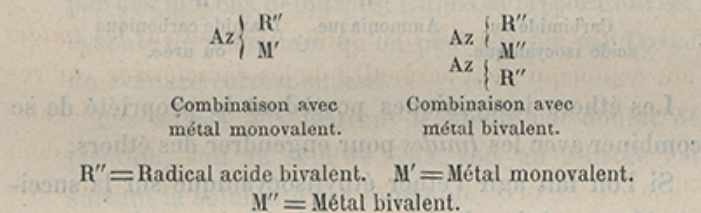
L'eau et les réactifs hydratants exercent sur les *Imides* une action qui peut permettre de les caractériser, car ces corps fixent les éléments de une ou de deux molécules d'eau, pour régénérer l'acide amidé ou l'acide hydraté dont ils proviennent. Cette hydratation se fait fort bien en présence d'un lait de chaux. De plus, le produit régénéré n'est jamais accompagné d'anhydride carbonique et d'ammoniaque, ce qui arrive toujours avec les uréides lorsque l'hydratation est poussée assez loin.



Lorsque l'hydratation se fait sous l'influence de l'eau seule, on obtient du succinate acide d'ammonium; si elle est produite par l'action d'un alcali, il se dégage de l'ammoniaque, en même temps qu'il se forme un succinate neutre alcalin.

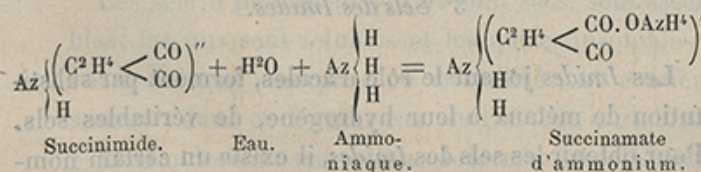
Lorsqu'on fait agir les alcalis sur les *Imides*, la première action consiste en une substitution du métal à l'hydrogène du radical AzH; dans ces conditions il se forme de véritables sels. C'est qu'en effet les *Imides* fonctionnent toujours comme des acides bien caractérisés, à tel point qu'un de ces corps, la *Carbimide*, s'appelle aussi *acide isocyanique*.

Les sels formés peuvent être représentés ainsi :



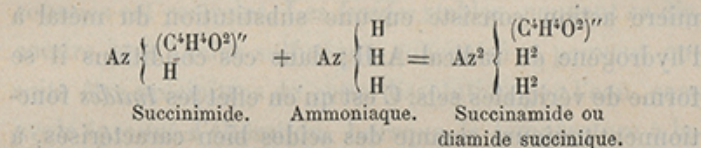
L'ammoniaque agit d'une façon toute spéciale sur les *Imides*. Lorsqu'on traite les *Imides* par une solution faible de ce corps, et qu'on fait bouillir le mélange, il y a d'abord hydratation et formation d'acide amidé, qui, à son tour, se combine à l'ammoniaque.

EXEMPLE :

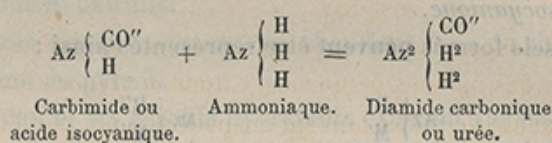


Lorsqu'on fait agir l'ammoniaque concentrée, en vase clos, et pendant longtemps, sur les *Imides*, ou bien lorsqu'on traite ces dernières par une solution alcoolique d'ammoniaque, on forme une *diamide*.

EXEMPLE :

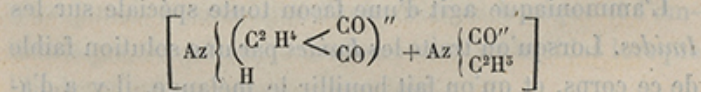


ou bien encore,



Les éthers isocyaniques possèdent la propriété de se combiner avec les *Imides* pour engendrer des éthers.

Si l'on fait agir l'éther éthylisocyanique sur la succinimide, on obtient l'éther *succinimido-isocyanique*.



Corps fusible à 94°-95° et se décomposant vers 160° en *succinimide* et éther éthylique de l'acide cyanique.

3° Sels des *Imides*.

Les *Imides* jouant le rôle d'acides, forment par substitution de métaux à leur hydrogène, de véritables sels. Pour obtenir les sels des *Imides*, il existe un certain nom-

bre de procédés. Ainsi on peut, après avoir fait dissoudre l'*Imide* dans l'alcool, y ajouter une solution alcoolique de potasse ou de soude; dans ces circonstances, si le sel de potasse ou de soude est insoluble, il se précipite, ou bien s'il est moins soluble à froid qu'à chaud, il peut cristalliser par refroidissement; enfin on peut, dans certains cas, provoquer sa précipitation par l'addition d'éther.

La préparation des sels d'argent est générale; on chauffe un mélange d'une solution concentrée et alcoolique de l'*Imide*, avec de l'azotate d'argent, et on ajoute un peu d'ammoniaque. On obtient un précipité blanc, pulvérulent, cristallin.

Lorsque les *Imides* sont instables, on prépare les sels par des moyens détournés. Citons la préparation de l'isocyanate de potassium qu'on peut obtenir par l'oxydation du cyanure correspondant.

Les autres sels peuvent s'obtenir par double décomposition, soit au sein de l'eau, soit au sein de l'alcool, suivant la solubilité des composés.

On peut désigner ces sels par les noms de... *imides* auquel on ajoute le nom du métal terminé en *ique*. Exemple *phthalimide-potassique* — *phthalimide-argentique* — *succinimide-cuivrique* — *carbimide-sodique*, etc.. Cette dernière *imide*, toutefois, étant surtout connue sous le nom d'acide isocyanique, ses combinaisons métalliques portent de préférence le nom d'isocyanates.

Les sels d'*Imides*, lorsqu'ils sont secs, sont assez stables; les uns sont solubles et les autres insolubles dans l'eau. Ils sont amorphes ou cristallisés, et contiennent souvent, dans ce dernier cas, de l'eau de cristallisation.

Les *Imides* sont susceptibles de former des sels basiques.

Les acides étendus décomposent les sels d'Imides pour régénérer l'Imide. Les isocyanates donnent en même temps que l'acide cyanique, de l'anhydride carbonique et de l'ammoniaque, par suite de la grande altérabilité de la carbimide.

Ces corps sont avides d'eau ; les uns l'absorbent à froid, les autres à l'ébullition, pour se transformer en sels de l'acide amidé correspondant. L'hydratation va plus loin pour les isocyanates, il se forme un carbonate, de l'anhydride carbonique et de l'ammoniaque.

Certaines *imides argentiques*, comme la succinimide argentique, ajoutées à une solution d'iode, donnent, par substitution de l'iode à l'argent, une imide iodée.

Il a été décrit des combinaisons doubles d'imide mercurique avec le cyanure de mercure.

4° Éthers des Imides.

De même que les acides, les *Imides* sont capables d'échanger leur hydrogène contre un radical alcoolique pour former des éthers. Ces éthers ont une certaine importance, et parmi eux se trouve une série spéciale contenant le radical phényle C^6H^5 ; on connaît même un certain nombre de ces derniers éthers dont les *Imides* génératrices n'ont pu encore être isolées. Nous étudierons les éthers phénylés après les autres éthers.

On prépare les éthers des *Imides* par plusieurs procédés.

1° Par la distillation des anhydrides des acides bibasiques avec une solution aqueuse de la monamine qui

correspond à l'alcool dont on veut obtenir l'éther.
(M. Michael) (1).

2° On traite les solutions alcooliques d'*Imides* par des quantités théoriques d'alcoolate sodique et d'iodure du même radical alcoolique. La solution séparée de l'iodure de sodium formé, traitée par un courant d'anhydride carbonique est soumise à la distillation (M. Landsberg) (2).

3° On distille les sels acides formés par l'acide bibasique dont on veut obtenir l'*imide étherifiée* avec l'amine contenant le radical alcoolique (M. Menshutkine) (3).

4° On obtient les *carbimides alcooliques* ou *éthers isocyaniques* par la distillation d'une carbimide alcaline, potassique ou sodique, avec l'éther sulfurique acide de l'alcool qu'on veut faire entrer dans la nouvelle combinaison (M. Wurtz) (4).

5° Les sulfocarbimides alcooliques peuvent s'obtenir par la distillation avec l'anhydride phosphorique ou bien l'acide chlorhydrique des sulfocarbimides bisubstitués.

6° Les mêmes éthers de la sulfocarbimide s'obtiennent en décomposant par la chaleur et en présence de l'eau, les sels métalliques des acides thiosulfocarbamiques alcooliques, qu'on obtient eux-mêmes par l'action du sulfure de carbone sur une solution alcoolique de la monamine primaire correspondante, et traitement subséquent par une solution métallique (5).

(1) *Deutsche chem. Gesells.*, t. X, p. 1654.

(2) *Liebig's Ann. der Chemie*, t. CCXV, p. 172.

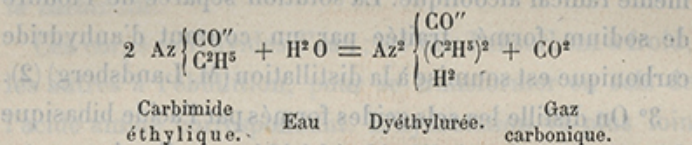
(3) *Liebig's Ann. der Chemie*, t. CLXXXII, p. 90.

(4) *Ann. de Chimie et de Phys.* (3), t. CLII, p. 43.

