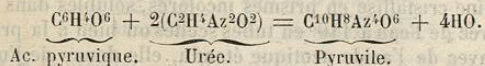


En résumé, tous les dérivés de l'acide urique que nous venons de signaler peuvent être partagés en deux groupes : les uns seraient les uréides d'acides renfermant six équivalents de carbone, comme l'acide mésoxalique, l'acide malonique, l'acide tartronique, etc.; ce groupe comprend : l'alloxane, l'acide alloxanique, l'alloxantine, l'acide dialurique et l'acide barbiturique. Le second groupe serait constitué par les uréides d'acides ne contenant que quatre équivalents de carbone, tels que les acides oxalique, glycolique, etc. De ce groupe font partie l'acide parabanique, l'acide oxalurique, l'allantoïne, l'acide allanturique, l'hydantoïne et l'acide hydantoïque.

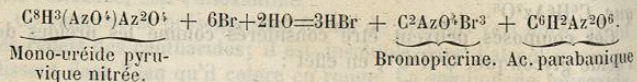
M. Grimaux est parvenu tout récemment à réaliser la synthèse de l'allantoïne.

En chauffant, pendant une heure ou deux à 100°, 2 parties d'urée avec une partie d'acide pyruvique, ce chimiste avait obtenu un composé cristallisant facilement, $C^10H^8Az^4O^6$, auquel il donna le nom de *diuréide pyruvique* ou de *pyruvile* :



La formule de pyruvile en fait, comme on le voit, un homologue de l'allantoïne. M. Grimaux pensa dès lors qu'en remplaçant, dans l'expérience précédente, l'acide pyruvique par son homologue, l'acide glyoxylique, $C^2H^2O^3$, on devait obtenir, par une réaction toute semblable, l'allantoïne ou au moins un isomère. Cette prévision s'est complètement vérifiée; le composé que l'on obtient ainsi se confond par toutes ses propriétés avec l'allantoïne.

Ajoutons qu'en traitant le pyruvile à une douce chaleur par l'acide azotique ordinaire, on le dédouble en urée et en dérivé nitré d'une mono-uréide pyruvique, $C^8H^4Az^2O^4$. Cette mono-uréide pyruvique nitrée, chauffée avec de l'eau et du brome, donne à la distillation une huile lourde, douée d'une odeur piquante, qui est de la promopierine, et il reste dans la cornue une solution aqueuse d'acide bromhydrique et d'un corps cristallisable dont M. Grimaux a reconnu l'identité avec l'acide parabanique :

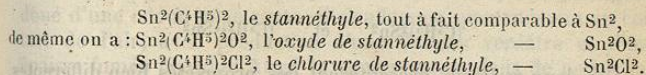


RADICAUX ORGANIQUES.

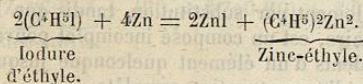
Les radicaux organiques sont des corps composés qui, dans les différentes réactions auxquelles on les soumet, jouent exactement le rôle d'un corps simple. Toutefois la nature complexe de ces radicaux peut être facilement mise en évidence, lorsqu'on les soumet à des influences capables de désunir leurs éléments, telles que la chaleur rouge, les oxydants très-énergiques, etc.

Le premier composé connu, présentant ces caractères, a été le cyanogène, dont on doit la découverte à Gay-Lussac.

Les radicaux organiques, obtenus postérieurement, résultent de l'association d'un radical alcoolique avec un métal ou un métalloïde. Ceux dans la constitution desquels entre un métal ont reçu le nom de *radicaux organo-métalliques*; en général, ils se comportent dans les réactions absolument comme le feraient les métaux simples correspondants. Ainsi on connaît un radical organo-métallique :



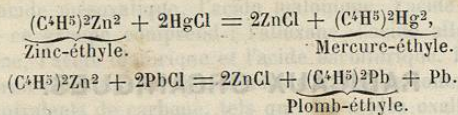
C'est à M. Franckland que l'on doit un procédé général de préparation de ces radicaux organiques. Il consiste à chauffer dans des tubes scellés à 150° pendant 15 heures, un mélange d'éther éthyl-iodhydrique et de zinc en poudre; il se forme de l'iodure de zinc et un liquide très-mobile, que l'on désigne sous le nom de *zinc éthyle* :



Il se produit en même temps dans cette réaction plusieurs carbures d'hydrogène gazeux, C^2H^2 , C^2H^4 et C^2H^6 .

