

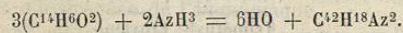
un même radical alcoolique; elles peuvent renfermer deux, trois et même quatre radicaux différents.

Ainsi, en versant de l'iodure d'éthyle dans une solution alcoolique de triméthylamine, on obtient l'*iodure de triméthyléthylammonium*, $Az(C^2H^3)(C^2H^5)I$. Ce composé cristallise facilement dans l'alcool en longs et magnifiques prismes incolores.

Si on faisait agir successivement sur l'ammoniaque les iodures de méthyle, d'éthyle, de butyle et d'amyle, on obtiendrait comme résultat final de l'*iodure de méthyl-éthyl-butyl-amyl-ammonium*, $Az(C^2H^3)(C^2H^5)(C^4H^9)(C^{10}H^{21})I$.

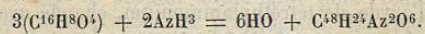
BASES OXYGÉNÉES ANALOGUES AUX ALCALOÏDES NATURELS

Lorsqu'on fait réagir l'ammoniaque sur certaines aldéhydes, telles que l'essence d'amandes amères, $C^{14}H^{16}O^2$, l'essence d'anis, $C^{16}H^{18}O^4$, ou le furfurol, $C^{10}H^{12}O^4$, composé qui prend naissance lorsqu'on distille du son avec de l'acide sulfurique étendu d'eau, on obtient des corps neutres, appelés *hydramides*, par les réactions suivantes :



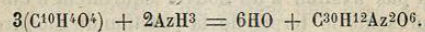
Hydru
de benzoïle.

Hydro-
benzamide.



Hydru
d'anisyle.

Anishydramide.



Furfurol.

Furfuramide.

Ces composés, chauffés pendant quelque temps à l'ébullition avec une dissolution de potasse, se transforment, sans changer de composition, en trois substances qui sont des bases cristallisables. Ce sont l'*amarine*, l'*anisidine* et la *furfurine*. Ces deux dernières ressemblent beaucoup aux alcaloïdes oxygénés naturels. Cette remarquable méthode est due à M. Fownes.

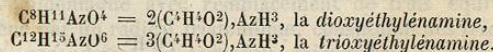
Plus récemment, M. Wurtz a indiqué un nouveau mode de production de bases oxygénées; cette méthode consiste à faire agir l'ammoniaque sur l'oxyde d'éthylène, $C^2H^4O^2$, composé dont nous avons parlé (page 224), et qui est par rapport au glycol ce qu'est l'éther ordinaire pour l'alcool vinique.

Il suffit de mettre les deux corps en présence pour que la combinaison s'effectue; celle-ci est même caractérisée par une éléva-

tion très-notable de la température. Bien différentes des bases dont nous nous sommes occupés précédemment, celles qui prennent naissance dans ces conditions ne peuvent pas être considérées comme des produits de substitution se rattachant au type ammoniacque; elles résultent simplement de l'union de l'ammoniaque avec des quantités variables d'oxyde d'éthylène, et présentent ainsi une grande analogie avec certaines bases dont nous avons parlé en chimie minérale et qui sont formées par la combinaison de différents oxydes métalliques avec l'ammoniaque.

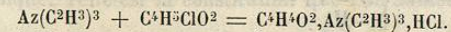
M. Wurtz, dans cette action de l'ammoniaque sur l'oxyde d'éthylène, a constaté la production de deux bases distinctes, qu'il est facile de séparer. Il suffit, lorsque les deux corps sont restés en contact pendant une demi-heure, d'évaporer le produit au bain-marie, afin de chasser l'excès d'ammoniaque, de le saturer par l'acide chlorhydrique, puis de le laisser cristalliser. Les cristaux qui se forment ont pour composition $C^{12}H^{15}AzO^6, HCl$; l'eau mère de ces cristaux est constituée par un autre chlorhydrate ayant pour formule $C^8H^{11}AzO^4, HCl$.

On a donc, dans la réaction précédente, donné naissance aux deux bases suivantes :



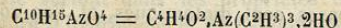
Névrine. — La névrine est une substance basique d'une grande importance physiologique, car elle a été trouvée dans la bile, dans le jaune d'œuf et dans la matière nerveuse. Sa formule est $C^{10}H^{15}AzO^4$.

M. Wurtz, en reproduisant artificiellement la névrine, a établi la véritable constitution de ce composé et a montré qu'il venait se placer à côté des alcalis dont nous venons de parler en dernier lieu. Lorsqu'on fait réagir sur la triméthylamine le glycol mono-chlorhydrique, $C^2H^5ClO^2$, on obtient par la combinaison des deux corps un produit, $C^4H^5O^2, Az(C^2H^3)^3, HCl$, auquel on a donné le nom de *chlorure de triméthyloxyéthylénammonium*.