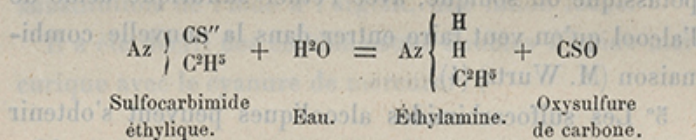
(5) On a remarqué que les amines secondaires soumises à ce traitement ne donnaient pas de sulfocarbimides. Ce procédé peut donc être employé pour faire le diagnostic des amines primaires car les sulfocarbimides alcooliques possèdent une odeur très forte.

L'eau décompose les *carbimides* et les *sulfocarbimides alcooliques*; plus facilement les premières que les dernières.

Avec la *carbimide éthylique* on obtient de la *diéthylurée* en même temps que de l'anhydride carbonique.



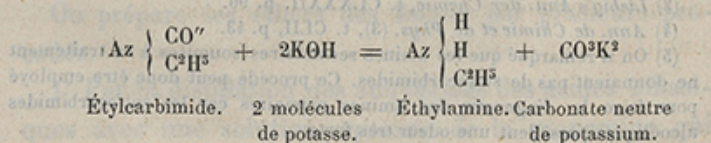
Avec les *sulfocarbimides alcooliques* comme probablement avec les autres *éthers des Imides*, on obtient une *monamine*.



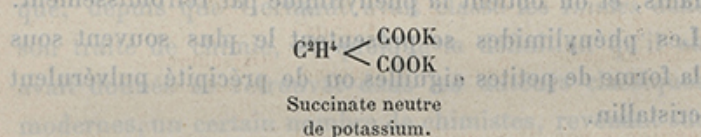
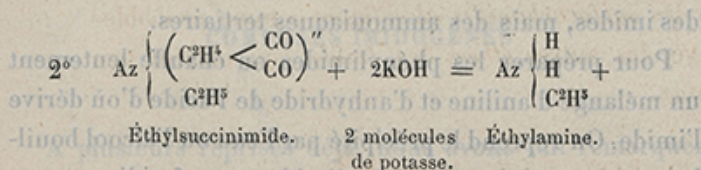
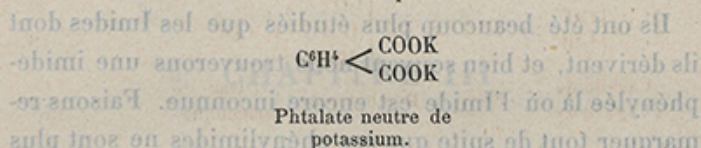
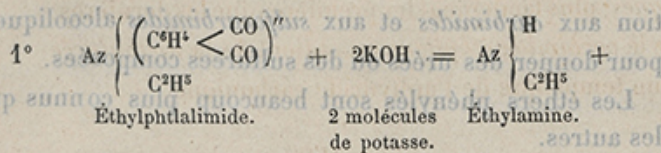
Ce dernier corps, l'oxysulfure de carbone, au contact de l'eau se dédouble en hydrogène sulfuré et en anhydride carbonique.

Les *éthers des Imides* lorsqu'on les saponifie par la potasse donnent lieu à une réaction intéressante; l'acide générateur de l'Imide est reformé en même temps qu'une monamine.

L'éthylcarbimide donne du carbonate de potassium et de l'éthylamine. C'est même cette réaction qui a fait découvrir à M. Wurtz les ammoniacales composées.



Autres exemples :



Ce sont les réactions sur lesquelles M. Landsberg (1) s'est appuyé pour établir la constitution de la succinimide et de la phtalimide, et pour différencier par conséquent ces corps de leurs isomères.

Avec les *sulfocarbimides alcooliques* les réactions sont plus compliquées, il se forme du carbonate de potassium, du sulfure de potassium, et une urée dialcoolique ou ses produits de décomposition. Ce phénomène complexe est dû à des réactions secondaires de l'*amine* produite, sur la sulfocarbimide alcoolique non encore décomposée.

L'ammoniaque en dissolution dans l'eau, de même que

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCXV, p. 172. *Bull. Soc. ch.*, t. XXXIX, 1883, p. 651.

les amines, se combine directement et par simple addition aux *carbimides* et aux *sulfocarbimides* alcooliques, pour donner des urées ou des sulfurées composées.

Les éthers phénylés sont beaucoup plus connus que les autres.

Ils ont été beaucoup plus étudiés que les Imides dont ils dérivent, et bien souvent nous trouverons une imide-phénylée là où l'Imide est encore inconnue. Faisons remarquer tout de suite que ces phénylimides ne sont plus des imides, mais des ammoniacques tertiaires.

Pour préparer les phénylimides on chauffe lentement un mélange d'aniline et d'anhydride de l'acide d'où dérive l'imide. On reprend le précipité par l'eau ou l'alcool bouillants, et on obtient la phénylimide par refroidissement. Les phénylimides se présentent le plus souvent sous la forme de petites aiguilles ou de précipité pulvérulent cristallin.

Elles sont incolores, insipides, ou d'une saveur fraîche et légèrement acide.

Les phénylimides sont fusibles à des températures variables, le plus souvent vers 100°. Quelques-unes se subliment en partie avant leur point de fusion. Elles distillent et se subliment sans décomposition.

Plus solubles dans l'alcool et l'éther que dans l'eau; leur solubilité est plus grande à chaud qu'à froid.

L'ammoniaque les transforme en acides phénylamiques, surtout à l'ébullition.

Les solutions alcalines sont généralement sans effet. Les acides faibles s'unissent avec elles, on connaît surtout des composés nitrés.

CHAPITRE III

COMPOSÉS IMIDOGÉNÉS

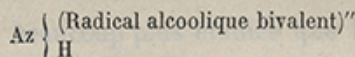
A plusieurs reprises déjà, nous avons fait remarquer que, depuis que Gerhardt avait classé les *Imides* dans son traité de chimie, et quoique la définition qu'il en avait donnée se retrouvât dans les auteurs classiques modernes, un certain nombre de chimistes, revenant sur la première signification du mot *Imide*, et ne voyant en ce nom qu'un synonyme d' AzH , avaient employé ce mot pour désigner les corps qu'il aurait été plus rationnel d'appeler *imidés* ou *imidogénés*; ce qui ne tend ni plus ni moins qu'à faire disparaître la classe des *Imides*.

Nous allons examiner, dans ce chapitre, plusieurs groupes de composés qui sont dans ce cas. Nous considérerons aussi un certain nombre de corps *imidogénés*, et qui présentent avec les *Imides* de Gerhardt des rapports plus ou moins intimes.

Il nous est impossible d'entrer ici dans des développements considérables, mais nous tâcherons de résumer les faits sur lesquels nous nous appuyons pour éloigner les composés en question de la classe des *Imides*.

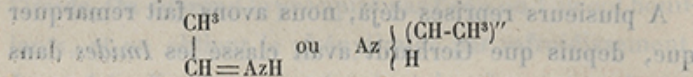
§ I. — IMINES.

Tout d'abord, on a donné le nom d'*Imides* à des composés de la forme

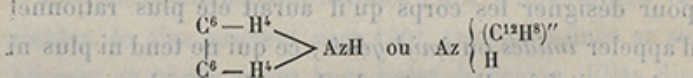


Ainsi, MM. Liebermann et Goldschmidt (1) ont donné le nom d'*imide éthylidénique* à un composé encore inconnu, et qu'ils ont obtenu seulement en combinaison avec l'azotate d'argent.

Ce composé, s'il existait, aurait pour formule :



MM. Graebe et Glaser ont découvert, dans l'anthracène brut, un corps particulier, le *carbazol*, qui a reçu le nom de *diphénylénimide*, et qui possède une composition représentée par la formule



Ces corps ont, en somme, une constitution analogue à celle des *Imides*, mais ils en diffèrent totalement en ce que l'imidogène AzH n'est pas ici relié à un radical d'acide. Ces composés ne peuvent donc pas porter le nom d'*Imides*. Ce sont, des amines secondaires particulières, et on pourrait rappeler leur constitution en les désignant sous le nom d'*imine éthylidénique* et de *diphé-*

(1) *Deutsch. chem. Gessels.*, t. X, p. 2178.

nylénimine; en appelant d'une façon générale *imines*, les ammoniacques composées secondaires, dans lesquelles deux hydrogènes de l'ammoniaque seraient remplacés par un radical alcoolique bivalent; comme l'a déjà fait M. A. Ladenburg, à la suite d'un travail institué dans le but d'établir une comparaison entre les *amides* et les *amines*.

Les *imines* seraient aux *amines* ce que les *imides* sont aux *amides*.

Un certain nombre de raisons permettent de supposer que certains alcaloïdes, comme la pipéridine $C^8H^{11}Az$ et la conicine $C^8H^{15}Az$, font partie de ce groupe particulier d'amides. Ce seraient des *imines*.

Il existe un corps, qui a reçu le nom de *camphimide* $= C^{10}H^{15}Az$, qui n'étant pas oxygéné, pourrait peut-être bien se rattacher à cette classe. Il se produit dans la préparation de la *dicamphorilimide* $C^{20}H^{31}AzO^2$, corps trop peu étudié pour être classé parmi les *imides*.

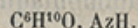
Cette camphimide ou camphimine, est une substance huileuse devenant bientôt solide. Elle est isomérique avec la corindine.

§ II. — ALCOLIMIDES.

En 1865, A. Köhler (1), en chauffant à 220° - 230° dans un courant lent d'acide chlorhydrique gazeux, de la leucine ou acide amido-caproïque $C^6H^{13}AzO^2$, a obtenu un corps particulier, insoluble dans l'eau même à l'ébullition,

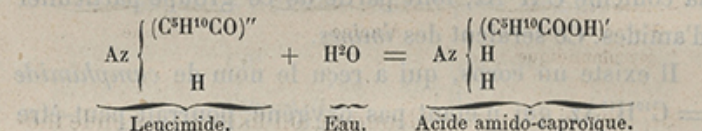
(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, n. s. t. LVIII.

insoluble dans l'ammoniaque, la potasse, les acides faibles, et correspondant à la formule.