Lorsqu'on s'est procuré le zinc-éthyle, on peut obtenir plusieurs autres radicaux organo-métalliques par l'action de ce zinc-éthyle sur les chlorures métalliques correspondants. Par exemple, avec

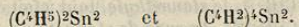
le bichlorure de mercure, le zinc-éthyle donne le *mercure-éthyle*; avec le chlorure de plomb, le *plomb-éthyle* :



Le sodium déplace de même le zinc dans le zinc-éthyle et produit du *sodium-éthyle* qui reste combiné avec une portion du zinc-éthyle.

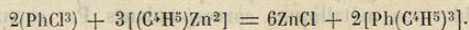
Les métaux très-altérables, comme le potassium, le sodium, le zinc, etc., donnent naissance à des radicaux organo-métalliques qui sont inflammables à l'air et qui décomposent l'eau avec violence, à la manière des métaux alcalins. Les métaux moins oxydables, tels que le plomb, l'étain, le mercure, etc., fournissent des radicaux beaucoup plus stables, susceptibles de s'unir à l'oxygène, au chlore, etc., pour former de véritables oxydes ou chlorures; ces oxydes se combinent aux acides en produisant des composés salins.

Un métal peut former avec un même radical alcoolique plusieurs composés et par suite donner naissance à plusieurs radicaux métalliques. Ainsi, de même que l'étain, en se combinant avec le chlore, engendre tantôt SnCl, tantôt SnCl², ce même métal pourra fournir les deux radicaux métalliques correspondants :



Ces deux radicaux présenteront des propriétés bien différentes, faciles à prévoir si l'on se reporte à celles des chlorures correspondants. En effet, de ces deux chlorures, le second seul est saturé; le premier est un composé incomplet, qui peut s'assimiler encore deux équivalents de chlore, de brome, en général deux équivalents d'un élément quelconque ou d'un groupement qui en joue le rôle. De même, le second radical stannique indiqué plus haut est un corps saturé, qui ne peut plus être modifié par addition, mais seulement par substitution, tandis que le premier radical, au contraire, est un composé incomplet pouvant s'unir à un ou deux équivalents d'un élément quelconque jusqu'à ce qu'il ait atteint le terme d'une saturation complète.

Les chlorures de phosphore et d'arsenic, en réagissant sur le zinc-éthyle, donnent du chlorure de zinc et des produits qui diffèrent des hydrogènes phosphoré et arsenié par la substitution de trois équivalents d'éthyle à trois équivalents d'hydrogène :



Ces produits dont nous avons déjà signalé la production en parlant des ammoniaques composées (voy. pag. 328), peuvent jouer à la fois le rôle d'alcali susceptible de s'unir avec les acides, comme dans le *chlorhydrate de triéthylphosphine*, HCl, Ph(C²H⁵)³, et le rôle de radical métallique, susceptible de se combiner avec l'oxygène, le chlore, etc., comme par exemple, dans l'*oxyde de triéthylphosphine*, Ph(C²H⁵)³O².

Nous allons examiner brièvement quelques-uns de ces radicaux.

Zinc-éthyle, Zn²(C²H⁵)². — **Zinc-méthyle**, Zn²(C²H³)².

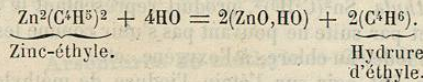
Nous avons vu précédemment que le zinc-éthyle se prépare en chauffant en vase clos, vers 130°, un mélange de zinc et d'iode d'éthyle.

Lorsque l'opération est terminée, on distille le produit de la réaction dans une atmosphère d'acide carbonique sec, en recueillant à part ce qui passe à 118°.

On peut encore obtenir ce composé en chauffant le mélange de zinc (4 parties) et d'iode d'éthyle (3 parties) à 100°, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, et par suite à la pression ordinaire, à la condition d'ajouter quelques grammes d'un alliage de zinc et de sodium pour déterminer la réaction. Quand tout le zinc est dissous, on incline le réfrigérant en sens contraire et l'on procède à la distillation du produit.

