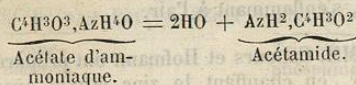


## AMIDES. — NITRILES.

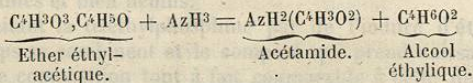
Les amides sont des composés azotés qui peuvent être considérés comme formés par l'union de l'ammoniaque et des acides avec élimination des éléments de l'eau. Ils diffèrent donc des sels ammoniacaux par une certaine quantité d'eau enlevée.

C'est en 1830 que M. Dumas découvrit la première amide, l'*oxamide*, en soumettant à la distillation l'oxalate d'ammoniaque. Les sels ammoniacaux formés par les autres acides organiques donnent dans les mêmes conditions des amides analogues. Ainsi :

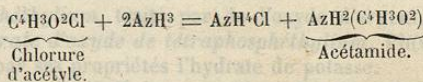


Lorsque l'acide du sel ammoniacal est monobasique, on obtient une *monamide*; si cet acide est bibasique, on a une *diamide*: l'*acétamide* est une monamide, l'*oxamide* une diamide.

Ce n'est pas là le seul mode de préparation des amides. En effet, ces mêmes amides prennent encore naissance par l'action de l'ammoniaque sur les éthers composés :

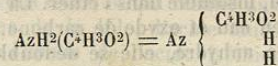


ainsi que par l'action du gaz ammoniac sec sur les chlorures de radicaux d'acides :

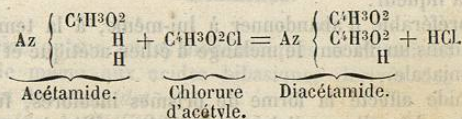


Ce dernier mode de préparation établit un rapprochement très-remarquable entre les amides et les bases volatiles dont nous sommes occupés précédemment. Comme ces dernières, les amides peuvent être rattachées à l'ammoniaque, dans laquelle un

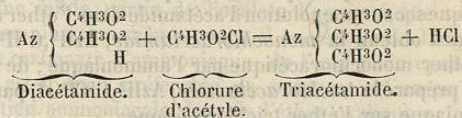
équivalent d'hydrogène serait remplacé par un radical d'acide. En effet :



Si telle est la constitution des amides, il doit être possible de substituer, dans l'acétamide par exemple, le radical acétyle,  $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$ , aux deux autres molécules d'hydrogène; c'est précisément le résultat auquel est parvenu Gerhardt. En faisant réagir sur l'acétamide le chlorure d'acétyle, il a obtenu une *amide secondaire*, la *diacétamide* dont on peut exprimer ainsi la formation :



Cette amide secondaire, traitée à son tour par le chlorure d'acétyle, produit une *amide tertiaire*, la *triacétamide*, dans laquelle les trois molécules d'hydrogène sont remplacées par trois molécules du radical acétyle :



La réaction est générale.

Les amides peuvent, dans certaines circonstances, fixer les éléments de l'eau et se transformer en sels ammoniacaux correspondants. Toutefois cette absorption de l'eau exige toujours un temps assez long, ce qui tend à rapprocher cette transformation de la décomposition des éthers par l'eau.

Nous examinerons très-rapidement quelques-uns de ces composés.

## Monamides.

La *formiamide*,  $\text{AzH}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)$ , a été obtenue par M. Hofmann en chauffant pendant deux ou trois jours à 100° en tubes scellés de l'éther formique saturé de gaz ammoniac, et distillant ensuite le produit de la réaction. La formiamide passe entre 190 et 192°.

M. Lorin l'a préparée plus simplement en distillant du formiate d'ammoniaque bien desséché.

C'est un liquide incolore, bouillant à 190°, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. La chaleur la décompose partiellement en eau et oxyde de carbone. Chauffée avec de l'acide phosphorique anhydre, elle se dédouble en eau et acide cyanhydrique. Sous l'influence des acides et des alcalis hydratés, elle absorbe de l'eau et donne de l'acide formique et de l'ammoniaque.

