

Mitteilungen.

258. Paul Sabatier: Hydrogénations et déshydrogénations par catalyse.

[Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chem. Gesellschaft am 13. Mai 1911.]

Messieurs.

Ma première parole doit être l'expression de ma gratitude pour le grand honneur qui m'est fait aujourd'hui par la Société Chimique Allemande, de faire entendre ma voix dans cette enceinte où les images de tant de savants illustres établissent en quelque manière une auréole de gloire, à cette place où tant de chimistes éminents sont venus apporter le résultat de leurs efforts.

Jamais, plus qu'en ce moment, je n'ai regretté ma connaissance insuffisante de la langue allemande: mais vous avez bien voulu me permettre de m'exprimer en français, et, de cette délicate attention, je dois encore vous remercier.

Je vais vous entretenir de la méthode générale d'hydrogénation directe par les métaux divisés que j'ai instituée depuis une dizaine d'années avec la collaboration de mes élèves, M. Senderens d'abord, puis M. Mailhe, et je vous parlerai aussi, parce qu'elle ne saurait être séparée de la première, de la méthode de déshydrogénation que j'ai fondée sur l'emploi des mêmes métaux.

Historique. — Je me bornerai à faire très brièvement l'histoire de la question, car le sujet que j'ai à traiter ce soir réclame un temps assez long.

On connaissait depuis le commencement du XIX^e siècle (Davy, Doebereiner) l'activité catalytique du platine divisé, mousse ou noir; mais cette activité était utilisée surtout pour les réactions d'oxydation. Les hydrogénations accomplies avec son concours étaient fort peu nombreuses. On avait changé de la sorte les oxydes de l'azote en ammoniac; on savait que la combinaison de l'iode et de l'hydrogène est rendue facile par la présence de mousse de platine qui abaisse la température de réaction et accélère beaucoup sa vitesse. Il y a une quinzaine d'années, j'avais, avec M. Senderens, réalisé la fixation directe du peroxyde d'azote NO_2 sur divers métaux divisés issus de la réduction de leurs oxydes; cuivre, nickel, cobalt, fer, et obtenu ainsi de véritables combinaisons auxquelles j'avais donné le nom de métaux nitrés. Cette formation avait appelé l'attention de Moissan, qui,

se trouvant, avec son carbure de calcium, en possession d'un procédé commode de préparation de l'acétylène, songea à fixer ce gaz sur les mêmes métaux et institua en 1896, avec la collaboration de M. Moureu, des essais directs dans ce sens. La fixation n'eut pas lieu, mais ils constatèrent que l'acétylène dirigé à la température ordinaire sur le nickel, le cobalt, le fer récemment réduits, ainsi que sur le noir de platine, est décomposé avec incandescence du métal, dépôt volumineux de charbon, dégagement de gaz qu'ils crurent être de l'hydrogène, et production de carbures liquides qui leur semblèrent formés surtout de benzène, issu de l'action sur l'acétylène de la température atteinte, comme dans l'expérience classique de Berthelot. Quant à la cause du phénomène, Moissan l'attribua à une simple condensation physique du gaz dans les pores du métal, cette condensation amenant l'incandescence de ce dernier, et par suite la destruction pyrogénée de l'acétylène.

J'avoue que mes idées personnelles sur cette expérience furent tout autres: je pensai que le phénomène n'avait pas une cause physique, mais une cause chimique, et qu'il était la conséquence d'une formation temporaire instable. Voyant que Moissan ne continuait pas l'étude de cette curieuse réaction, je songeai à la reprendre, en m'adressant non pas à l'acétylène, mais à l'éthylène. Je dirigeai de l'éthylène sur du nickel, du cobalt, ou du fer réduits, maintenus vers 300°. Il se produit de la même manière une vive incandescence, ainsi qu'un dépôt abondant de charbon: mais je constatai que le gaz qui se dégage n'est pas de l'hydrogène pur et contient une forte proportion d'éthane. Celui-ci devait provenir d'une hydrogénation de l'éthylène non détruit, et cette hydrogénation avait sans doute été provoquée par le métal. Effectivement, si sur une colonne de nickel récemment réduit, on dirige un mélange d'éthylène et d'hydrogène, l'éthylène est changé en éthane. Le nickel divisé était ainsi désigné comme capable de provoquer une fixation directe d'hydrogène. Nous songeames de suite avec M. Senderens, à généraliser ce résultat, et nous essayames d'hydrogéner l'acétylène. Le succès fut complet: dès la température ordinaire, en présence d'un excès d'hydrogène, l'acétylène est totalement transformé en éthane, sans aucune destruction ni aucune formation accessoire. Le nickel ne se trouve d'ailleurs nullement modifié, et il peut continuer indéfiniment à provoquer la même réaction.