Le zinc-éthyle est un liquide incolore, mobile, très-réfringent, doué d'une odeur pénétrante; il s'enflamme spontanément au contact de l'air, avec production d'une flamme verdâtre et d'une épaisse fumée blanche. Aussi le conserve-t-on dans de petits ballons scellés et le manie-t-on seulement dans une atmosphère d'acide carbonique ou d'hydrogène.

Le zinc-éthyle bout à 118°. Sa densité à 8° est 1,182. Il se mêle en toutes proportions à l'éther ordinaire et aux carbures d'hydrogène. La plupart des autres liquides le décomposent; ainsi, au contact de l'eau, il donne de l'oxyde de zinc, et de l'hydrure d'éthyle :



Le zinc-éthyle permet de fixer facilement dans certains composés le radical éthyle; avec les chlorures, par exemple, il se forme du chlorure de zinc et un nouveau produit dans lequel le radical C²H⁵ vient prendre la place du chlore enlevé. Nous avons dit que c'est en faisant agir le zinc-éthyle sur les chlorures de phosphore et d'arsenic que MM. Cahours et Hofmann ont obtenu la

triéthylphosphine et la triéthylarsine. C'est de même par l'action du zinc-éthyle sur le chlorure de silicium que M. Friedel a obtenu le *silicium-éthyle*.

Si dans la préparation du zinc-éthyle, on remplace l'iodure d'éthyle par l'iodure de méthyle, on obtient le *zinc-méthyle*, liquide bouillant à 46°, complètement analogue au zinc-éthyle par toutes ses propriétés.

Stannures d'éthyle.

En chauffant vers 130° dans des tubes scellés de l'étain avec de l'éther iodhydrique, on obtient en général deux produits, l'un solide, présentant la forme de longs prismes déliés, l'autre liquide, de couleur jaune, possédant une odeur piquante, rappelant celle du raifort.

Le composé cristallisé, qui est soluble dans l'alcool et l'éther et même un peu dans l'eau bouillante, a pour formule $\text{Sn}^2(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{P}^2$; c'est l'*iodure de stannéthyle*, $\text{Sn}^2(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ se comportant comme un radical organo-métallique, auquel on a donné le nom de *stannéthyle*. En effet, si dans la dissolution du composé précédent, on verse de la potasse par exemple, on obtient un précipité blanc, dont la composition $\text{Sn}^2(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}^2$, correspond à celle d'un *oxyde de stannéthyle*. Cet oxyde, en s'unissant aux différents acides, donne des sels parfaitement définis et cristallisables.

Le composé liquide se forme en proportions plus considérables, lorsque, dans la préparation précédente, on remplace l'étain par un alliage de ce métal avec 10 pour 100 de sodium. Ce composé a pour composition $\text{Sn}^2(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{I}$; c'est l'*iodure d'un autre radical* auquel on a donné le nom de *sesquistannéthyle*.

Distille-t-on l'iodure de sesquistannéthyle avec de la potasse, on obtient un produit basique, pouvant s'unir avec les différents acides, qui est l'*hydrate d'oxyde de sesquistannéthyle*, $\text{Sn}^2(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}, \text{HO}$.

Enfin, si l'on fait agir l'iodure d'éthyle sur un alliage d'étain contenant une plus forte proportion de sodium, on recueille un troisième radical, liquide très-mobile et volatil, bouillant vers 180°, le *distannéthyle*, $\text{Sn}^2(\text{C}^2\text{H}^5)^4$, produit représentant le terme de la saturation et par suite ne pouvant pas s'unir comme les précédents radicaux à l'iode, au chlore, à l'oxygène, etc.

Lorsqu'on fait agir sur l'étain l'iodure de méthyle, on donne naissance à des radicaux organo-métalliques entièrement analogues aux précédents, mais dans lesquels le méthyle C^2H^3 remplace l'éthyle, C^2H^5 .

Phosphures d'éthyle, de méthyle, etc.