L'acétamide,  $AzH^2(C^2H^3O^2)$ , a été préparée en 1847 par MM. Dumas, Malaguti et Leblanc en chauffant à 100° en tubes scellés l'éther acétique avec une solution saturée d'ammoniaque; il se forme de l'alcool et de l'acétamide qui cristallise par évaporation de la liqueur.

Il est préférable d'abandonner à lui-même, à la température ordinaire, dans un flacon, le mélange d'éther acétique et de solution ammoniacale.

L'acétamide affecte la forme de prismes incolores, fusibles à 78°, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle bout à 221°. Chauffée à 100° avec une base, comme l'hydrate de potasse, elle régénère de l'acide acétique et de l'ammoniaque.

L'acétamide paraît former avec les acides des combinaisons définies. M. Strecker a signalé un chlorhydrate d'acétamide,  $HCl, 2(AzH^2, C^2H^3O^2)$ , qui se produit lorsqu'on fait agir le gaz acide chlorhydrique sec sur une solution d'acétamide dans l'éther anhydre.

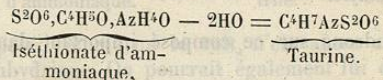
M. Wilm a obtenu la *monochloracétamide*,  $AzH^2, C^2H^2ClO^2$ , en traitant l'éther monochloracétique par l'ammoniaque; de son côté, M. Cloëz a préparé la *trichloracétamide*,  $AzH^2, C^2Cl^3O^2$ , par l'action de l'ammoniaque sur l'éther trichloracétique.

On peut, dans l'acétamide, remplacer l'un des équivalents d'hydrogène par un radical alcoolique; il suffit pour cela de substituer à l'ammoniaque dans la préparation de ce composé l'une des ammoniaques composées que nous avons étudiées précédemment. Ainsi, en faisant réagir sur l'éther acétique une solution d'éthylamine, on obtient l'*éthylacétamide*,  $AzH(C^2H^5)(C^2H^3O^2)$ . C'est un liquide huileux, bouillant à 205°.

La *butyramide*,  $AzH^2(C^4H^7O^2)$ , la *valéramide*  $AzH^2(C^5H^9O^2)$  sont des composés cristallisables, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther qui s'obtiennent par l'action prolongée de l'ammoniaque dissoute dans l'alcool sur les éthers butyrique et valérique.

La *benzamide*,  $AzH^2(C^7H^5O^2)$ , peut également se préparer par l'action prolongée de l'ammoniaque sur l'éther benzoïque. C'est un composé cristallisant en prismes orthorhombiques, fusible à 115°, peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther, se dédoublant à l'ébullition sous l'influence des acides et des alcalis hydratés en ammoniaque et acide benzoïque.

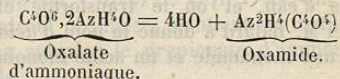
La *taurine*,  $C^4H^7AzS^2O^6$ , substance cristallisable qui existe dans le tissu du foie et des reins, et qui résulte aussi du dédoublement de l'un des acides de la bile, l'acide taurocholique, peut être considérée comme l'amide de l'acide iséthionique (voy. p. 120). En effet, si l'on chauffe vers 210° l'iséthionate d'ammoniaque, ce sel perd de l'eau et se transforme en taurine :



## Diamides.

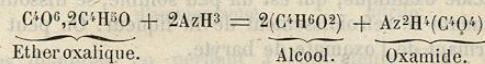
De même qu'aux acides monobasiques se rattachent des *monamides*, de même aux acides bibasiques dérivés des glycols se rattachent des *diamides*.

L'*oxamide*,  $Az^2H^4(C^2O^4)$ , a été obtenue par M. Dumas en chauffant l'oxalate neutre d'ammoniaque.



Mais une faible partie de l'oxalate d'ammoniaque seulement se décompose ainsi; en même temps il se dégage de l'oxyde de carbone, du carbonate d'ammoniaque, de l'eau et du cyanogène.

