

054.
pyri-
éra-
ines,
e de
line.
nes,
allo-
ines,
069.
thy-
qui-
ine,
van-
s ou
lène,
083.
ines
086.
nes,
nes,
092.
nes,
04.
que-
tre
nyl-
ini-
096.

TRAITÉ
DE
CHIMIE ORGANIQUE

SÉRIE CYCLIQUE

II. — Combinaisons carbocycliques.

Aux combinaisons acycliques, grasses ou aliphatiques (v. t. I) formées uniquement de chaînes ouvertes se rattachent les combinaisons carbonées qui renferment, au contraire, des chaînes fermées ou cycliques, et auxquelles on a donné le nom de combinaisons carbocycliques. On différencie ainsi les chaînes uniquement carbonées d'autres chaînes cycliques constituées par des éléments autres que le carbone, par exemple, les combinaisons azocycliques qui, comme l'acide azothydrique et ses dérivés, ne renferment que des atomes d'azote. Les combinaisons carbocycliques sont aussi désignées sous le nom de combinaisons isocycliques, bien que cette dénomination ait l'inconvénient d'être trop générale : elle comprend, en effet, toutes les combinaisons qui renferment un noyau composé d'atomes d'un seul et même élément. Par opposition aux combinaisons carbocycliques ou isocycliques, on distingue les combinaisons hétérocycliques, dans lesquelles le noyau se trouve formé par l'union d'atomes d'éléments différents.

Les hydrocarbures carbocycliques fondamentaux sont isomères des carbures éthyléniques renfermant le même nombre d'atomes de carbone et possèdent une chaîne carbonée cyclique composée de trois à neuf groupements méthyléniques. On les désigne, soit en mettant en évidence les groupements méthyléniques qu'ils renferment, sous le nom générique de *carbures polyméthyléniques*, soit en les ramenant aux carbures éthyléniques isomères, ou aux carbures saturés correspondants nommés à l'aide de la nomenclature de Genève, sous les noms de *R-oléfines*¹ (*B.* 21, 2720 *Ann.*; 26, 1085 *Ann.*) ou de *cyclo-paraffines*, *carbures cyclaniques*.

¹ R = Ring.

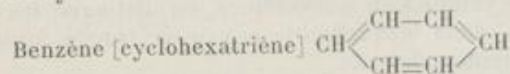
cyclanes. De ces trois nomenclatures, la première et la troisième sont seules utilisées.

Cyclopropane, triméthylène	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{—} \text{CH}_2$
Cyclobutane, tétraméthylène	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{—} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \text{—} \text{CH}_2 \end{array}$
Cyclopentane, pentaméthylène	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{—} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \text{—} \text{CH}_2 \end{array} \text{—} \text{CH}_2$
Cyclohexane, hexaméthylène	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{—} \text{CH}_2 \text{—} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \text{—} \text{CH}_2 \end{array}$
Cycloheptane, heptaméthylène	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{—} \text{CH}_2 \text{—} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \text{—} \text{CH}_2 \end{array} \text{—} \text{CH}_2$
Cyclooctane, octométhylène	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{—} \text{CH}_2 \text{—} \text{CH}_2 \text{—} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \text{—} \text{CH}_2 \end{array}$
Cyclononane, nonométhylène	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{—} \text{CH}_2 \text{—} \text{CH}_2 \text{—} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \text{—} \text{CH}_2 \end{array} \text{—} \text{CH}_2$

Le cyclohexane est également connu sous le nom d'hexahydrobenzène et le cycloheptane sous le nom de subérane. Nomenclature des combinaisons cycliques, v. B. 29, 587.

Aux carbures cyclaniques (cyclanes, cycloparaffines) se rattachent les carbures cycléniques (cyclènes, cyclo-oléfines), les carbures cycladiéniques (cycladiènes, cyclodioléfines), les carbures cyclatriéniques (cyclatriènes, cyclotrioléfines) et il existe entre ces carbures les mêmes relations qu'entre les carbures saturés et les carbures mono-, di- et tri-éthyléniques acycliques.