Ces expériences, effectuées en 1899, indiquaient donc le nickel récemment réduit de son oxyde comme un agent catalyseur d'hydrogénation. Le cobalt, le fer, le cuivre réduits, et aussi le platine divisé partagent plus ou moins cette aptitude. Nous avons cherché

à généraliser cette méthode, et nous nous sommes tout d'abord attaqués à une réaction d'hydrogénation particulièrement difficile, l'hydrogénation du benzène.

Réalisée sous pression dans le tube à acide iodhydrique, elle fournit un hydrocarbure que Berthelot prit pour le cyclohexane, et qui est en réalité le méthyl-cyclopentane, bouillant à 69°. Au contraire l'emploi du nickel nous conduisit, vers la fin de 1900, à une formation intégrale de cyclohexane, bouillant à 81°. C'était la consécration de la nouvelle méthode dont nous nous sommes appliqués pendant les années suivantes à enregistrer les succès décisifs dans un très grand nombre de cas.

Principe de la méthode. — L'application en est très simple. Il suffit de diriger les vapeurs de la substance en même temps que l'hydrogène, sur une colonne de métal catalyseur, noir de platine, ou bien nickel, cobalt, fer, cuivre, réduits de leurs oxydes dans le tube même où aura lieu la réaction, le métal étant maintenu à une température convenable, qui est parfois la température ordinaire, mais qui est généralement comprise entre 150° et 200°. Une température voisine de 180° est, très fréquemment, la plus convenable.

Des cinq métaux indiqués plus haut, le nickel est le plus actif, et avec le cobalt, le seul capable d'effectuer certaines hydrogénations, telles que celle du noyau benzénique; le cuivre est le moins puissant; le platine et le fer se rangent à côté du cuivre.

L'hydrogénation directe au contact de métaux divisés se trouvait donc être une méthode très facile à appliquer, n'exigeant habituellement qu'une surveillance minime, ne comportant aucun danger, et ayant presque toujours cet avantage important de fournir des rendements très élevés, parce qu'elle ne donne lieu qu'à de très faibles proportions de substances accessoires et ne détermine d'ordinaire aucune isomérisation des produits. Il n'en était pas ainsi avec les anciennes méthodes d'hydrogénation par voie humide, notamment avec le tube scellé à acide iodhydrique concentré, dont la pratique était d'ailleurs périlleuse et a souvent occasionné de terribles accidents. Ma nouvelle méthode n'eût-elle eu comme conséquence que l'abandon des tubes à acide iodhydrique, je me féliciterais de l'avoir créée.

Notre procédé a, dès son apparition, et bien avant que nous en ayons complété l'étude, été mis en oeuvre dans beaucoup de laboratoires de France et d'Europe, où de nombreux chimistes ont travaillé en même temps que nous, à étendre ses applications. A Paris MM. Darzens, Bouveault, Haller, Godchot, Brunel, Leroux, Breteau (ces quatre derniers dans le laboratoire de M. Jungfleisch), en Hollande MM. Eykman, van der Laan, en Italie MM. Padoa,

Carrasco, Ponti, en Suisse M. Willstaetter etc., ont obtenu de la sorte un grand nombre de résultats nouveaux.

Méthodes dérivées. — Les succès obtenus par notre méthode ont suggéré l'idée de la modifier dans plusieurs directions.

M. Ipatieff fait agir, sur la substance qui doit être transformée, l'hydrogène maintenu à la pression de plus de 100 atmosphères entre 250° et 400°, en présence d'oxyde de nickel, dont une partie est visiblement réduite à l'état métallique aux températures atteintes.

M. Paal maintient le liquide à hydrogéner au contact d'une atmosphère d'hydrogène gazeux, en présence de platine ou de palladium colloïdal.

M. Willstaetter agite le liquide avec du noir de platine et l'hydrogène gazeux.

Ces divers procédés donnent fréquemment des résultats avantageux, et ont pu combler quelques lacunes de notre méthode d'hydrogénation directe par voie sèche.

Entre eux et ma méthode, il y a une différence essentielle. Cette dernière est caractérisée par l'extrême rapidité de l'hydrogénation: le temps très court que le mélange d'hydrogène et des vapeurs de la substance hydrogénable met à parcourir la longueur du tube occupée par le nickel, suffit pour réaliser la combinaison désirée. Dans le cas de l'hydrogénation de l'acétylène, quelques centimètres de nickel sont capables d'achever la réaction.

Au contraire dans les procédés des Paal, Willstaetter, Ipatieff, l'hydrogénation n'a lieu que lentement et est la conséquence d'un contact prolongé de la matière et de l'hydrogène avec le catalyseur. On conçoit qu'il puisse exister certaines réactions où le temps de passage du mélange sur le métal divisé soit trop court pour les produire: elles ne pourront pas être réalisées pratiquement par notre méthode, tandis qu'elles le seront par les autres procédés. C'est peut-être la raison des insuccès que nous avons éprouvés pour l'hydrogénation de l'acide benzoïque ou de ses éthers.