Triméthyl-
amine. Glycol mono-
chlorhydrique. Chlorure de triméthyl-
oxyéthylénammonium.

Ce chlorure, traité par l'oxyde d'argent hydraté, donne la *névrine*, qui par suite n'est autre chose que l'*hydrate de triméthyl-oxéthylénammonium*. En effet :



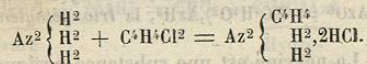
Bases polyatomiques.

M. Cloëz avait montré que l'on pouvait encore donner naissance à des substances basiques en chauffant en vases clos une solution alcoolique d'ammoniaque avec du glycol dichlorhydrique (liqueur des Hollandais).

M. Hofmann, en reprenant l'étude de ces bases, constata qu'elles se comportent comme deux équivalents d'ammoniaque, qu'elles s'unissent à deux équivalents de divers acides pour former des sels bien cristallisés, et, comme l'ensemble de leurs réactions ne permet pas de dédoubler leurs formules, il pensa qu'elles devaient être considérées comme des *bases diatomiques* ou *diamines*.

Ces bases résulteraient alors de la condensation de deux molécules d'ammoniaque avec remplacement de deux molécules d'hydrogène par un radical diatomique, comme l'éthylène, par exemple.

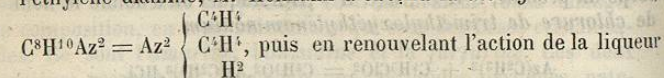
Ainsi, lorsqu'on fait agir sur 2 équivalents d'ammoniaque 1 équivalent de liqueur des Hollandais, il se produirait la réaction suivante :



Ammoniaque. Bichlorure d'éthylène. Chlorhydrate d'éthylène diamine.

Ce chlorhydrate, distillé avec de la potasse, donne l'éthylène diamine, $\text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^2 = \text{Az}^2 \begin{Bmatrix} \text{C}^2\text{H}^4 \\ \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \end{Bmatrix}$

En faisant réagir de nouveau le bichlorure d'éthylène sur l'éthylène diamine, M. Hofmann a obtenu la *diéthylène diamine*,



des Hollandais, la *triéthylène diamine*, $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^2 = \text{Az}^2 \begin{Bmatrix} \text{C}^6\text{H}^{12} \\ \text{C}^4\text{H}^8 \\ \text{C}^2\text{H}^4 \end{Bmatrix}$

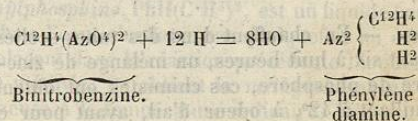
Dès lors, on peut prévoir l'existence de toute une série de diamines primaires, secondaires et tertiaires, dans lesquelles H^2 , dans la double molécule d'ammoniaque, aura été remplacé une, deux ou trois fois par un radical diatomique, homologue de C^2H^4 .

Toutes ces bases sont diatomiques, et l'on voit ainsi que, de même qu'aux glycols se rattachent des acides bibasiques, tels

que l'acide oxalique, on peut en faire dériver de même des bases diatomiques.

La méthode précédente n'est pas la seule qui permet d'obtenir les diamines; M. Hofmann en a indiqué une autre fort commode pour préparer les diamines correspondant à la série aromatique. Elle consiste à traiter par des agents réducteurs les dérivés binitrés des carbures de cette série.

C'est ainsi qu'en soumettant la binitrobenzine à l'action du mélange de fer et d'acide acétique, qui nous a servi à préparer l'aniline à l'aide de la nitrobenzine, on obtient une base diatomique, à laquelle on a donné le nom de *phénylène diamine* :



On connaît aujourd'hui des bases triatomiques qui peuvent être envisagées comme résultant de la condensation de trois molécules d'ammoniaque avec remplacement de trois équivalents d'hydrogène par un radical triatomique, constituant des *triamines* primaires, secondaires ou tertiaires suivant que la substitution porte seulement sur trois, ou sur six, ou sur les neuf équivalents d'hydrogène. Leurs formules générales seront donc :



R^3 représentant un radical triatomique quelconque. Observons cependant que dans ces bases six équivalents d'hydrogène de la triple molécule d'ammoniaque peuvent être remplacés par un radical hexatomique. Telle est la constitution que l'on admet pour la rosaniline, $\text{C}^6\text{H}^{18}\text{Az}^3$ pouvant s'écrire $\text{Az}^3 \begin{Bmatrix} \text{C}^6\text{H}^{18} \\ \text{C}^4\text{H}^8 \\ \text{C}^2\text{H}^4 \end{Bmatrix}$

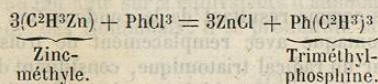
Bases phosphorées et arséniques.