Parmi les combinaisons carbocycliques, le benzène, hydrocarbure fondamental de la série aromatique ou benzénique, la plus riche en composés organiques, possède une importance toute spéciale. Si l'on admet pour ce carbure la formule proposée par Kékulé : noyau composé de 6 atomes de carbone reliés alternativement par une liaison simple et double, et c'est l'hypothèse à laquelle nous nous arrêterons, le benzène n'est autre qu'un cyclatriène :



Le benzène est susceptible de fixer de l'hydrogène en se transformant en hexahydrobenzène, cyclohexane ou hexaméthylène. D'autre part, le nombre des composés aromatiques que l'on peut rattacher aux deux carbures fondamentaux résultant de l'hydrogénation partielle du benzène, le dihydro- et le tétrahydrobenzène [cyclohexadiène et cyclohexène] s'accroît de jour en jour; on les désigne, de même que les dérivés hexaméthyléniques (dérivés de l'hexahydrobenzène) sous le nom générique de *combinaisons hydroaromatiques*. Dans cette classe rentrent un grand nombre de composés naturels, en particulier ceux qui appartiennent aux séries des terpènes et du camphre. Si nous nous en tenions au plan que

nous venons d'exposer, nous ferions suivre l'étude de chaque système de cyclanes de l'étude du système correspondant de cyclènes, renfermant le même nombre d'atomes de carbone. Mais la connaissance des propriétés des combinaisons aromatiques est d'une telle importance en ce qui concerne l'étude des combinaisons hydroaromatiques elles-mêmes que nous croyons préférable de suivre l'ordre inverse. Nous étudierons en premier lieu les combinaisons tri-, tétra-, penta-, hepta-, octo- et nono-carbocycliques en terminant par les composés hexacarbo-cycliques.

Les combinaisons aromatiques jouissent, à beaucoup de points de vue, de propriétés caractéristiques et très différentes de celles des combinaisons acycliques. Il n'en est pas de même des combinaisons hydroaromatiques et des combinaisons tri-, tétra-, penta-, hepta-, octo- et nono-carbocycliques qui se rapprochent au contraire, au point de vue chimique, des combinaisons acycliques soit non saturées, soit saturées, selon qu'elles renferment ou non dans leur molécule des groupes d'atomes de carbone unis par des doubles liaisons. On s'est appuyé sur cette analogie de propriétés pour proposer de désigner ces composés, par opposition aux composés aromatiques, sous les noms de combinaisons non saturées ou saturées aliphatiques-cycliques ou alicycliques (B. 22, 769).

Les recherches effectuées sur les combinaisons carbocycliques ont montré que les chaînes tri- et tétraméthyléniques s'ouvrent beaucoup plus facilement que les chaînes penta- et hexaméthyléniques, tandis que, d'autre part, les chaînes hepta- et octométhyléniques se forment beaucoup plus difficilement et jouissent généralement de la propriété de se *condenser* en chaînes renfermant un nombre moindre d'atomes de carbone.

Nous avons eu déjà l'occasion de signaler des phénomènes analogues à propos de la formation d'un certain nombre de dérivés hétérocycliques acycliques, par exemple des lactones, des lactames et des anhydrides d'acides bibasiques (v. t. I), etc. Nous avons indiqué à propos des acides alcools un mode de représentation de la disposition spatiale (configuration) des chaînes carbonées qui permet de se rendre compte de la difficulté de formation des α - et β -lactones et de l'extrême facilité avec laquelle les γ - et δ -lactones prennent, au contraire, naissance.

Théorie de la tension. — Cette théorie a été imaginée par A. v. Baeyer dans le but d'expliquer les différences de stabilité des chaînes tri-, tétra-, penta- et hexaméthyléniques (B. 18, 2278; 23, 1275). Elle repose sur la conception suivante : « les quatre valences de l'atome de carbone agissent dans des directions qui unissent le centre d'une sphère aux sommets du tétraèdre régulier inscritible et font, par suite, entre elles des angles égaux à $109^{\circ}28'$ ». Ces quatre lignes de liaison portent le nom d'axes.

« La direction suivant laquelle s'exercent les forces attractives peut subir une déviation ayant pour résultat de déterminer dans la molécule une tension croissant avec la valeur de cette déviation. » L'hypothèse suivant laquelle les forces attractives agiraient toujours sous le même angle est rejetée et la valeur de l'angle de déviation constitue une mesure de la *tension*. « Dans le cas de l'éthylène, la direction des forces attractives de deux valences de chaque atome de carbone subit pour chacun de ces atomes une déviation égale et telle que les deux directions deviennent parallèles. L'angle final de déviation est pour l'éthylène $\frac{109^{\circ}28'}{2} = 54^{\circ}44'$. Dans le cas du triméthylène,

que l'on peut se représenter comme un triangle équilatéral, la valeur de l'angle que font les axes entre eux est de 60° et par suite la déviation que subit chacun d'entre eux est $1/2 (109^\circ 28' - 60^\circ) = 24^\circ 44'$.