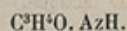


Ce corps était identique avec le nitrile leucique déjà décrit par Bopp. Mais Kœhler, en considérant que les nitriles dérivait de résidus monatomiques, tandis que son composé dérivait d'un résidu biatomique, lui donna le nom de *leucimide*.

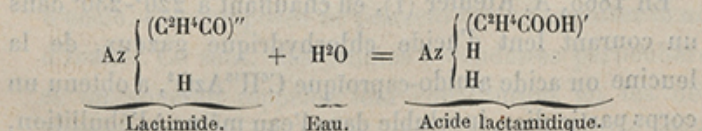
En effet, cette *leucimide* diffère de la *leucine*, ou acide amido-caproïque, par les éléments de l'eau.



L'année suivante J. Preux (1), en chauffant entre 180° et 200°, et de la même façon, dans un courant lent de gaz chlorhydrique, de l'*alanine*, ou *acide lactamidique* $\text{C}^3\text{H}^7\text{AzO}^2$, obtint un produit dont la formule était :



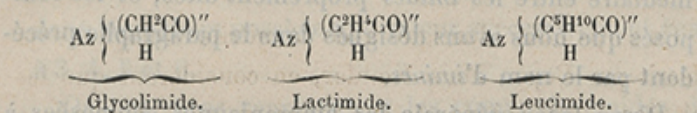
c'était celle de l'*alanine*, moins les éléments de l'eau. Ce corps fut appelé *lactimide*, et il est relié de la façon suivante à l'*acide lactamidique* :



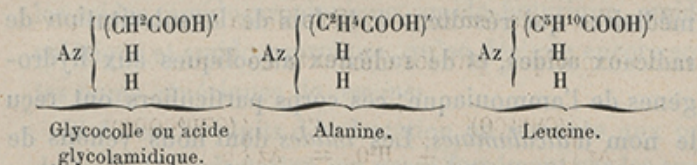
(1) *Ann. der Chem. und Phar.*, 1886, p. 168.

Ces corps sont-ils des *imides*? Nous allons voir en quoi ils en diffèrent.

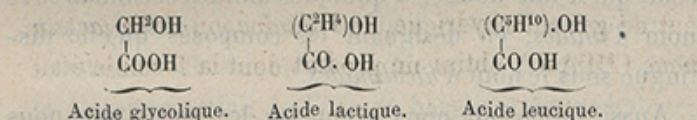
Supposons la série suivante :



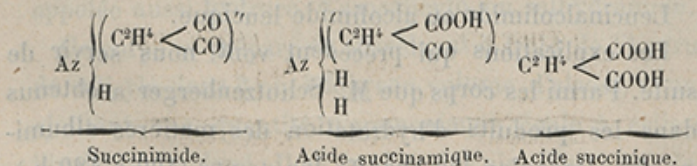
Ces produits, en fixant H^2O , donnent :



Si, par un moyen quelconque, on fixe une seconde molécule d'eau, on aura, en même temps que de l'ammoniaque, les corps :



Si à ces corps nous comparons la *succinimide*, nous voyons que par fixation de une ou de deux molécules d'eau nous obtenons.



Nous pouvons voir que les uns, comme la succinimide,

dérivent d'un acide biatomique et bibasique, tandis que les autres dérivent d'acides biatomiques mais seulement monobasiques. Ces corps occupent donc la place intermédiaire entre les *imides* proprement dites, et les composés que nous avons désignés dans le paragraphe précédent par le nom d'*imines*.

D'une façon générale les ammoniacales composées à radicaux alcooliques s'appellent *amines*, celles à radicaux acides s'appellent *amides*. Mais, il existe des corps intermédiaires qui résultent à la fois de la substitution de radicaux acides, et de radicaux alcooliques aux hydrogènes de l'ammoniaque; ces corps particuliers ont reçu le nom d'*alcalamines*. Les *imides* dont nous venons de parler sont donc des alcalamines, mais des alcalamines particulières, puisque c'est le même radical qui joue en même temps le rôle de radical acide et de radical alcoolique. On peut formuler cette particularité, comparable à celle qui a fait donner à quelques amides secondaires le nom d'*imides*, en désignant les composés qu'elle distingue sous le nom d'*alcolimides*.

Aussi proposons-nous d'appeler les corps que nous avons déjà désignés dans ce paragraphe par glycolimide, lactimide et leucimide :

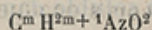
Glycolalcolimide ou alcolimide glycolique;

Lactalcolimide ou alcolimide lactique;

Leucinalcolimide ou alcolimide leucique.

Les explications qui précèdent vont nous servir de suite. Parmi les corps que M. Schutzenberger a obtenus dans les produits d'hydratation des matières albuminoïdes, lorsqu'on les chauffe longtemps (100 à 120 h.), à une température élevée (180° à 200°), avec un excès de

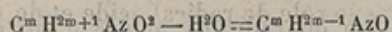
baryte, il a rencontré une forte proportion de composés répondant à la formule



dans laquelle m possède une valeur successivement égale à 3, 4, 5 et 6.

Or, ces corps représentent les composés amidés des acides biatomiques monalcooliques et monobasiques, appartenant à la famille de l'acide glycolique. Ce sont les acides amido-propionique, amido-butyrique, amido-valérique et amido-caproïque, qu'on désigne encore sous les noms génériques de *leucines*.

Si de ces produits d'hydratation on remonte aux produits de déshydratation, on passe forcément par les corps à formule générale, $C^m H^{2m-1} Az O$:



corps qui ne sont autre chose que des *alcolimides*. Ces composés, ou bien existent naturellement dans les substances albuminoïdes, ou bien sont produits pendant la première action de l'eau de baryte et de la chaleur.

On peut comprendre encore parmi ces composés, les *imides* des acides *phénols*, ou bien leur donner un nom spécial. On a en effet décrit un corps, la *salicylimide* $C^{21} H^{18} Az^2 O^3$, découverte par Ettling en 1840, et qui a été appelée aussi hydrure d'azosalicyle ou salhydramide.

Ce corps se prépare en dissolvant à froid de l'hydrure de salicyle dans 3 ou 4 fois son volume d'alcool, et en y ajoutant une quantité d'ammoniaque égale à celle de l'hydrure employé. Il se produit des aiguilles blanc jaunâtre, et le liquide se prend en masse. Par une douce

chaleur, le produit se dissout complètement, et la liqueur dépose, par le refroidissement, des cristaux de salicylimide.

Ce corps est très peu soluble dans l'alcool à froid, assez soluble dans 50 p. d'alcool bouillant, paraît insoluble dans l'eau.

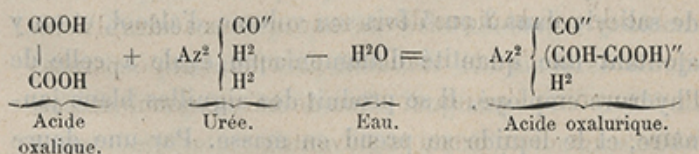
La salicylimide fond à 300°, se carbonne à une température plus élevée. Elle est décomposée à chaud par les acides faibles, la lessive de potasse, avec dégagement d'ammoniaque.

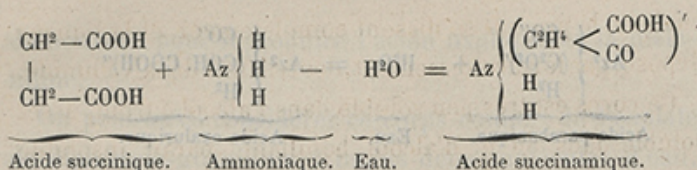
De même qu'on devrait appeler les corps précédents des *alcolimides*, on devrait appeler ces derniers des *phénol-imides*.

§ III. — URÉIDES.

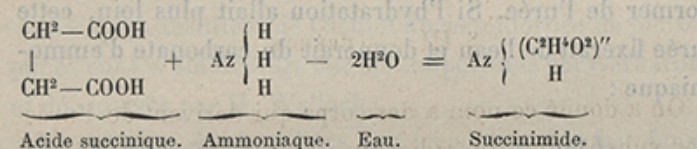
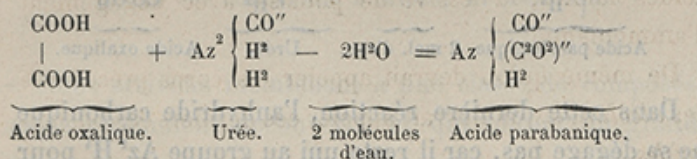
On a donné ce nom à des corps qui dérivent de l'urée par substitution de radicaux acides à un ou plusieurs atomes d'hydrogène des groupes AzH^2 . — Tous ces corps contiennent une ou plusieurs fois le radical *imidogène* AzH . Ce sont donc des composés *imidogénés*. Ils ont aussi une histoire qui offre des ressemblances frappantes avec celle des *imides*; mais ils diffèrent cependant de ces corps, aussi sommes-nous d'avis, qu'en acceptant la définition que nous avons donnée pour ces derniers, on doit en séparer les *uréides*.

Comparons, en effet, les équations suivantes qui montrent comment ces corps prennent naissance :

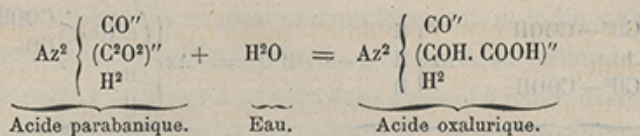




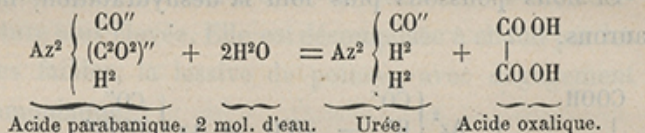
Si nous poussons plus loin la déshydratation, nous aurons.