L'analogie qui existe entre l'azote, le phosphore et l'arsenic, et qui se manifeste surtout dans les propriétés comparées des phosphure, arséniure d'hydrogène et de l'ammoniaque, a conduit à essayer de substituer le phosphore et l'arsenic à l'azote, pour

obtenir des composés basiques plus ou moins semblables aux ammoniacques composées.

M. Paul Thénard, en 1846, faisant réagir le chlorure de méthyle sur le phosphure de calcium au rouge, constata la production de composés doués de propriétés alcalines. Ce mode de préparation est très-délicat et ne donne qu'une faible quantité de produit. En 1855, MM. Cahours et Hofmann indiquèrent une méthode qui permet d'obtenir facilement plusieurs bases dérivées des hydrogènes phosphoré et arsénié. Elle consiste à faire réagir soit le zinc-méthyle, soit le zinc-éthyle sur les chlorures de phosphore et d'arsenic.

Phosphines. — En chauffant dans des tubes scellés entre 140 et 150° pendant six à huit heures, un mélange de zinc-méthyle et de trichlorure de phosphore, ces chimistes ont obtenu une base incolore, bouillant à 42°, à odeur d'ail, ayant pour composition $C^2H^3Ph = Ph(C^2H^3)^3$, et qui a reçu le nom de *triméthylphosphine* :



Cette base fume à l'air et s'y enflamme quelquefois; par son oxydation lente, elle se transforme en *oxyde de triméthylphosphine*.

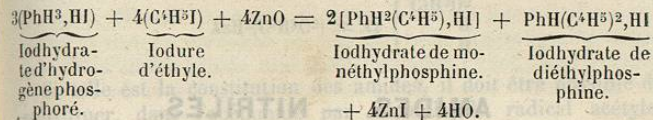
MM. Cahours et Hofmann ont préparé de même la *triéthylphosphine*, $Ph(C^2H^5)^3$, en remplaçant dans le mélange précédent le zinc-méthyle par le zinc-éthyle. C'est un liquide incolore, bouillant à 128°, et formant avec les différents acides des composés cristallisables et bien définis.

En traitant la triéthylphosphine par de l'iodure d'éthyle, les deux corps se combinent et le composé qui prend naissance présente une composition tout à fait comparable à celle de l'iodure de tétréthylammonium, qui résulte de l'action de l'iodure d'éthyle sur la triéthylamine; sa formule est en effet $Ph(C^2H^5)^4I$. Ce corps, désigné par MM. Cahours et Hofmann sous le nom d'*iodure de tétraphosphéthylum*, traité par de l'oxyde d'argent, donne une base, l'*hydrate d'oxyde de tétraphosphéthylum*, $Ph(C^2H^5)^4O, HO$, rappelant par ses propriétés l'hydrate de potasse.

Plus récemment, M. Hofmann a obtenu les phosphines primaires et secondaires en faisant réagir sur l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré les différents éthers iodhydriques en présence de l'oxyde de zinc.

Ainsi en chauffant à 150° pendant six heures dans des tubes scellés un mélange de 4 parties d'iodhydrate d'hydrogène phos-

phoré (iodure de phosphonium), de 4 parties d'iodure d'éthyle et de 1 partie d'oxyde de zinc, on a la réaction :

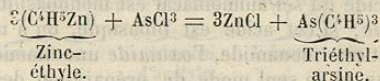


La *monéthylphosphine*, $PhH^2(C^2H^5)$, est un liquide incolore, bouillant à 25°, insoluble dans l'eau, d'une odeur très-désagréable, fumant à l'air et s'enflammant au contact du chlore, du brome et de l'acide azotique concentré.

La *diéthylphosphine*, $PhH(C^2H^5)^2$, est un liquide bouillant à 85°, insoluble dans l'eau, s'enflammant quelquefois au contact de l'air.

En remplaçant dans la réaction précédente l'iodure d'éthyle par l'iodure de méthyle, on obtient la *méthylphosphine*, $PhH^2(C^2H^3)$, qui est gazeuse à la température ordinaire, très-peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et l'éther, d'une odeur repoussante, fumant à l'air, et la *diméthylphosphine*, $PhH(C^2H^3)^2$, liquide bouillant à 25°, s'enflammant à l'air.

Arsines. — MM. Cahours et Hofmann ont préparé la *triéthylarsine*, $As(C^2H^5)^3$, en chauffant le zinc-éthyle avec du chlorure d'arsenic :



C'est un liquide incolore, bouillant à 180°.