En parlant dans un chapitre précédent des bases artificielles

phosphorées, nous avons dit qu'il existait des ammoniacques composées, correspondant aux différentes éthylamines, dans lesquelles l'azote était remplacé par du phosphore. Ce sont :

la monéthylphosphine, $\text{PhH}^2(\text{C}^2\text{H}^5)$
la diéthylphosphine, $\text{PhH}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$
la triéthylphosphine, $\text{Ph}(\text{C}^2\text{H}^5)^3$.

Ces composés ne sont pas saturés; ils peuvent fixer directement deux équivalents d'oxygène, de chlore, de soufre, etc. Ceci d'ailleurs s'explique facilement, car leur composition répond à la formule générale PhM^2 , et PhM^2 est celle des composés saturés du phosphore, tels que l'acide phosphorique, PhO^3 , le perchlorure de phosphore, PhCl^3 , etc.

Par oxydation des phosphines précédentes, nous obtiendrons :

l'acide monéthylphosphinique, $\text{PhH}^2(\text{C}^2\text{H}^5)\text{O}^6 = \text{Ph}(\text{C}^2\text{H}^5)\text{O}^4, \text{H}^2\text{O}^2$.
l'acide diéthylphosphinique, $\text{PhH}(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}^4 = \text{Ph}(\text{C}^2\text{H}^5)\text{O}^3, \text{HO}$.
l'oxyde de triéthylphosphine, $\text{Ph}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{O}^2$.

L'acide monéthylphosphinique, qui prend naissance lorsqu'on soumet la monéthylphosphine à l'action de l'acide azotique monohydraté, est une substance blanche cristalline, soluble dans l'eau et dans l'alcool, fusible à 44° et pouvant être distillée. Il forme avec les bases des sels facilement cristallisables.

L'acide diéthylphosphinique est liquide; il se produit lorsqu'on traite la diéthylphosphine par l'acide azotique monohydraté. C'est un acide monobasique.

L'oxyde de triéthylphosphine se forme lorsque la triéthylphosphine s'oxyde à l'air. C'est un corps cristallisé, déliquescent, fusible à 44° et bouillant vers 242°, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool.

On connaît un *sulfure de triéthylphosphine*, $\text{Ph}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{S}^2$, qui se présente sous forme de longues aiguilles hexagonales, fusibles à 94°, et qui s'obtient lorsqu'on chauffe ensemble la triéthylphosphine et le soufre dissous tous deux dans l'éther.

Les *phosphorures de méthyle* correspondent entièrement aux phosphorures d'éthyle et se préparent de la même manière.

Arséniures de méthyle — Cacodyle.

Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange d'acide arsénieux et d'acétate de potasse, on obtient un liquide fétide, spontanément inflammable, connu depuis longtemps sous le nom de *liqueur fumante de Cadet*.

M. Bunsen, en étudiant ce liquide, y a constaté la présence d'une substance à laquelle il a donné le nom d'*oxyde de cacodyle*, car

elle se comporte dans toutes ses réactions comme une base, formée par la combinaison de l'oxygène avec un radical composé, ayant pour formule AsC^2H^6 , qu'il a appelé *cacodyle* et qu'il est parvenu à isoler. C'est par suite le radical le plus anciennement connu. Postérieurement, MM. Cahours et Riche ont montré que le cacodyle n'était autre chose qu'un arséniure de méthyle, l'*arsen-diméthyle*, $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^3)^2$, et en effet ils l'ont obtenu en faisant agir l'iodeure de méthyle sur un arséniure alcalin.

Pour préparer ce radical, on distille dans une cornue au bain de sable un mélange d'acétate de potasse bien sec et d'acide arsénieux, à parties égales : le récipient doit être refroidi avec de la glace et placé sous une cheminée tirant bien. Le produit recueilli présente deux couches : on soutire la couche inférieure qui est un mélange de cacodyle et d'oxyde de cacodyle, constituant ce qu'on appelait autrefois la liqueur de Cadet ; on lave cette huile avec de l'eau, on la rectifie sur de la potasse en morceaux, puis on la traite par l'acide chlorhydrique. Il se forme dans ces conditions du *chlorure de cacodyle*, $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^3)^2\text{Cl}$, liquide bouillant vers 100° , qui chauffé en tubes scellés avec du zinc, donne du chlorure de zinc et du cacodyle. Pour séparer ce dernier, on le rectifie dans un courant d'hydrogène.