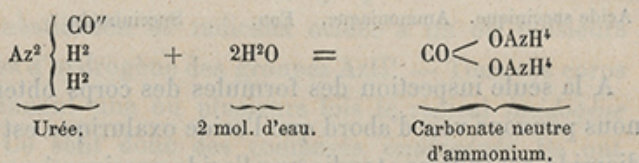
A la seule inspection des formules des corps obtenus, nous pouvons voir d'abord que l'acide oxalorique est une diamide secondaire, tandis que l'acide succinamique est une amide primaire. Ensuite, que si la succinimide est une amide secondaire ne renfermant qu'un seul radical d'acide, l'acide parabanique est au contraire une amide secondaire renfermant deux radicaux acides, le radical de l'acide carbonique CO'' et le radical de l'acide oxalique $(\text{C}^2\text{O}^2)''$. — Si nous hydratons ces deux corps, la succinimide ne pourra donner que de l'acide succinique, tandis que l'acide parabanique devra fournir deux acides, l'acide carbonique et l'acide oxalique. En effet, l'acide parabanique soumis à l'action de l'eau de baryte donne successivement les deux produits suivants :



où si l'on chauffe à 100°.



Dans cette dernière réaction, l'anhydride carbonique ne se dégage pas, car il reste uni au groupe $\text{Az}^2 \text{H}^2$ pour former de l'urée. Si l'hydratation allait plus loin, cette urée fixerait de l'eau et donnerait du carbonate d'ammoniaque :



Cette réaction s'accomplit avec toutes les *uréides* et elle est suffisante pour permettre de différencier ces corps des *imides connues*.

Les histoires des imides et des uréides peuvent être, pour ainsi dire, calquées l'une sur l'autre; mais ces corps appartiennent à deux séries parallèles. Tandis que les *imides* dérivent de l'ammoniaque, les *uréides* dérivent de l'urée.

On a décrit un corps, la *mélanoximide* $\text{C}^{15}\text{H}^{11}\text{Az}^3\text{O}^2$. Ce n'est autre chose que de l'oxalate primaire de mélaniline, moins deux molécules d'eau, qui peuvent être assimilées

de nouveau pour reproduire l'acide oxalique et la mélaniline.

On peut aussi considérer ce corps comme de l'oxalate de diphenyle-guanidine, & moins deux molécules d'eau. Ce composé pourrait rentrer parmi les uréides.

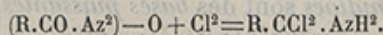
§ IV. — CHLORURES D'IMIDES, ET AMIDINES.

Nous arrivons maintenant à une classe de composés assez récemment découverts, et qui offrent un grand intérêt.

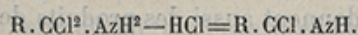
Ces corps résultent de l'action du perchlorure de phosphore sur les amidés. Ils ont été soupçonnés par Gerhardt et découverts par M. Wallach.

Le chlorure de phosphore agit ici comme il le fait dans la plupart des cas; il enlève un atome d'oxygène à l'amide, pour se transformer en oxychlorure de phosphore, et il abandonne à la place les deux atomes de chlore qu'il a perdus.

On obtient ainsi un composé dont la formule peut être représentée par : $R-CCl^2-AzH^2$:



C'est un chlorure d'amide. Ce composé est très instable, il perd une molécule d'acide chlorhydrique, et donne un nouveau corps $R-CCl-AzH$, par l'équation :

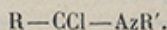


c'est ce dernier composé qu'on appelle *chlorure d'imide*.

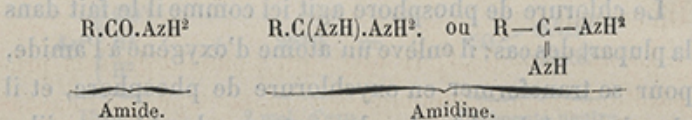
Il est facile de voir tout de suite, même avant que nous

parlions de l'action des réactifs sur ce composé, que ce n'est pas une *imide*. Le nom qu'il porte provient tout simplement de la présence du radical *imidogène* AzH.

Pour pouvoir isoler ces corps, il faut prendre des amides substituées, c'est-à-dire des alcalamides. Alors, on obtient un *chlorure d'imide substituée* d'une formule analogue à celle-ci :



Ces corps, traités par l'eau et l'alcool, régénèrent l'alcalamide dont ils dérivent. La potasse les transforme en *amidines*, autres composés *imidogènes*, ainsi nommés par M. Wallach, et qu'on peut considérer comme résultant de la substitution du radical bivalent AzH à un atome d'oxygène d'une amide.



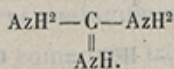
Ces composés ont été appelés également *amimides*.

Ces corps n'ont encore de commun avec les *imides* que le radical AzH; tandis que les *imides* sont des composés *acides*, les *amidines* sont des *bases puissantes*.

L'eau mélangée d'alcool les transforme en amides et en ammoniaque. Les alcalis caustiques leur enlèvent de l'ammoniaque, et fournissent un cyanure polymérisé. Rien de tout cela ne se produit avec les *imides*. Toutefois, ces amidines donnent aussi des produits de substitution.

On a voulu rattacher à ce groupe de corps la guanidine, en se basant sur ses modes de production et sur ses différents genres de décomposition au contact des réactifs. La

guanidine serait dans ce cas représentée par la formule :



§ V. — COMPOSÉS IMIDOGÈNES DIVERS.

Dans ce paragraphe, nous allons examiner des corps moins importants que les précédents et qui se rattachent, plus ou moins, aux imides.

1° Le groupe des *dioxianthraquinones* peut donner des composés qui par leurs formules correspondent aux *imides*, mais ces corps ne sont pas assez étudiés pour qu'on puisse les classer franchement parmi les imides. On connaît :

L'*alizarinimide*, $\text{C}^{14}\text{H}^7\text{AzO}^2$, qui s'obtient dans la préparation de l'alizarinamide, lorsqu'on emploie de l'alizarine précipitée, et de l'ammoniaque concentrée. Dans ce cas on obtient en plus de l'alizarinamide qui reste dissoute, des *aiguilles* foncées qui se déposent dans le tube.

C'est l'alizarinimide qui représente l'alizarinamide moins H^2O .

Ce corps est peu soluble dans l'ammoniaque.

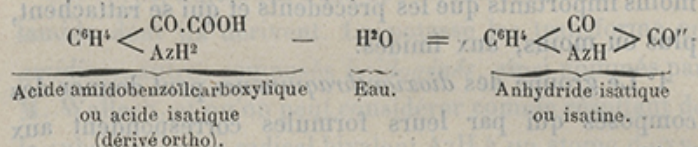
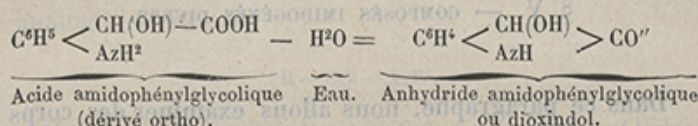
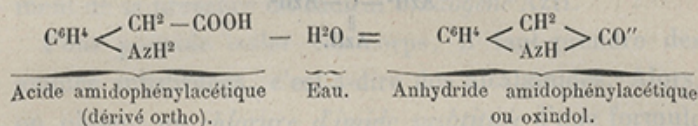
On en a obtenu un dérivé métallique l'*alizarimide barytique*. — Insoluble dans l'eau, et d'un brun foncé.

L'acide *chrysophanique*, isomère de l'alizarine, se comporte comme cette dernière à l'égard de l'ammoniaque. Il peut donc exister une *chrysophanimide*.

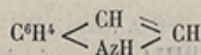
2° Les composés du groupe de l'*indigo*.

L'*oxindol*, le *dioxindol* et l'*isatine* sont des composés

qui dérivent d'acides particuliers amidés par perte d'eau, comme l'indiquent les équations suivantes :



Enfin dans cette série se rencontrent, l'indol :

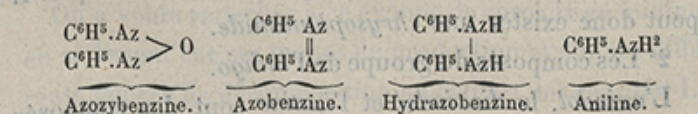


et l'indigotine : $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{Az} \end{array} \geq \text{CH}$.

Ce sont donc des composés imidogénés qui offrent avec les *imides* ceci de commun, qu'ils dérivent d'acides amidés par perte d'eau.

3° Parmi les produits azoïques, c'est-à-dire les termes intermédiaires de la réduction des produits nitrés de la série aromatique, on rencontre des corps renfermant le groupe AzH.

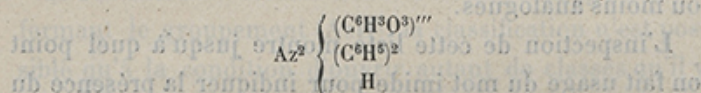
Ainsi par la réduction de la nitrobenzine, on obtient successivement les composés.



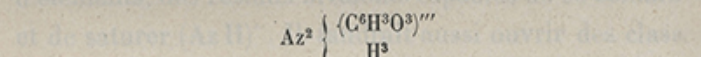
L'avant-dernier produit, l'hydrazobenzine, renferme le groupement AzH deux fois; c'est un composé bi-imidé ou bi-imidogéné. Les corps analogues s'appellent *hydrazines*.

Dans une série de composés très voisins de ceux-ci, les diazoïques, c'est-à-dire ceux dans lesquels les deux atomes d'azote voisins sont réunis à deux radicaux différents, le groupe (AzH)'' ou le même groupe substitué se rencontre très fréquemment.