Résultats obtenus par notre méthode. — Les résultats obtenus par l'application de notre méthode d'hydrogénation directe sont extrêmement nombreux, et il serait tout-à-fait impossible de les indiquer en détail dans le cadre de cette conférence. Je me bornerai à vous en donner une vue d'ensemble, en disant seulement quelques mots de ceux qui sont les plus importants.

Ces résultats peuvent être classés en quatre groupes¹⁾:

¹⁾ Dans les tableaux qui suivent, la lettre S placée à la suite d'un résultat, indique qu'il a été obtenu par moi, avec la collaboration de M. Senderens ou de M. Mailhe.

1°. Un premier cas doit être mis à part: il correspond à une simple réduction, avec production d'eau, sans fixation d'hydrogène. C'est celui de l'oxyde azoteux N_2O , ramené à l'état d'azote, soit par le platine divisé (Doebereiner), soit par les métaux réduits (S).

2°. Un groupe beaucoup plus important comprend les réductions effectuées avec fixation simultanée d'hydrogène. On peut les considérer comme de véritables substitutions de l'hydrogène à l'oxygène ou aux halogènes (chlore, brome). Le tableau A réunit les résultats de ce groupe.

Tableau A.

Hydrogénations par substitution.

1°. Avec formation d'eau.

Oxyde azotique	Ammoniac (Faraday, S)
Peroxyde d'azote	Ammoniac (Kuhlmann, S)
Dérivés nitrés gras ou aromatiques . . .	Amines (S)
Ethers nitreux	Amines (Gaudion)
Oximes grasses ou aromatiques	Amines (Mailhe)
Amides forméniques	Amines (Mailhe)
Acétylacétate d'éthyle	Butyrate d'éthyle (S)
Cétones aromatiques	Hydrocarbures (Darzens)
Diones aromatiques	Hydrocarbures (S)
Anhydride phtalique	Phtalide (Godchot)
Phénol et homologues, au dessus de 250°	Hydrocarbures (S)
Diphénols, au dessus de 250°	Phénol, puis carbures (S)
Alcool furfurolique	Méthylfurfurane
	(Padoa et Ponti)
Oxyde de carbone	Méthane (S)
Anhydride carbonique	Méthane (S)

2°. Avec formation d'hydracide.

Chlorobenzènes et homologues	Benzène et homologues (S)
Bromobenzènes et homologues	Benzène et homologues (S).

Toutes ces réductions sont généralement faciles à accomplir, et sauf dans le cas particulier très important des oxydes du carbone, elles peuvent être réalisées par les divers métaux actifs, par le cuivre comme par le nickel.

La formation d'ammoniac à partir de l'oxyde azotique ou du peroxyde d'azote est très aisée à obtenir avec les métaux réduits, comme avec le platine divisé. Il en est de même de la production des amines à partir des dérivés nitrés: le cuivre permet de passer

très commodément sans aucune complication du nitrobenzène à l'aniline.

Une réaction singulière et inattendue est celle qu'ont donnée les éthers nitreux. On trouve indiqué dans tous les traités de Chimie organique, et j'avais moi-même l'habitude d'enseigner qu'une distinction fondamentale entre les dérivés nitrés des hydrocarbures et leurs isomères, les éthers nitreux, résulte de leur hydrogénation, les dérivés nitrés donnant régulièrement des amines, tandis que celle des éthers nitreux n'a pas lieu ou fournit de l'ammoniac. Un de mes élèves, M. Gaudion, a eu l'idée de soumettre les éthers nitreux à l'hydrogénation directe sur le nickel ou sur le cuivre, et il a trouvé qu'ils se transforment régulièrement en amines, exactement comme leurs isomères, les dérivés nitrés forméniques.

L'hydrogénation des oximes a fourni à mon élève, M. Mailhe, une production facile des amines correspondantes, les amines primaires donnant toujours lieu, par suite d'une action spéciale du métal, à une formation importante d'amines secondaires, qui se trouvent être en réalité le produit dominant de la réaction. Une conséquence importante est que l'on peut ainsi arriver aisément aux amines secondaires des alcools secondaires, qui jusqu'à présent n'avaient été obtenues que très rarement et demeuraient à peu près inconnues.

La plus intéressante des réactions de ce groupe est l'hydrogénation directe des oxydes du carbone. Lorsque j'ai appliqué ma méthode à l'oxyde de carbone, j'espérais que la molécule de ce corps se complèterait purement et simplement par fixation d'hydrogène et fournirait l'aldéhyde méthylique, qui dans ces conditions se changerait elle-même en alcool méthylique. Le résultat, quoique fort intéressant, a été moins avantageux, puisqu'il y a substitution et formation de méthane. C'est là une réaction facile à effectuer et capable d'applications industrielles; mais elle est l'apanage exclusif du nickel et de son succédané, le cobalt, et elle ne peut être accomplie ni par le platine, ni par le fer ou le cuivre.