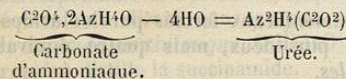
Aussi est-il bien préférable de préparer ce corps en versant une solution ammoniacale dans de l'éther oxalique :



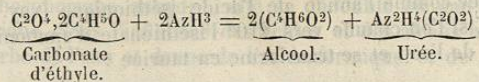
L'oxamide est une poudre blanche, cristalline, insoluble dans l'eau froide, l'alcool et l'éther, un peu soluble dans l'eau bouillante. Les acides et les alcalis concentrés la décomposent à l'ébullition, avec régénération d'acide oxalique et d'ammoniaque.

La *succinamide*,  $Az^2H^4(C^4H^4O^4)$ , se prépare de même en agitant l'éther succinique avec une solution d'ammoniaque. C'est un corps cristallin, soluble dans 220 parties d'eau froide et dans 9 parties d'eau bouillante.

L'*urée*,  $Az^2H^4(C^2O^2)$ , substance cristallisable qui existe dans l'urine de l'homme et des mammifères carnivores, peut être considérée comme la diamide de l'acide carbonique. En effet :



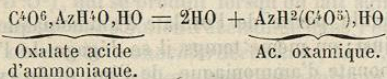
Aussi peut-on lui donner naissance en appliquant la méthode générale, c'est-à-dire en faisant agir l'ammoniaque sur l'éther éthyl-carbonique :



Nous reviendrons sur ce composé important dans le chapitre suivant.

#### Amides acides.

Nous venons de voir que lorsqu'on soumettait à l'action de la chaleur l'oxalate neutre d'ammoniaque, on obtenait une diamide, l'oxamide. Si dans cette expérience, on remplace l'oxalate neutre par l'oxalate acide d'ammoniaque, en chauffant ce sel vers 220° pendant deux ou trois heures au bain d'huile, on lui fait perdre deux équivalents d'eau, et on le transforme en un composé,  $C^2H^3AzO^6$ , auquel M. Balard a donné le nom d'*acide oxamique*, et qui est à la fois une monamide et un acide monobasique :



La masse jaunâtre que l'on obtient ainsi est reprise par l'eau tiède; l'acide oxamique, qui est un peu soluble, se dissout et cristallise pendant le refroidissement de la liqueur. On peut le purifier en formant de l'oxamate de baryte.

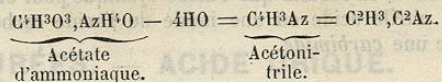
L'acide oxamique maintenu longtemps avec de l'eau à 100°, en fixe deux équivalents et régénère le sel ammoniacal primitif.

Les amides acides forment des éthers avec les alcools, éthers qui ont reçu le nom d'*améthanes*. Ainsi l'acide oxamique donne avec l'alcool ordinaire l'*oxaméthane*,  $AzH^2(C^2O^6), C^2H^5O$ . Cet éther peut être obtenu facilement en traitant par le gaz ammoniac sec l'éther oxalique dissous dans l'alcool : la liqueur évaporée abandonne l'éther oxamique sous forme de belles lamelles cristallisées (M. Dumas).

#### Nitriles.

Si aux sels ammoniacaux formés par les acides monobasiques, on enlève, non plus deux, mais quatre équivalents d'eau, on obtient les *nitriles*.

L'*acétonitrile*,  $C^2H^3Az$ , a été préparé par MM. Dumas, Malaguti et Leblanc en distillant l'acétate d'ammoniaque avec de l'acide phosphorique anhydre :

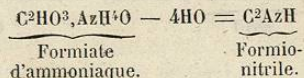


Ce composé, comme on le voit, n'est autre chose que l'éther méthylcyanhydrique. On pourrait également lui donner naissance en chauffant l'acétamide avec de l'acide phosphorique anhydre.