On peut, de la même façon, calculer les déviations correspondant aux différentes chaînes hydroaromatiques :

Cyclobutane (tétraméthylène)	$1/2 (109^\circ 28' - 90^\circ) = 9^\circ 44'$
Cyclopentane (pentaméthylène)	$1/2 (109^\circ 28' - 108^\circ) = 0^\circ 44'$
Cyclohexane (hexaméthylène)	$1/2 (109^\circ 28' - 120^\circ) = 5^\circ 16'$
Cycloheptane (héptaméthylène)	$1/2 (109^\circ 28' - 128^\circ 34') = -9^\circ 33'$
Cyclooctane (octométhylène)	$1/2 (109^\circ 28' - 135^\circ) = -12^\circ 51'$
Cyclononane (nonométhylène)	$1/2 (109^\circ 28' - 140^\circ) = -15^\circ 16'$

Il est nécessaire d'admettre que les atomes de carbone sont tous contenus dans un même plan, le plan de la chaîne.

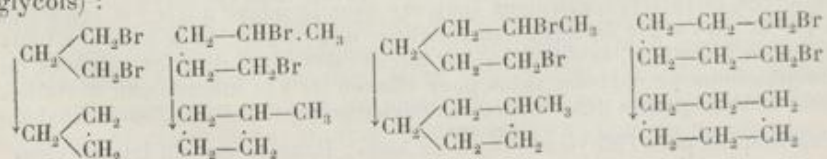
C'est dans le cas de l'éthylène que la déviation des forces attractives des deux valences, et par suite la tension, atteint son maximum; il suit de là que la chaîne de l'éthylène sera très instable et sera très facilement rompue par le chlore, le brome, l'acide bromhydrique et l'iode. Le triméthylène fixe déjà les halogènes beaucoup plus difficilement.

Les chaînes tétra-, penta-, hexaméthyléniques ne se comportent plus comme des combinaisons non saturées et sont très stables vis-à-vis des halogènes, des hydracides et du permanganate de potassium. La détermination des chaleurs de combustion des cycloparaffines les plus simples vient à l'appui de l'hypothèse de Baeyer : les valeurs obtenues vont, en effet, en décroissant du triméthylène à l'hexaméthylène (B. 25, R. 496). La théorie de Baeyer montre que la chaîne pentaméthylénique se forme avec une facilité plus grande encore que la chaîne hexaméthylénique et ceci explique le nombre de recherches, d'ailleurs couronnées de succès, qui ont été consacrées à la préparation des dérivés pentaméthyléniques (comp. B. 28, 653).

Carbures cyclaniques ou polyméthyléniques, cyclanes. Méthodes de cyclisation.

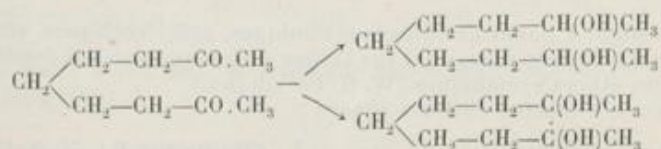
Les méthodes permettant de passer d'une chaîne ouverte à une chaîne fermée, autrement dit, de réaliser la cyclisation d'une combinaison acyclique méritent une mention spéciale. Elles reposent en général sur des réactions synthétiques dans lesquelles entrent en combinaison des atomes de carbone qui ne sont pas unis directement. Ces réactions qui ont été déjà décrites à différentes reprises dans le tome I constituent le lien génétique qui unit les paraffines aux cycloparaffines; nous rappellerons rapidement les plus importantes d'entre elles :

1. Les carbures cyclaniques proprement dits prennent naissance par action du sodium (comp. réaction de Würtz, t. I, paraffines) ou du zinc sur les dérivés dibromés des carbures saturés (éthers bromhydriques des glycols) :

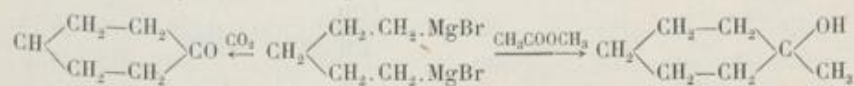


Les dérivés α -bromés des acides de la série glutarique se transforment par simple action de la potasse alcoolique en acides cyclopropane-carboniques (v. p. 10 et 11).

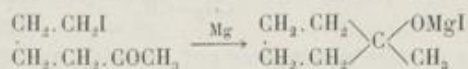
2. Cyclisation pinaconique. — La réduction des cétones conduit, à côté d'alcools secondaires, à des glycols bitertiaires, les pinacones. Le diacétylpentane, par exemple, donne, par réduction, naissance à un glycol acyclique disecondaire et à un glycol ditertiaire ou pinacone cyclique (v. C. 1898 I, 888 ; II, 920) :



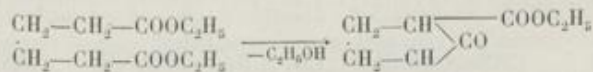
3. Cyclisation au moyen des combinaisons organométalliques. — Le dérivé dimagnésien mixte correspondant au 1,5-dibromopentane se transforme par condensation avec l'acétate de méthyle en méthylcyclohexanol, tandis que, traité par l'anhydride carbonique, il donne naissance à la cyclohexanone :