Le cacodyle est un liquide incolore, plus dense que l'eau, doué d'une odeur désagréable, rappelant celle de l'hydrogène arsénié et comme ce gaz, très-vénéneux ; il est spontanément inflammable au contact de l'air, et brûle avec une flamme blanche. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther ; il bout à 170° et cristallise à -6° .

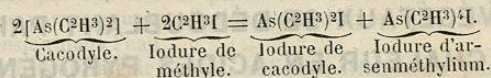
L'action très-ménagée de l'oxygène sur le cacodyle, par exemple l'action d'un oxyde facilement réductible, le change en *oxyde de cacodyle*, $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^3)^2\text{O}$, liquide oléagineux, bouillant à 120° et qui prend aussi naissance lorsqu'on fait agir la potasse sur le chlorure de cacodyle. Les hydracides changent cet oxyde en *chlorure*, *bromure* ou *iodure de cacodyle*, $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^3)^2\text{Cl}$, — $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^3)^2\text{Br}$, — $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^3)^2\text{I}$.

Le cacodyle, ainsi que son oxyde, abandonnés à l'air humide, absorbent lentement l'oxygène et se transforment en *acide cacodylique*, $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^3)^2\text{O}^2, \text{HO}$, acide se présentant sous forme de gros prismes déliquescents, non vénéneux.

Lorsqu'on fait agir le chlore sur le chlorure de cacodyle, $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^3)^2\text{Cl}$, dont nous venons de parler, on donne naissance à un *trichlorure de cacodyle*, $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^3)^2\text{Cl}^3$. On obtiendrait d'une manière analogue le tribromure, $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^3)^2\text{Br}^3$. Ces composés sont peu stables ; lorsqu'on veut les distiller, ils se dédoublent en chlorure ou bromure de méthyle et en de nouveaux composés qui ont pour formules : $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^3)\text{Cl}^2, \text{As}(\text{C}^2\text{H}^3)\text{Br}^2$. Ce sont les bi-

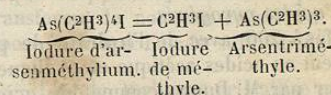
chlorure et bibromure d'un nouveau radical $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^3)$, l'*arsenmonométhyle*, que l'on n'a pu isoler jusqu'ici.

D'autre part, si l'on fait agir l'iodeure de méthyle sur le cacodyle, il se forme de l'iodeure de cacodyle et de l'*iodure d'arsenméthylum* ou *d'arsentétraméthyle*, analogue à l'iodeure de tétraméthylammonium :



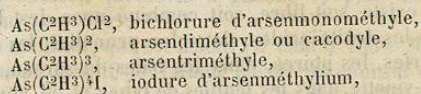
Cet iodeure, que l'on obtient facilement cristallisé, décomposé par l'oxyde d'argent, fournit l'*hydrate d'oxyde d'arsenméthylum*, $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^3)^4\text{O}, \text{HO}$, base énergique, tout à fait comparable à l'hydrate de potasse.

Enfin, le même iodeure, sous l'influence de la chaleur, se dédouble en iodeure de méthyle et en arsenriméthyle, $\text{As}(\text{C}^2\text{H}^3)^3$:



L'arsenriméthyle peut fixer directement deux équivalents d'oxygène, de chlore, de brome, etc.

Ainsi parmi les différentes combinaisons que l'arsenic peut former avec le méthyle :



La seconde et la troisième sont de véritables radicaux organiques, pouvant fixer l'un trois, et l'autre deux équivalents des différents corps simples, de manière à rentrer dans la formule générale AsM^3 , qui est celle correspondant à l'acide arsénique AsO^3 , c'est-à-dire aux composés saturés de l'arsenic.

L'arsenic forme avec l'éthyle des combinaisons entièrement analogues aux précédentes.

En soumettant l'antimoine à des réactions semblables, on s'est procuré des radicaux correspondant à l'arsenriméthyle, le *stibtriméthyle*, $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^3)^3$ et le *stibbétyle*, $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^3)^2$, ainsi qu'un *iodure de stibméthylum*, $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^3)^4\text{I}$ et un *iodure de stibéthylum*, $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^3)^3\text{I}$.