L'anhydride carbonique subit à une température un peu plus haute, au dessus de 300°, la même transformation avec non moins de facilité.

3°. J'ai rangé dans un autre groupe les réactions qui correspondent à une fixation d'hydrogène par addition sur les molécules où existent des liaisons multiples entre deux atomes. Elles sont indiquées dans le tableau B, où je les ai classées d'après la nature des doubles liaisons qui sont atteintes.

Tableau B.

Additions d'hydrogène.

1^o. Double liaison éthylénique [$C=C$ fixe H_2].

Carbures éthyléniques (S)

Styrolène (S)

Alcools { allylique (S)
 { linalol, géraniol (Enklaar)

Ethers-sels gras et aromatiques (Darzens)

Oxydes { allylique (S)
 { isosafrol (Henrard)

Aldéhyde allylique (S)

Oxyde de mésityle (Darzens, S)

Cétones { Phorone (S)
 { Pulégone (Haller et Martine)
 { Méthylhepténone (Bodroux)Acides { crotonique (S)
 { oléique (S).2^o. Triple liaison acétylénique [$C\equiv C$ fixe H_2 ou H_4].

Carbures acétyléniques gras ou aromatiques (S).

3^o. Carbylamines [$N=C <$ fixe H_4].

Carbylamines grasses Amines secondaires (S)

[Carbimides forméniques id. (S)].

4^o. Nitriles [$C\equiv N$ fixe H_4].Nitriles gras ou aromatiques Amines (S, Aloy et
Frébault).5^o. Double liaison $C=O$ fixe H_2 .

Aldéhydes grasses ou aromatiques . . Alcools primaires (S)

Cétones grasses ou cycloforméniques . . Alcools secondaires (S)

Quinones Diphénols (S).

6^o. Noyau aromatique (fixe H_6 en cyclohexaniques).Hydrocarbures { Benzène et homologues (S)
 { Diphénylméthane (Eykmán)
 { Triphénylméthane (Godchot)
 { Diphényle (Eykmán)Phénols { Phénol, crésols, xylénols (S)
 { Thymol, carvacrol (Brunel)
 { Diphénols (S)
 { Pyrogallol (S)

Oxydes, Anisol et homologues (S)

Amines { Aniline et homologues (S)
 { Benzylamine (S)Acides { Tétrahydrobenzoïque (fixe H_2) (Darzens)
 { Cyclohexènc-acétique id. id.

7°. Noyaux variés à liaisons multiples.

Cyclobutène (Willstaetter)
 Cyclooctadiène (Willstaetter)
 Naphthalène (S, Leroux)
 Naphthol α (Leroux)
 Anthracène (Godchot)
 Acénaphthène (S)
 Phénanthrène (Breteau)
 Fluorène (Schmidt et Metzger)
 Limonène (S)
 Pinène (S)
 Camphène (S)
 Pyrrol (Padoa)
 Méthylfurfurane (Padoa et Ponti)
 Quinoléine (Darzens).

La double liaison éthylénique est très facilement atteinte par l'hydrogénation directe sur les métaux divisés: tous les métaux catalyseurs, le cuivre comme le nickel, sont capables d'effectuer ce travail, quelles que soient les fonctions chimiques existant dans la molécule. La fixation d'hydrogène a lieu sans altération de la fonction alcoolique, par exemple dans l'alcool allylique qui est changé tout entier en alcool propylique. Dans les cétones éthyléniques, telles que l'oxyde de mésityle, la fixation d'hydrogène sur la double liaison est assez rapide pour que la fonction cétonique demeure intacte, et les éthers-sels des acides éthyléniques se saturent d'hydrogène sans donner lieu à aucun dédoublement.

On aurait pu penser que la fonction acide ne pourrait traverser sans être atteinte la réaction d'hydrogénation: celle-ci a pourtant lieu sans difficulté et sans aucun dommage pour le métal catalyseur, par exemple avec l'acide oléique qui est changé en acide stéarique. Comme dans la vie de certains tissus animaux, l'organe actif se trouve en quelque manière protégé par sa fonction.

L'hydrogénation directe est encore plus aisée pour la triple liaison acétylénique: j'ai déjà dit que l'acétylène est atteint sur le nickel, dès la température ordinaire; il est transformé selon les proportions d'hydrogène, soit en éthylène, soit en éthane.

L'application de la méthode aux carbylamines a vérifié pour ces composés la constitution qui leur avait été assignée par M. Armand Gautier. Les méthodes anciennes d'hydrogénation par voie humide donnaient lieu surtout à l'hydratation et au dédoublement de ces corps. Notre procédé conduit au contraire à les transformer régulièrement en amines secondaires méthylées.