Cette réaction, que l'on peut reproduire avec les différents homologues de l'acide acétique, est importante, car elle donne le moyen de passer d'un alcool à l'éther cyanhydrique de l'alcool inférieur. Nous avons vu (page 128) que la réaction inverse est aussi facile à réaliser; il suffit en effet de faire bouillir l'acétonitrile avec une solution de potasse caustique pour donner naissance à de l'acétate de potasse et à un dégagement d'ammoniaque.

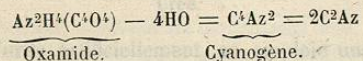
Le *propionitrile*,  $C^3H^5Az = C^3H^5, C^2Az$ , qui est l'éther cyanhydrique de l'alcool ordinaire, s'obtient en distillant avec de l'acide phosphorique anhydre le propionate d'ammoniaque ou mieux la propionamide.

Le *formionitrile*,  $C^2HAz$ , qui se produit toujours dans la distillation du formiate d'ammoniaque, n'est autre chose que l'acide cyanhydrique. En effet :



Les diamides, en perdant 4 équivalents d'eau, donnent des *dinitriles*.

Ainsi l'oxamide, chauffée avec de l'acide phosphorique anhydre, fournit un dinitrile qui est identique avec le cyanogène :



Lorsqu'on enlève deux équivalents d'eau aux amides acides, on obtient des nitriles acides, qui ont aussi reçu le nom d'*imides*.

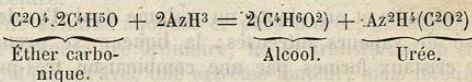
Ainsi, le succinate acide d'ammoniaque,  $C^8H^4O^6, AzH^4O, HO$ , en perdant deux équivalents d'eau, donne l'*acide succinamique*,  $C^8H^7AzO^6$ , correspondant à l'acide oxamique; enlève-t-on deux nouveaux équivalents d'eau, nous aurons un nitrile acide, la *succinimide*, ou *acide succinimique*,  $C^8H^5AzO^4$ . Ce dernier produit se forme lorsqu'on distille la succinamide.

Remarquons que l'acide cyanique,  $C^2AzO.HO$  ne diffère du bicarbonate d'ammoniaque,  $C^2O^2.AzH^4O.HO$ , que par quatre équivalents d'eau. Il en résulte que l'acide cyanique peut être regardé comme un nitrile acide ou une imide de l'acide carbonique; ce serait donc une *carbimide*.

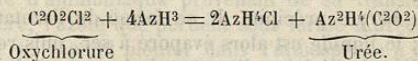
## URÉES. — ACIDE URIQUE.

Urée,  $C^2H^4Az^2O^2$ .

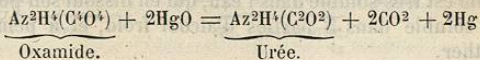
L'urée, ainsi que nous l'avons dit précédemment (page 333), peut être considérée comme l'amide de l'acide carbonique. Elle prend naissance dans l'action de l'ammoniaque sur l'éther éthylo-carbonique :



ainsi que par la réaction de l'ammoniaque sur l'oxychlorure de carbone,  $C^2O^2Cl^2$ , composé qui se forme lorsqu'on expose aux rayons solaires un mélange à volumes égaux de chlore et d'oxyde de carbone :



L'urée se produit encore par oxydation de l'oxamide. M. Williamson indique, pour produire cette oxydation, de chauffer l'oxamide sèche avec de l'oxyde de mercure :



Pour préparer l'urée artificiellement, on emploie une méthode donnée par Wöhler, qui consiste à faire réagir le sulfate d'ammoniaque sur le cyanate de potasse. On prépare d'abord le cyanate de potasse en chauffant sur une pelle un mélange de 200 grammes de ferrocyanure de potassium et de 400 grammes de bioxyde de manganèse, bien secs et pulvérisés; on allume avec un charbon ce mélange qui brûle peu à peu comme de l'amadou. Après refroidissement, on traite le résidu par une petite quantité d'eau froide qui dissout le cyanate de potasse. On ajoute alors du sulfate d'ammoniaque en poudre fine, en quantité équivalente au