La méthode de préparation synthétique des alcools tertiaires par condensation des iodures d'alcoylmagnésium avec les cétones (v. t. I) appliquée à l'iodure de γ -acétobutyle fournit un alcool tertiaire cyclique :

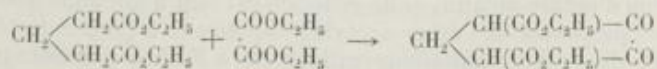


4a. Condensation acétylacétique intramolécule. — L'éther adipique traité par le sodium se cyclise par élimination intramolécule d'une molécule d'alcool en conduisant, par une condensation analogue à celle qui sert de base à la préparation de l'éther acétylacétique, à un éther β -cétonique cyclique :



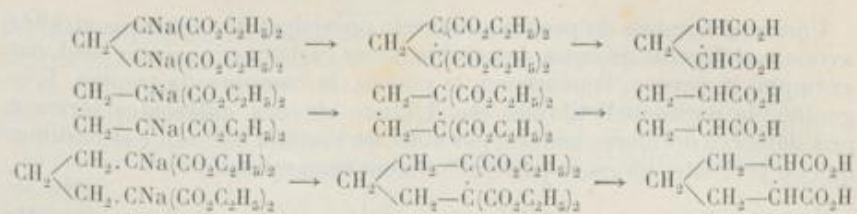
Les éthers des acides piméliques se comportent de la même manière en donnant naissance à des éthers β -cétoniques renfermant une chaîne fermée hexatomique.

4b. Condensation oxalacétique. — L'éther oxalique se condense avec l'éther glutarique en présence d'éthylate de sodium en fournissant l'éther cyclopentanedionedicarbonique :



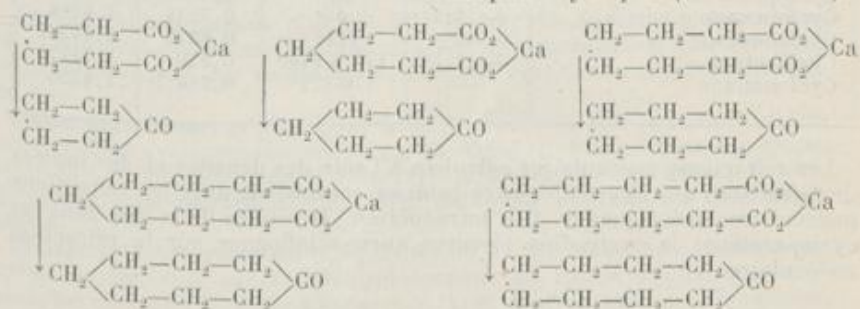
Les éthers β -alcoylglutariques, l'éther acétonedicarbonique, la méthyléthylcétone, la dibenzylcétone, etc., se condensent de la même manière avec l'oxalate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium.

facilement 2 CO₂ en se transformant en acides cyclanedicarboniques (W. H. Perkin jun.) :



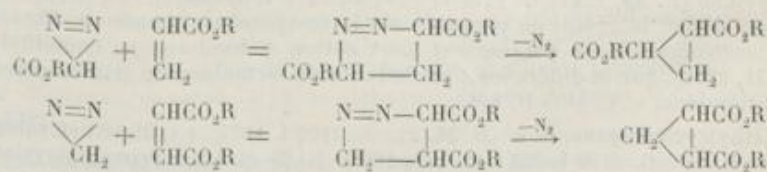
L'iode réagit d'une manière identique sur le dérivé disodé de l'éther α,α' -diacétyladipique.

7. Cyclisation cétonique. — Les sels de calcium de certains acides bibasiques acycliques normaux, soumis à la distillation sèche, donnent naissance à des cétones cycliques : cette réaction est identique à celle qui permet d'obtenir des cétones à chaîne ouverte par distillation sèche des sels de calcium des acides monobasiques acycliques (J. Wislicenus) :



7a. Les anhydrides des acides des séries adipique et pimélique et leurs produits de substitution alcoylés se dédoublent, par distillation à la pression ordinaire, en CO₂ et cétones cycliques (H. G. Blanc, v. t. I.).

8. Les dérivés diazoïques acycliques, tels que le diazométhane et l'éther diazoacétique (t. I), se fixent sur les éthers des acides non saturés mono- et bibasiques en donnant naissance à des azoïques cycliques, dérivés de la pyrazoline, qui se dédoublent facilement par élimination d'azote en acides cyclopropanecarboniques (E. Buchner) :



V. aussi la condensation du benzène avec l'éther diazoacétique avec formation d'éther isophénylacétique (éther norcaradiènegcarbonique).