Nous devons aussi rattacher à cette réaction celle que fournissent les carbimides ou isocyanates forméniques, pour lesquels le groupe $N=CO$ se trouve être à la fois l'objet d'une fixation d'hydrogène sur la double liaison et d'une substitution de H_2 à l'atome d'oxygène, conduisant au même résultat que les carbylamines.

L'hydrogénation directe des nitriles, réalisable sur le nickel ou sur le cuivre, fournit un moyen commode d'arriver aux amines de même rang, et il convient de faire observer qu'en vertu des actions spéciales que nous avons signalées tout à l'heure, l'amine secondaire est le produit le plus abondant.

La transformation des aldéhydes en général, ainsi que des cétones grasses ou cycloforméniques, en alcools correspondants, par fixation directe d'hydrogène est facile à réaliser sans aucune perturbation et peut donner lieu à des applications pratiques fort importantes. Je me bornerai à vous signaler la préparation commode et peu couteuse de l'alcool isopropylique à partir de la propanone ou acétone ordinaire. La méthode ancienne basée sur l'emploi du sodium ou de l'amalgame de sodium en présence de l'eau, ne donnait qu'un faible rendement en alcool à cause d'une production considérable de pinacone. Sur le nickel au dessous de 180° , l'hydrogène ne fournit que l'alcool.

L'hydrogénation directe du noyau aromatique est, sans contredit, le plus important des travaux que notre méthode est capable d'accomplir: c'est ce qu'on pourrait appeler le clou du procédé. Le cuivre ou le platine ne conviennent pas pour l'effectuer; mais avec le nickel, vers 180° , on peut le réaliser aisément, sans qu'il y ait isomérisation, ni, en général, formation de substances accessoires, par conséquent avec un très bon rendement.

Je réalise ici sous vos yeux la transformation capitale du benzène en cyclohexane. En ce moment le tube à nickel est parcouru par un courant régulier d'hydrogène que je recueille à la sortie dans une éprouvette, afin que vous puissiez vous rendre compte de sa vitesse. Si dans le tube vertical je verse du benzène, dont les vapeurs se mélangent à l'hydrogène qui entre dans le tube, aussitôt l'hydrogénation a lieu et se traduit par un arrêt à peu près complet du gaz qui sort de l'appareil. Le liquide condensé dans un tube refroidi ne donne plus lieu qu'à une attaque insignifiante avec le mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique, tandis que le benzène est violemment dissous en dégageant d'abondantes vapeurs rouges. C'est du cyclohexane à peu près pur.

La même réaction est accomplie avec les hydrocarbures homologues du benzène, même ceux très complexes, tels que le diméthyl-

isobutylbenzène. Elle s'applique plus facilement encore à la fixation de six atomes d'hydrogène, sur le phénol ordinaire, sur les crésols, sur le thymol, etc., et nous sommes parvenus à la réaliser, quoique avec plus de difficultés, pour la pyrocatechine, pour l'hydroquinone, et le pyrogallol.

L'aniline soumise de la sorte à l'hydrogénation directe sur le nickel, fournit la cyclohexylamine, identique à celle que Baeyer avait obtenue autrefois par une autre voie: elle est accompagnée de la dicyclohexylamine, et aussi d'une autre amine secondaire également nouvelle, la cyclohexylaniline issue d'une déshydrogénation partielle de la précédente.

La méthode d'hydrogénation directe fournit donc un moyen simple et commode d'atteindre les principaux composés de la série cyclohexanique, qui n'avaient pu jusqu'à présent être obtenus pour la plupart que par une voie compliquée: elle ouvre ainsi à l'investigation de larges champs nouveaux.

Pourtant nous n'avons pu réussir à réaliser la fixation de H_6 sur l'acide benzoïque, fixation qui avait précisément pu être atteinte par l'emploi de l'acide iodhydrique. Le résultat a été également négatif pour ses éthers, bien que je me sois entouré des précautions les plus minutieuses pour écarter toutes les impuretés capables d'empêcher la réaction, et pour maintenir la température la plus convenable. Le procédé d'Ipatieff permet au contraire d'effectuer ce travail. Sans doute la fixation est trop lente pour pouvoir être obtenue par notre méthode.

L'hydrogénation sur le nickel a donné généralement des résultats excellents vis-à-vis des noyaux à liaisons multiples plus ou moins complexes. Le naphthalène, le naphtol α peuvent fixer jusqu'à 10 atomes d'hydrogène, l'acénaphène en prend seulement 4. L'antracène en reçoit de 4 à 14 selon la température. Le fluorène à 150° en fixe 10.

L'application aux terpènes a vérifié les idées que nous avons sur la constitution de ces corps grâce aux beaux travaux de M. Wallach. Les terpènes tétravalents fixent 4 atomes d'hydrogène; ainsi le limonène fournit le menthane. Les terpènes divalents, pinène, camphène, ne peuvent recevoir que deux atomes d'hydrogène.