4° On a donné le nom de dérivé d'imides à des diamides particulières dans lesquelles un radical acide trivalent remplaçait trois atomes d'hydrogène. C'est ainsi qu'on a décrit la *phénylaconitimide* ou *aconitobianile*.



Si l'on remplaçait dans cette formule C⁶H³ par H on aurait le corps :



Ce corps, quoique pouvant renfermer le radical imidogène, ne peut être considéré comme une *imide*.

5° Enfin, pour terminer, nous allons mentionner des composés qui doivent leurs noms à la présence du radical *imidogène*.

Le diimidonapthol C¹⁰H⁵(OH) (AzH)².

L'acide imido-sulfonique S²O⁶H²(AzH).

La cuminyne-diacétimide C⁹H¹¹—CH $\left\{ \begin{array}{l} \text{AzH}—\text{C}^2\text{H}^3\text{O}. \\ \text{AzH}—\text{C}^2\text{H}^3\text{O}. \end{array} \right.$

La cuminyne-dibenzimide.

L'imido-isocapronitrile.

L'imido-dimalonylamide.

La chlorophosphoryle tétrachloréthylidénimide.
La phénylbromacétimide.
La trichloroquinonechlorimide (elle contient le groupe AzCl).
La trichloroquinonediméthylanilénimide.
L'amidodiimidophénol.
L'amidodiimidoorcine.
L'amidodiimidorésorcine.
L'amidonaphtylimide.
L'amidodiphénylimide.
La chlorhydrine-imide, etc., etc.

Nous pourrions ajouter plusieurs pages de noms plus ou moins analogues.

L'inspection de cette liste montre jusqu'à quel point on fait usage du mot imide pour indiquer la présence du radical AzH.

CHAPITRE IV

CLASSIFICATION ET DESCRIPTION SOMMAIRE DES PRINCIPALES IMIDES

Si on considère comme *Imides*, tous les composés renfermant le groupement (AzH), la classification n'est possible qu'à la condition d'ouvrir autant de classes qu'il y a de fonctions chimiques, et des sous-classes, autant que dans chaque fonction on peut créer par extraction d'éléments, des résidus bivalents capables de se combiner et de saturer (AzH)". Il faudrait aussi ouvrir des classes pour les fonctions mixtes. On comprend quelle serait alors la complication et l'inutilité d'une telle classification.

Si en restreignant la signification du mot *Imide*, on ne l'applique qu'aux composés formés par l'union de l'*imido-gène* avec un radical bivalent d'acide polybasique ; en un mot, si on considère ces corps comme nous l'avons fait dans le chapitre II, la classification est aisée et se commande d'elle-même.

On doit tout d'abord ranger les *Imides* en plusieurs grandes divisions, suivant qu'elles dérivent de une, de deux, de trois, etc., molécules d'ammoniaque, c'est-à-dire suivant qu'elles contiennent une fois, deux fois, trois

fois, etc. le groupe AzH ". Cette première division faite, dans chacun de ces groupes on doit étudier les *Imides*, comme on ferait l'étude des acides dont elles dérivent.

Ainsi, pour les *Imides* qui ne renferment qu'une fois le groupement AzH , on étudiera successivement :

1° Les *Imides* dérivées d'acide bibasiques à fonctions simples;

2° Les *Imides* dérivées d'acides bibasiques à fonctions mixtes (les acides alcools, les acides amidés, etc.);

3° Les *Imides* dérivées d'acides dont la basicité est supérieure à deux.

Dans chacune de ces subdivisions, on rangera les *Imides* par le nombre d'atomes de carbone que renferme l'acide générateur.

On fera de même pour les *Imides* provenant de deux ou plusieurs molécules d'ammoniaque, qu'on désignera par *diimides*, *triimides*, etc.

C'est en suivant cet ordre que nous allons décrire sommairement les *Imides* connues les plus importantes.

1^{re} DIVISION. — MONIMIDES.

1^{re} Sous-division: *Imides dérivées d'acides bibasiques à fonctions simples.*

CARBIMIDE. CO.AzH .—Entrevue par Vauquelin en 1818, Vöhler l'a préparée par la distillation sèche de l'acide cyanurique. On l'obtient encore par l'action de l'anhydride phosphorique sur l'urée.

Corps très instable, se polymérisant avec la plus grande facilité.

Ce corps est isomérique avec l'acide cyanique CAzOH .

Cette isomérisie se reproduit dans tous les dérivés, les sels et les éthers; aussi a-t-on donné à la carbimide, le nom d'acide isocyanique.

Les éthers de la carbimide, ou carbimides alcooliques, donnent par l'hydratation de l'anhydride carbonique (acide duquel dérive la carbimide) et une ammoniaque composée.

Les éthers cyaniques vrais donnent, par hydratation, de l'acide cyanique (qui se trimérise) et un alcool.

SULFOCARBIMIDE. CS.AzH . — On ne connaît pas la constitution de l'acide sulfocyanique qui aurait pour formule CAzSH ; par conséquent, l'existence de la sulfocarbimide est hypothétique.

Il en est de même des sels; on ignore s'ils appartiennent à la sulfocarbimide, ou à l'acide sulfocyanique.

On connaît, en revanche, des éthers de la sulfocarbimide qui sont isomériques avec les éthers sulfocyaniques. L'eau transforme les sulfocarbimides alcooliques en anhydride carbonique, hydrogène sulfuré, et ammoniaques composées. — Les éthers sulfocyaniques au contraire sont plus stables et sont décomposés par l'eau en acide cyanique et en alcools sulfurés ou mercaptans.

SUCCINIMIDE. $\text{C}^1\text{H}^2\text{AzO}^2 = \text{C}^1\text{H}^1\text{O}^2\text{AzH}$. — Découverte en 1834 par F. d'Arcet.

Elle s'obtient le plus commodément par la distillation brusque du succinate d'ammonium.

Elle cristallise en tables rhombiques transparentes renfermant H^2O qu'elles perdent à 100° . Elle s'effleurit à l'air.

B.

9

Elle est assez soluble dans l'eau, moins dans l'alcool et dans l'éther.

Elle fond à 126° , distille à 288° .

Les réactions générales des imides s'appliquent sans exception à la succinimide.

On a décrit une succinimide tétrachlorée $C_2Cl_4HAzO^2$ obtenue par l'action de l'ammoniaque sur le succinate d'éthyle perchloré. Ce corps est rendu plus fortement acide par la présence de quatre atomes de chlore dans sa molécule.

Les principaux composés de la succinimide qui ont été décrits, sont les suivants :

La *succinimide potassique*. $C_2H_3O^2AzK$. — Soluble dans l'eau. — Cristallisée elle est anhydre. — Précipitée, elle renferme $1/2 H^2O$. — Sa solution chauffée donne du succinamate de potassium $C_2H_3O^2AzK$.

La *succinimide sodique*. $C_2H_3O^2AzNa$. — Elle est très hygroscopique.

La *succinimide barytique*. $(C_2H_3O^2Az)^2Ba + 1/2 H^2O$. — Elle est soluble dans l'eau. Elle cristallise en longues aiguilles.

La *succinimide argentique*. $C_2H_3O^2AzAg + 1/2 H^2O$. — Très soluble dans l'eau bouillante et l'ammoniaque. — Cristallise en prismes pyramidés à 4 faces. — Avec l'iode elle donne de l'iodo-succinimide.

La *succinimide iodée*. $C_2H_3O^2AzI$. — Cristaux hémimorphes. — Très soluble. — Peu stable. — Se décompose à 100° .

La *succinimide mercurique* $(C_2H_3O^2Az)^2Hg$. — Longues aiguilles soyeuses très solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool. Forme un composé avec le cyanure de

mercure $(C^1H^1O^2Az)^2Hg.Hg(CAz)^2$, lamelles rhomboïdales.

Phénylsuccinimide ou succinanile. $C^{10}H^9AzO^2 == C^1H^1O^2.AzC^6H^5$.

Obtenue en chauffant graduellement un mélange d'acide succinique et d'aniline. — Longues aiguilles, ou prismes assez volumineux, incolores, fusibles à 156° et distillant sans décomposition à 360° . — Presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble à chaud et plus soluble dans l'alcool. — Donne avec l'ammoniaque à 100° de la monophénylsuccinamide et avec l'ammoniaque aqueuse ou l'eau de baryte bouillantes, de l'acide phénylsuccinamique. Donne des composés dérivés : le *nitro* et l'*amidophénylsuccinimide*.

Oxybenzoysuccinimide ou acide succinylbenzamique. $C^{11}H^9AzO^3 == C^1H^1O^2.AzC^6H^5.CO^2R$. — Fusible à 235° soluble dans l'eau.

Éthylsuccinimide. $C^1H^1O^2.C^2H^5Az$. — Fond à 26° et reste longtemps en surfusion. — Bout à 234° . — Cristallise en longs cristaux aciculaires.

Méthylsuccinimide. $C^1H^1O^2.CH^3Az$. — Fond à $65^\circ,5$. — Bout à 234° .

Paracrésyle-succinimide. $C^8H^7CH^3Az (C^2H^4O^2)''$. — Longues aiguilles incolores. — Fusibles à 150° . — Donne un dérivé mononitré.

Réactions diverses. — Le zinc à chaud donne avec la succinimide du pyrrol.

Les vapeurs d'hydrogène et de succinimide sur le platine chauffé à 135° en donnent aussi.

Des solutions aqueuses des acides sulfurique, azotique et chlorhydrique donnent avec le produit de combinaison de la succinimide avec l'éther cyanique de l'acide éthylsuccinique.

L'éther méthyl-isocyanique donne avec la succinimide l'éther méthyl-succino-cyanique.

FUMARIMIDE. $(C^2H^2O^2)AzH$. — Découverte en 1850 par Dessaignes.

Obtenue en chauffant de 160° à 200° le bimalate d'ammoniaque.