La quinoléine fixe quatre atomes d'hydrogène du côté pyridique de son noyau; pourtant, nous ne sommes pas parvenus à réaliser une fixation sur la pyridine elle-même, où l'hydrogénation conduit à l'ouverture du cycle et fournit de l'amylamine.

4°. Parfois le métal catalyseur, surtout le nickel, exerce sur les molécules une action dédoublante plus ou moins intense: alors l'hydrogénation porte non seulement sur le corps primitif, mais aussi sur les

tronçons qui résultent de sa scission. J'ai réuni dans un dernier groupe les divers cas qui se rattachent à ce mécanisme et dont les principaux sont indiqués dans le tableau C.

Tableau C.

Hydrogénations avec dédoublements.

Acétylène	{ à 200°, pétroles d'Amérique (S) après incandescence, pétrole du Caucase (S) avec incandescence, pétroles mixtes (S)	
Benzène > 300°		Méthane (S)
Carbures aromatiques		égrèment chaînes latérales (S)
Anhydrides d'acides	Acides et alcools (S)	
Oxydes forméniques	Hydrocarbures et alcools (S)	
Aniline et homologues > 300°	Hydrocarbures et ammoniac (S)	
Benzylamine > 350°	Hydrocarbure et ammoniac (S)	
Naphthylamines > 350°	idem (S)	
Azobenzène	Aniline (S)	
Phénylhydrazine	Aniline et ammoniac (S)	
Indol	Méthane et toluidine <i>o</i> (Carrasco et Padoa).	

L'un des cas les plus intéressants et les plus féconds est celui de l'acétylène. J'ai déjà dit que l'hydrogénation sur le nickel réalisée au voisinage de la température ordinaire le transforme en éthane, sans aucune formation accessoire appréciable. Mais si on élève la température au dessus de 200°, il se produit, en même temps que l'éthane, du méthane et une certaine proportion d'un liquide composé de carbures forméniques supérieurs, que sa fluorescence, son odeur, sa densité comme sa constitution chimique rapprochent des pétroles de Pensylvanie. Le nickel divisé a provoqué la scission de la molécule d'acétylène en groupes isolés CH, que l'hydrogénation a partiellement changés en groupes CH₂, CH₃, et ces divers résidus, ainsi engendrés simultanément, s'unissent en hydrocarbures arborescents identiques à ceux du pétrole d'Amérique.

Mais nous avons pu aussi, en faisant varier les conditions de la réaction, obtenir les pétroles du Caucase, ou même les pétroles mixtes, tels que ceux de Galicie, ou de Roumanie.

Si l'acétylène arrive seul sur le nickel, il donne lieu à une incandescence qui le détruit partiellement en charbon et hydrogène, et en partie le transforme en carbures aromatiques, benzène et homologues qui peuvent, sous l'action du nickel placé plus loin, être complétés par l'hydrogène issu du dédoublement et transformés en carbures cyloforméniques, et cette transformation pourra devenir complète si, au delà du point d'incandescence, on introduit un excès d'hydrogène. En opérant de la sorte, on recueille assez abondamment un liquide

tout-à-fait semblable par sa composition et ses propriétés au pétrole de Bakou.

Veut-on obtenir un pétrole mixte renfermant à la fois des carbures forméniques et cycloforméniques, il suffit de mélanger à l'acétylène avant l'incandescence une certaine proportion d'hydrogène: le liquide condensé ressemble alors aux pétroles Roumains.

En maintenant au voisinage de 300°, la colonne de nickel destinée à hydrogéner les produits de l'incandescence, les carbures cycloforméniques ne se font qu'avec difficulté et demeurent accompagnés de carbures aromatiques, comme dans les pétroles de Galicie. J'ai déduit de ces résultats une théorie de la formation des pétroles naturels. Je sais quelles objections très sérieuses peuvent lui être opposées. On ne peut pourtant méconnaître qu'elle a l'avantage d'expliquer facilement la diversité des produits, tout en leur attribuant une origine à peu près identique.

Possibilité d'accomplir l'hydrogénation en plusieurs étapes. — L'examen rapide que je viens de faire, des résultats obtenus par la méthode d'hydrogénation directe, montre combien ces résultats sont nombreux et variés. La possibilité de se servir de métaux catalyseurs d'activités inégales, allant de celle du nickel à celle du cuivre, et de varier les températures de réaction ou la proportion d'hydrogène, permet de sérier en quelque manière les travaux accomplis sur une même molécule. Les plus faciles à réaliser, tels que la réduction du groupe nitré ou la fixation d'hydrogène sur la double liaison éthylénique, seront effectués tout d'abord. La transformation des aldéhydes ou cétones en alcools ne sera produite qu'en second lieu, mais avant l'hydrogénation du noyau aromatique, qui est l'opération la plus difficile, d'ailleurs réservée au nickel, et ne peut être accomplie que dans un intervalle assez étroit de températures.

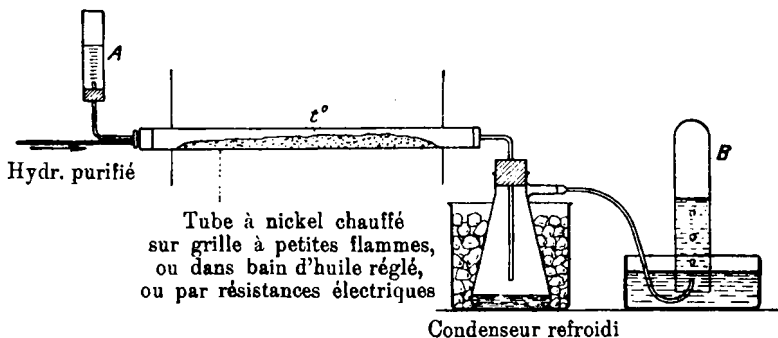
Ainsi MM. Haller et Martine, en soumettant la pulégone à une hydrogénation rapide, y ont seulement supprimé la double liaison et ont préparé la pulégomenthone, puis en opérant sur cette dernière avec une proportion plus élevée d'hydrogène, ils l'ont changée en pulégomenthol.

Le nitrobenzène hydrogéné sur le cuivre ne peut donner que de l'aniline, qui, sur le nickel à 180°, fournira ensuite de la cyclohexylamine.

Technique de la méthode. — Je n'insisterai pas sur la technique de la méthode. L'appareil figuré sur le tableau, donne une représentation schématique suffisante du dispositif très simple qui peut être employé dans le cas le plus fréquent où l'on a affaire à un liquide.

A dispositif permettant l'afflux régulière du liquide à l'entrée du tube à nickel.

B éprouvette sur l'eau, où on reçoit l'hydrogène, dont la vitesse permet d'apprécier la marche de la réaction.



Préparation du métal. — Le métal catalyseur doit être préparé tout d'abord par réduction de l'oxyde dans le tube même où aura lieu l'hydrogénation; mais son activité est très inégale selon la nature de l'oxyde et les conditions de sa réduction. Le métal, quel qu'il soit, est d'autant plus actif que sa surface est plus grande, par conséquent qu'il provient d'un oxyde plus léger et a été réduit à température plus basse.

Le nickel réduit au rouge vif, n'est plus pyrophorique, et il est à peu près inerte comme catalyseur. Au contraire celui qui provient de l'hydrate précipité du nitrate, séché, et réduit au dessous de 300°, possède une activité excessive, en même temps qu'une altérabilité maxima. On pourrait le comparer à un cheval fougueux, délicat, difficile à maîtriser, et incapable de fournir un long travail. Appliqué au phénol, il dépasse le cyclohexanol, et le change en cyclohexane.

On obtient un métal de bon usage en dissolvant dans l'acide nitrique pur les cubes de nickel du commerce, calcinant au rouge sombre le nitrate, et réduisant lentement l'oxyde obtenu au voisinage de 300°. Nous avons vu souvent un tel métal maintenir pendant plus d'un mois son activité catalytique, sans affaiblissement notable.

Des différences analogues, quoique moins accusées, se rencontrent aussi pour le cuivre.

Conditions indispensables au succès de la méthode. — Fréquemment ceux qui ont essayé de mettre en oeuvre notre méthode ont éprouvé tout d'abord des insuccès qui les ont parfois découragés. C'est qu'ils ne s'étaient pas suffisamment appliqués à remplir deux conditions absolument essentielles, la pureté des produits et une température convenable pour la réaction.

Les métaux catalyseurs peuvent être justement comparés à des ferments, et comme pour les ferments vivants, il suffit souvent de doses infinitésimales de certaines substances pour en atténuer, puis en supprimer l'activité fonctionnelle. Le soufre, le chlore, le brome, l'iode, figurent parmi ces poisons dont la présence doit être absolument évitée, soit dans le nickel lui-même, soit dans l'hydrogène, soit dans la matière soumise à l'hydrogénation.

Le nickel fourni par l'oxyde précipité du chlorure, est défectueux et incapable d'accomplir les travaux difficiles.

L'hydrogène préparé par électrolyse possède habituellement une pureté suffisante: mais quand on le produit par l'action du zinc sur les acides, il est indispensable de la purifier soigneusement, et il suffit pour cela de le faire passer sur une colonne de tournure de cuivre maintenue au rouge sombre, suivie d'un tube de potasse caustique un peu humide.