Poudre amorphe. — Couleur brique pâle. — Saveur terreuse. — Contient une molécule d'eau de cristallisation.

Corps très stable.

Soluble à chaud dans les acides concentrés, d'où l'eau la précipite sans altération.

Chauffée de 3 à 6 heures avec l'acide chlorhydrique ou nitrique, la fumarimide se transforme en acide aspartique.

Wolf a décrit une fumarimide isomérique insoluble.

DIGLYCOLIMIDE. $(C^2H^2O)^2O.AzH$. — Découverte par Heintz, en 1863.

Obtenue en chauffant au bain d'huile au-dessus de 250° du diglycolate d'ammonium. — On la purifie en la faisant cristalliser de sa solution dans l'alcool bouillant.

Belles aiguilles incolores, opaques.

Soluble dans 57 fois son poids d'eau à 14° , plus soluble à chaud, assez soluble dans l'alcool et l'éther.

Fusible à 142° .

Ne se combine pas avec l'acide chlorhydrique qui ne la décompose pas. — La potasse en solution concentrée et l'hydrate de baryte l'attaquent et provoquent un dégagement d'ammoniaque.

On connaît :

La diglycolimide argentique, qu'on obtient en additionnant d'ammoniaque, avec précaution, un mélange de solutions concentrées de diglycolimide et de nitrate d'argent. On a un précipité blanc cristallin qui a pour formule : $C^2H^4O^2.AzAg$.

CITRACONIMIDE, $C^5H^4O^2$. AzH . — Spécialement étudiée par Gottlieb en 1851.

On prépare la citraconimide, en chauffant jusqu'à 180° un mélange d'acide citraconique et d'ammoniaque en excès.

Masse huileuse, jaune, hygrométrique.

Insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'alcool.

On connaît comme dérivés substitués :

La phénylcitraconimide ou citraconanile $C^5H^4O^2Az$. C^6H^5 .

On l'obtient en concentrant à 100° une solution d'acide citraconique mélangée d'aniline.

Peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Se dissout dans l'acide sulfurique d'où l'eau la précipite.

Cristallise dans la solution d'eau bouillante, en aiguilles fusibles à 96°.

Sublimable au-dessus de 100° avec une odeur suffocante, douée d'un léger parfum de rose.

L'iodophénylcitraconimide $C^5H^4O^2$. AzC^6H^4I . — Obtenue en concentrant à 100° une solution d'acide citraconique mélangée d'iodaniline. Fond en se décomposant et en se sublimant partiellement.

La dinitrophénylcitraconimide $C^5H^4O^2$. $AzC^6H^3(AzO^2)^2$. — Se prépare en ajoutant par portion de la phénylcitraconi-

mide dans un mélange d'acides sulfurique et nitrique refroidi dans la glace.

Aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau; fusibles et décomposables par la chaleur avec une légère explosion.

PHTALIMIDE. $C^8H^5AzO^2 = C^8H^4O^2.AzH$.

Obtendue par la distillation sèche du phtalate acide d'ammonium. Elle se sublime en lamelles très légères et il se dégage de l'eau.

Incolore, insipide.

Presque insoluble dans l'eau froide; peu soluble dans l'eau bouillante où elle cristallise en longues aiguilles; assez soluble dans l'alcool et l'éther bouillants. Ce dernier l'abandonne par évaporation spontanée, sous forme de prismes à six pans dérivant d'un prisme rhomboïdal dont les angles sont de 113 degrés.

Elle est décomposée par une dissolution de potasse alcoolique bouillante, il se dégage de l'ammoniaque.

Dérivés connus :

Phtalimide potassique. $C^8H^4O^2AzK$. — Insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau.

Phtalimide sodique. $C^8H^4O^2AzNa$. — Soluble dans l'alcool et dans l'eau.

Phtalimide barytique. $(C^8H^4O^2Az)^2Ba + 4H^2O$. — Insoluble dans l'eau.

Phtalimide magnésique. $(C^8H^4O^2Az)^2Mg$. — Insoluble dans l'eau.

Phtalimide argentique. — En ajoutant de l'ammoniaque au mélange de solution alcoolique de phtalimide et d'azotate d'argent, on a un précipité blanc pulvérulent.

Phtalimide mercurique ($C^8H^4O^2Az$) 2Hg . — C'est un précipité pulvérulent.

Phénylphtalimide (*phtalanile*). $C^8H^4O^2.AzC^6H^5$.

On fait fondre un mélange d'acide phtalique et d'aniline; on pulvérise, on lave avec un peu d'alcool bouillant, et on distille.

Belles aiguilles, fusibles à 20° - 30° , se sublimant, avant de fondre.

Insoluble dans l'eau.

Chauffée avec de l'ammoniaque se transforme en phénylphtalamate d'ammonium.

Nitrophtalimide, obtenue par distillation sèche du nitrophtalate acide d'ammonium.

Éthylphtalimide. $C^8H^4O^2.AzC^2H^5$. — Cristaux prismatiques, fond à $78^{\circ},5$. — Bout à 276° - 278° . — Chauffée avec un excès de brome à 130° - 140° , donne la tribrométhylphtalimide.

Allylphtalimide. $C^8H^4O^2.AzC^3H^5$. — Tables fusibles à 70° - 71° .

NAPHTALIMIDE. $C^{12}H^6O^2.AzH$.

Pour obtenir ce corps, on fait bouillir l'acide naphthalique avec une solution concentrée d'ammoniaque qu'on renouvelle pendant l'ébullition.

Prismes déliés. — Fusible à 280° , se sublime à une température plus élevée. — Peu soluble dans l'alcool bouillant qui l'abandonne en longues aiguilles; très peu soluble dans la benzine. Elle est dissoute par la potasse étendue et chaude dont elle paraît se séparer sans altération.

On connaît la

Naphtalimide argentique. $C^{10}H^8Ag^2Az^2O^4$.

Obtenue en ajoutant de l'ammoniaque au mélange d'azotate d'argent avec la solution alcoolique de naphthalimide.

Précipité gélatineux devenant bientôt cristallin et jaunâtre.

CAMPHORIMIDE. $C^{10}H^{15}AzO^2 = C^{10}H^{14}O^2AzH$.

On la prépare soit en chauffant à 150° ou 160° du camphorate neutre d'ammonium, soit en distillant ce sel, soit encore en fondant ou en distillant de l'acide camphoramique.

Incolore, volatile à une très haute température. Une partie de sa vapeur se condense en une poudre blanche qui au microscope présente des feuilles de fougère, dont les folioles paraissent être terminées par des dodécaèdres rhomboïdaux.

Soluble dans l'alcool bouillant, elle cristallise par le refroidissement.

La solution alcoolique mise en ébullition avec la potasse, laisse dégager de l'ammoniaque.

Soluble dans l'acide sulfurique concentré, à l'aide d'une douce chaleur. L'addition de quelques gouttes d'eau à la solution détermine un dépôt cristallin.

Phénylcamphorimide ou camphoranile. $C^{10}H^{14}O^2Az(C^6H^5)$.

Pour la préparer, on chauffe un mélange d'aniline et d'acide camphorique anhydre. On reprend le résidu par l'ammoniaque étendue et chaude qui dissout l'acide camphoranilique produit en même temps, et laisse la phénylcamphorimide à l'état insoluble.

Insoluble dans l'eau froide, fort soluble dans l'alcool

ainsi que dans l'éther où elle cristallise facilement en belles aiguilles qui paraissent distiller et se sublimer sans altération.

Fond à 116° et donne par refroidissement une masse un peu cristalline.

N'est pas attaquée par les solutions alcalines, mais la potasse fondue en dégage de l'aniline. — Bouillie avec de l'ammoniaque concentrée additionnée d'un peu d'alcool, elle finit par s'attaquer et par se transformer en camphoranilate d'ammonium.

La solution aqueuse alcoolique de camphoranile additionnée d'ammoniaque, donne, par le nitrate d'argent, un précipité blanc cristallin, qui est probablement de la *phénylcamphorimide argentique*.

La *camphoréthylimide*. $C^{10}H^{11}O^2AzC^2H^5$.

Produite dans la distillation du camphorate acide d'éthylamine.

Fusible à 49°-50°. Distille à 275°-276°.

PYROTARTRIMIDE. $C^5H^7AzO^2 = C^5H^6O^2AzH$.

Préparée par la distillation du pyrotartrate acide d'ammonium.

Petites aiguilles, ou tables hexagonales du système rhombique.

Saveur fraîche, légèrement amère, et acide.

Fort soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides et les alcalis.

Fond à 66° et donne, par refroidissement, une matière cristalline à cassure feuilletée. — Se volatilise déjà au bain-marie, mais ne bout qu'à 280° en s'altérant partiellement.

B.

10

Bouillie avec la potasse elle dégage de l'ammoniaque.

Dérivés connus :

Pyrotartramide plombique. $4C^5H^7AzO^3 \cdot PbO$.

Peu stable, détruite par l'eau.

Phénylpyrotartramide. $C^5H^5O^3, AzC^6H^5$.

Obtenue par fusion d'un mélange d'aniline et d'acide pyrotartrique cristallisé.

Précipité pulvérulent, cristallin, composé d'aiguilles microscopiques.

Peu soluble dans l'eau même bouillante, soluble dans l'alcool et l'éther; très soluble dans les alcalis qui la décomposent à chaud.

Fond à 98° ; se volatilise sans décomposition, se sublime à 140° , bout vers 300° et se décompose alors en partie.

L'acide phénique la transforme en :

Nitrophénylpyrotartramide $(C^6H^5AzO^3)AzO^3$ — longues aiguilles groupées en sphère, fusibles à 155° .

PHORONIMIDE. $C^{11}H^{16}O^3.AzH$. — Étudiée en 1881, par Pinner.

On l'obtient en faisant digérer pendant 24 heures, avec de l'ammoniaque alcoolique, l'anhydride phoronique.

Peu soluble dans l'alcool. — Cristallisation en longues aiguilles. — Fusible à 205° .

2° Imides dérivées des acides polyatomiques et bibasiques.

MALIMIDE. $C^5H^5O^3AzH$. — (Inconnue). — On a décrit la *phénylmalimide* ou *malanile* $C^5H^5(C^6H^5)AzO^3$.

Par l'action de 3 molécules d'acide malique sur 4 molécules d'aniline on obtient de la diphényle malamide et de la phénylmalimide.

Fines aiguilles, paillettes nacrées ou petites tables rectangulaires.

Fusible à 170°, fournit un sublimé farineux ténu.

Soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'acide azotique la dissout et la décompose.

Bouillie avec l'ammoniaque, elle donne l'acide malanilique.

TARTRIMIDE. $C^6H^5O^4AzH$. — N'a pas été isolée; on ne connaît jusqu'ici qu'un dérivé phénylé :

La *phényltartrimide*. $C^{10}H^8AzO^4 = C^6H^5O^4AzC^4H^3$.

Se forme, indépendamment de la phényltartramide, dans la décomposition du tartrate acide d'aniline.

Soluble dans l'eau et l'alcool, moins soluble dans l'éther.

Les solutions bouillantes dans l'eau et l'alcool la laissent déposer en poudre blanche grenue ou en lamelles nacrées.

La phényltartrimide grenue devient cristalline à 200° en se sublimant un peu et sans se décomposer, à 230° elle fond en s'altérant.

3° *Imides dérivées des acides bibasiques amidés.*

GLUTIMIDE. $C^5H^8Az^2O^2 = C^5H^5(AzH^2)O^2AzH$.

Obtenue en chauffant de 185° à 190° et pendant 4 à 5 heures l'un ou l'autre glutamates d'ammonium.

Elle se produit encore, lorsque l'on chauffe l'éther monéthylique ou acide éthylglutamique avec l'ammoniaque alcoolique à 140°-150°. Lorsque l'on chauffe l'acide glutamique avec de l'urée, on obtient de la glutimide et il

ne se forme pas d'uréide analogue aux uréides de l'acide pyruvique et de l'asparagine décrites par M. Grimaux.

La glutimide se présente sous forme de belles aiguilles, longues souvent de plus de 15 millimètres; ce sont des prismes clinorhombiques.

Soluble dans 10 fois son poids d'eau et insoluble dans l'éther.

Comme composés de la glutimide, on connaît :

1° Le *chlorhydrate de glutimide*. $C^5H^8Az^2O^2, HCl$. — Obtenu en refroidissant la solution de glutimide dans l'acide chlorhydrique concentré et tiède. — Très soluble dans l'eau.

2° La *glutimide argentique*. $C^5H^7Az^2O^2, Ag$. — Cristaux grenus qu'on obtient en ajoutant une solution de nitrate d'argent ammoniacal à une solution alcoolique de glutimide.

4° Imides dérivées des acides polybasiques.

CITRIMIDE. — Inconnue, mais on connaît la *phénylcitrimide* ou *citrobianile*, $C^6H^5O^1(AzHC^6H^5)(AzC^6H^5)$.

On l'obtient en chauffant l'acide phénylcitramique avec l'aniline.

L'ammoniaque la transforme à l'ébullition en acide phénylcitramique qui fond vers 153° en dégageant de l'eau et en repassant à l'état de phénylcitrimide.

Ce corps dérive de l'acide phénylcitramique qui est un acide alcool-amidosubstitué.

2° DIVISION. — DIIMIDES.

CARBODIIMIDE. CAz^2H^2 . — Ce composé n'est pas connu; il serait isomérique avec la cyanamide $CAz.AzH^2$.

Il donne néanmoins des produits de substitution.

Citons :

La *carbodiimide éthylénique* $\text{CAz}^2(\text{C}^2\text{H}^5)^2$, corps connu sous le nom d'éthylallycyanamide, ou éthylsinnamine.

La *carbodiphénylimide* $\text{CAz}^2(\text{C}^6\text{H}^5)^2$, corps fusible à 168° - 170° , bouillant sans décomposition à 330° - 331° .

3^e DIVISION. — TRIIMIDES.

TRICARBIMIDE. $\text{C}^3\text{O}^3\text{Az}^3\text{H}^3$. — La constitution de ce corps, qu'on appelle acide cyanurique ou tricyanique, n'est pas encore établie. Ses propriétés franchement acides peuvent le faire considérer comme un acide trihydroxylé, auquel cas ce ne serait pas une imide. Quoi qu'il en soit, dans ce corps et dans les produits qui s'y rattachent, comme l'ammélide, $\text{C}^3\text{Az}^3\text{H}^3\text{O}^2$.AzH et l'ammeline $\text{C}^3\text{H}^3\text{Az}^3\text{O}$, existent des groupes *imidogènes*.

On a décrit dans ces derniers temps deux variétés d'acide cyanurique isomériques qui donnent des éthers également isomériques.

MELLIMIDE OU PARAMIDE. $\text{C}^6(\text{C}^2\text{O}^2\text{AzH})^3$. — Décrite par Wöhler en 1841.

On la prépare par la distillation sèche du mellate d'ammonium.

Poudre blanche, amorphe, jaunissant peu à peu à l'air.

Insoluble dans l'eau et l'alcool. Se dissout dans l'acide sulfurique d'où l'eau la précipite sans altération.

La chaleur est sans action jusqu'à 200° . Chauffée au

delà, la paramide se charbonne en donnant du cyanhydrate d'ammoniaque et d'autres produits.

Chauffée à 200° avec l'eau dans un tube scellé se transforme en mellate. — Les alcalis déterminent une réaction semblable, mais si l'action est moins complète on obtient de l'acide euchroïque.

L'acide chlorhydrique précipite la mellimide de sa solution ammoniacale ou potassique. La solution potassique abandonnée longtemps à elle-même laisse dégager de l'ammoniaque, et le composé est détruit.

On a obtenu la *paramide argentique*, $C^6(C^2O^2AzAg)^3$, en faisant dissoudre la paramide dans l'ammoniaque très étendue, et en y ajoutant de l'azotate d'argent; on obtient un précipité gélatineux qui, séché à 150°, est d'un jaune pur, et séché à 200°, paraît être la paramide argentique.

CONCLUSIONS

Nous avons à faire l'histoire des Imides, nous l'avons faite dans les chapitres qui précèdent; il nous reste maintenant à résumer et à conclure. Comme nous l'avons fait remarquer dans notre préface, cette histoire, c'est celle de la succinimide.

Si l'on examine les corps décrits dans les deux derniers chapitres, on est frappé du peu de ressemblance qu'ils ont entre eux. D'un autre côté, la majeure partie des chimistes actuels emploient le mot *imide* pour *imidogène*, et ils n'ont d'autre but, en agissant ainsi, que d'indiquer par le nom même du corps chimique, qu'il renferme le groupe AzH . Ces chimistes sont-ils aussi coupables que nous l'avons déclaré dans notre historique? On peut au moins les excuser. En effet, Laurent qui a créé le mot *imide* l'a d'abord appliqué à la *succinimide*. Si la succinimide avait été autre chose que ce qu'elle est, la nouvelle série ne s'en serait pas moins appelée *imide*, parce que Laurent ne voyait dans cette terminaison que le moyen d'exprimer la présence du radical *imide* $AzH = Im$.

M. Hofmann n'est-il pas entré le premier dans cette

voie, en désignant toutes les ammoniacques secondaires par le nom de *bases imidées*?

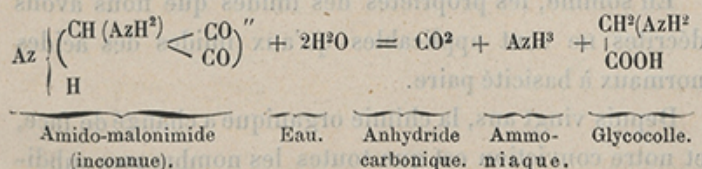
De fait, à l'origine, le mot *imide* employé seul ne voulait pas dire autre chose que AzH. Gerhardt, lorsqu'il publia son premier ouvrage de chimie, fit un usage très fréquent de ce radical; ainsi pour lui, toutes les *ammonides*, c'est-à-dire les composés qui dérivent de l'ammoniaque, étaient censées le renfermer une ou plusieurs fois. Gerhardt cependant n'emploie pas à cette époque le mot *imide*, et il se garde bien de ranger les corps en question dans la classe des *imides*. — Le sens de ce mot a donc varié depuis son origine jusqu'en 1856, époque à laquelle Gerhardt sanctionne sa signification. Pendant cette période, on voit le nom *imide* s'appliquer plus rarement au radical AzH et ne plus désigner bientôt que la série des corps comparables à la *succinimide*. Depuis cette époque, au contraire, une variation inverse se produit et le nom d'imide semble quitter la série des corps comparables à la *succinimide* pour revenir au radical AzH et à tous les composés qui le renferment.

La définition que nous avons adoptée des *imides*, paraît bien simple de prime abord. En effet on a pu facilement comparer et différencier la *succinimide*, des *acides cyanopropioniques*; la *carbimide*, de l'*acide cyanique*, etc. Mais si, au lieu de prendre des composés relativement peu compliqués, nous voulons fixer la constitution d'un corps très complexe remplissant des fonctions multiples fort différentes, des corps dérivés d'acides anormaux, quelle méthode suivrons-nous? Faudra-t-il ne considérer comme *imides* que les corps qui dérivent des acides polybasiques? Alors nous demanderons : Qu'est-ce qu'un

acide? Faudra-t-il prendre les définitions de M. Menschutkine et considérer comme *imides tous les dérivés amidés, se transformant en acides amidés par fixation d'eau, et en amides par fixation d'ammoniaque*? Les mêmes questions se poseront : comment reconnaître sûrement qu'un corps très complexe est un acide amidé ou une amide? Nous le voyons, le problème se complique, en même temps que la molécule.

Et, dans les phénomènes d'hydratations qui pourraient le mieux, jusqu'à un certain point, éclairer la question, des réactions secondaires peuvent donner naissance à des produits de dédoublement multiples. Alors, plus de différence entre les *imides* proprement dites et les *amides secondaires*. Nous avons dit au chapitre II que les *imides* hydratées ne donnaient jamais d'anhydride carbonique et d'ammoniaque. On peut cependant concevoir des imides à constitution telle, que ce phénomène puisse se produire.

Ainsi, sans chercher d'exemples trop compliqués, envisageons l'imide de l'acide bibasique amido-malonique : sous l'influence de l'eau, elle donnera :



Alors plus de différence avec les uréides qui donnent les mêmes produits par l'hydratation et qui cependant doivent être considérées comme des diamides secondaires.

En cherchant plus loin des exemples, on finirait par établir des liens de parenté entre la majeure partie des

composés imidogénés; c'est pour cela que nous avons parlé de tous ces corps au chapitre III.

Que résulte-t-il alors de la définition des imides donnée par Gerhardt, Menschutkine et les autres auteurs? C'est que ces corps sont des composés imidogénés, qui, lorsqu'ils sont simples, présentent des caractères qui permettent de les différencier des autres composés, tandis que, lorsqu'ils sont complexes, ces caractères différentiels s'éteignent et laissent l'incertitude sur tous les essais de classification.

Alors, dira-t-on, pourquoi avoir traité si longuement des imides et leur avoir donné des propriétés générales que nous ne retrouvons plus ici? A cela nous répondrons que nous n'avions pas le choix, que nous avons été obligé de prendre une définition du mot imide et de chercher des propriétés générales dans l'étude des corps désignés par ce nom, à l'époque où la classe a été nettement établie.

Nous avons même dû ouvrir des classes nouvelles pour des composés qu'on avait par la suite rangés parmi les imides, et qui, d'après la définition de Gerhardt, devaient en être séparés.

En somme, les propriétés des imides que nous avons décrites ne sont applicables qu'aux imides des acides normaux à basicité paire.

Depuis vingt ans, la chimie organique a changé de face, et notre conviction est que toutes les nombreuses subdivisions qu'on a établies doivent disparaître. En effet, le même corps peut, suivant la manière dont on l'envisage, figurer dans un grand nombre de classes différentes. Les mots, acide, base, alcool, etc., etc., n'ont plus aujourd'hui la signification qu'ils avaient par exemple à l'époque

ou les deux alcools connus étaient l'alcool ordinaire et l'esprit de bois. Il ne peut qu'en être de même des *imides*.

Le radical imide n'est pas unique. Parmi les composés imidés que l'on connaît, on rencontre surtout le radical $\text{Az}(\text{C}^6\text{H}^5)$, ou radical phénylimide. Toutes les ammoniacques composées peuvent donner des radicaux analogues. Mais, si quelques-uns veulent ranger avec les imides les composés renfermant ces radicaux, il est bien permis à d'autres de les envisager comme des ammoniacques tertiaires et par conséquent de les en séparer.

La chimie se complique tous les jours, il y aurait nécessité à condenser le plus possible, au lieu de diviser ainsi. La lecture des publications chimiques modernes est devenue d'une difficulté extrême. Nous croyons qu'il y a lieu de reviser la nomenclature des composés organiques.

Nous ne doutons pas que, d'ici peu, le besoin s'en fasse assez sentir pour que des savants autorisés prennent sur eux la tâche pénible de dresser une nouvelle classification.

ou les deux alcools connus étaient l'alcool ordinaire et
l'esprit de bois. Il ne faut pas en être de même des autres.
Les radicaux imides n'ont pas toujours l'air des radicaux
imides, quoiqu'ils ne soient pas toujours imides. Les radicaux
Ax C₁₁H₁₇ ont radicaux phénoliques. Toutes les amines
composées peuvent donner des radicaux imides. Les radicaux
et quelques autres radicaux imides les uns les autres
peuvent, cependant, ces radicaux, il est bien permis de
d'autre de les envisager comme des amines imides, les
lignes et par conséquent de les en séparer. Les radicaux
Les radicaux se combinent tous les jours, ils sont ordinairement
s'ils se combinent à plus possible, mais il est difficile de les séparer
l'acétone, les radicaux, les radicaux, les radicaux, les radicaux
d'autre d'une difficile existence. Tous les radicaux imides
ne se trouvent pas dans les radicaux imides ordinaires.
Nous ne devons pas nous laisser tromper par le nom de radicaux
assez facile pour que des radicaux autres puissent aussi
eux la tâche facile de trouver une nouvelle classe.
CHAPITRE II
Généralités sur les radicaux imides et les radicaux imides
Généralités sur les radicaux imides et les radicaux imides
1. Définition des radicaux imides
2. Définition des radicaux imides
3. Définition des radicaux imides
4. Définition des radicaux imides
5. Définition des radicaux imides
6. Définition des radicaux imides
7. Définition des radicaux imides
8. Définition des radicaux imides
9. Définition des radicaux imides
10. Définition des radicaux imides
11. Définition des radicaux imides
12. Définition des radicaux imides
13. Définition des radicaux imides
14. Définition des radicaux imides
15. Définition des radicaux imides
16. Définition des radicaux imides
17. Définition des radicaux imides
18. Définition des radicaux imides
19. Définition des radicaux imides
20. Définition des radicaux imides
21. Définition des radicaux imides
22. Définition des radicaux imides
23. Définition des radicaux imides
24. Définition des radicaux imides
25. Définition des radicaux imides
26. Définition des radicaux imides
27. Définition des radicaux imides
28. Définition des radicaux imides
29. Définition des radicaux imides
30. Définition des radicaux imides
31. Définition des radicaux imides
32. Définition des radicaux imides
33. Définition des radicaux imides
34. Définition des radicaux imides
35. Définition des radicaux imides
36. Définition des radicaux imides
37. Définition des radicaux imides
38. Définition des radicaux imides
39. Définition des radicaux imides
40. Définition des radicaux imides
41. Définition des radicaux imides
42. Définition des radicaux imides
43. Définition des radicaux imides
44. Définition des radicaux imides
45. Définition des radicaux imides
46. Définition des radicaux imides
47. Définition des radicaux imides
48. Définition des radicaux imides
49. Définition des radicaux imides
50. Définition des radicaux imides
51. Définition des radicaux imides
52. Définition des radicaux imides
53. Définition des radicaux imides
54. Définition des radicaux imides
55. Définition des radicaux imides
56. Définition des radicaux imides
57. Définition des radicaux imides
58. Définition des radicaux imides
59. Définition des radicaux imides
60. Définition des radicaux imides
61. Définition des radicaux imides
62. Définition des radicaux imides
63. Définition des radicaux imides
64. Définition des radicaux imides
65. Définition des radicaux imides
66. Définition des radicaux imides
67. Définition des radicaux imides
68. Définition des radicaux imides
69. Définition des radicaux imides
70. Définition des radicaux imides
71. Définition des radicaux imides
72. Définition des radicaux imides
73. Définition des radicaux imides
74. Définition des radicaux imides
75. Définition des radicaux imides
76. Définition des radicaux imides
77. Définition des radicaux imides
78. Définition des radicaux imides
79. Définition des radicaux imides
80. Définition des radicaux imides
81. Définition des radicaux imides
82. Définition des radicaux imides
83. Définition des radicaux imides
84. Définition des radicaux imides
85. Définition des radicaux imides
86. Définition des radicaux imides
87. Définition des radicaux imides
88. Définition des radicaux imides
89. Définition des radicaux imides
90. Définition des radicaux imides
91. Définition des radicaux imides
92. Définition des radicaux imides
93. Définition des radicaux imides
94. Définition des radicaux imides
95. Définition des radicaux imides
96. Définition des radicaux imides
97. Définition des radicaux imides
98. Définition des radicaux imides
99. Définition des radicaux imides
100. Définition des radicaux imides

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE	5
----------------------	---

CHAPITRE II

DÉFINITION ET PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES IMIDES	27
§ I. — Définition des Imides	27
§ II. — Propriétés générales des Imides	34
1° Préparation des Imides	34
2° Propriétés générales	37
3° Sels des Imides	40
4° Éthers des Imides	42

CHAPITRE III

COMPOSÉS IMIDOGÉNÉS	47
§ I. — Imines	48
§ II. — Alcolimides	49
§ III. — Uréides	54
§ IV. — Chlorures d'Imides et Amidines	57
§ V. — Composés imidogénés divers	59

CHAPITRE IV

	Pages.
CLASSIFICATION ET DESCRIPTION SOMMAIRE DES PRINCIPALES IMIDES . . .	63
1 ^{re} Division. — Monimides	64
2 ^e Division. — Diimides	76
3 ^e Division. — Triimides.	77
CONCLUSIONS	79

CHAPITRE II

Détermination et propriétés générales des imides	27
§ I. — Définition des imides	27
§ II. — Propriétés générales des imides	37
1 ^{re} Propriété des imides	37
2 ^e Propriété des imides	37
3 ^e Propriété des imides	40
4 ^e Propriété des imides	42

CHAPITRE III

Composés imidoxydés	47
§ I. — Imides	48
§ II. — Alcoylimides	48
§ III. — Imines	54
§ IV. — Chlorures d'imides et d'imides	57
§ V. — Celles qui sont	58

Paris. — Typ. G. Chamerot, 19, rue des Saints-Pères. — 147.