Les substances soumises à l'hydrogénation contiennent souvent des traces d'impuretés suffisantes pour tuer le métal. Le benzène qui n'est pas absolument privé de thiophène, refuse de se transformer en cyclohexane. Une proportion infime de brome rend le phénol inapte à être changé en cyclohexanol. Je puis ajouter un exemple personnel tout récent. A diverses reprises, soit avec M. Senderens, soit avec M. Mailhe, j'avais vainement essayé de fixer six atomes d'hydrogène sur la benzylamine. Je pensai que ces insuccès provenaient de traces de matières existant dans les benzylamines pures qui m'avaient été fournies. Ayant découvert avec M. Mailhe une nouvelle méthode de synthèse des amines, par action de l'ammoniac sur les alcools en présence d'oxyde de thorium, j'ai appliqué le procédé à l'alcool benzylique, et la benzylamine ainsi préparée a pu être hydrogénée régulièrement et changée en hexahydrobenzylamine.

Une condition non moins importante est le maintien d'une température convenable dans le tube à métal. Une hydrogénation déterminée ne peut être effectuée que dans un intervalle bien défini de températures: si on opère plus bas, la réaction n'a pas lieu; si on chauffe plus haut, ou même si localement certains points du tube sont trop chauffés, la réaction positive est remplacée par la réaction inverse qui maintient le produit primitif.

Les hydrogénations faciles sont celles où l'on dispose d'un très large intervalle de températures, par exemple le complément de la double liaison éthylénique, la réduction des groupes nitrés. Les plus difficiles sont celles où l'intervalle utile est très étroit, par exemple l'hydrogénation du noyau aromatique, surtout dans le cas des diphénols ou du pyrogallol.

Même les gens les mieux portants vieillissent, c'est-à-dire s'affaiblissent, et finissent par mourir. Il en est de même des métaux catalyseurs. Quelque soin que l'on puisse mettre à écarter toute matière toxique, des traces finissent à la longue par leur arriver. D'ailleurs, par le fait de la réaction elle-même, de petites doses de produits goudronneux ou charbonneux finissent par s'accumuler sur les surfaces actives et, gênant leur contact avec les vapeurs et avec l'hydrogène, rendent de plus en plus lente la réaction qu'elles doivent accomplir. Ces formations sont d'autant plus rapides que le métal est plus fougueux, et c'est pour cela que les nickels trop actifs s'affaiblissent très vite.

Théorie de l'hydrogénation par catalyse. — J'explique l'hydrogénation sur les métaux divisés par la formation rapide d'un hydrure instable fourni directement par l'hydrogène gazeux sur la surface du métal. L'hydrure ainsi engendré est aisément dissociable, et s'il est mis au contact de substances capables d'utiliser de l'hydrogène, il le leur fournit très rapidement, régénérant le métal qui peut de nouveau former l'hydrure et recommencer indéfiniment les mêmes réactions.

On pourrait exprimer cela en disant que par son passage sur la surface du métal, l'hydrogène est devenu atomique, et par suite capable d'effectuer ce que la molécule d'hydrogène gazeux ne peut réaliser.

Mais l'impossibilité bien établie d'effectuer tous les travaux d'hydrogénation avec n'importe quel métal catalyseur conduit à penser qu'il existe pour le nickel plusieurs stades de combinaison avec l'hydrogène. Le nickel un peu intoxiqué ne pourrait fournir qu'un premier hydrure, comparable à celui du cuivre et, capable d'agir sur les groupes nitrés ou sur la double liaison éthylénique. Seul le nickel sain et réduit à température modérée pourrait former un perhydrure capable d'hydrogéner le noyau aromatique.

Méthode de déshydrogénation. — Si cette conception est légitime, nous pouvons en prévoir une conséquence capitale. Les métaux catalyseurs, nickel, cuivre etc. doivent pouvoir prendre de l'hydrogène non seulement à l'hydrogène libre, mais encore aux matières capables de céder de l'hydrogène et, par conséquent, ils devront être des catalyseurs de déshydrogénation. C'est ce que l'expérience a vérifié, et j'ai été ainsi conduit à instituer par l'emploi des mêmes métaux une méthode générale de déshydrogénation, inverse de celle que je viens de décrire. J'en mets un exemple sous vos yeux.

Sur une colonne de cuivre divisé, maintenue vers 250°, nous dirigeons les vapeurs d'alcool isobutylique: il se produit un dégagement régulier d'hydrogène pur, et nous condensons un mélange

d'alcool non transformé et d'aldéhyde isobutylique, faciles à séparer par distillation. Comme vous le voyez, la présence d'aldéhyde est immédiatement indiquée par le réactif de Caro, qui se colore en rose très intense. Il y a purement et simplement déshydrogénation de l'alcool primaire par le cuivre: c'est la réalisation expérimentale très nette de la définition didactique des aldéhydes, alcools déshydrogénés. De la même manière, les alcools secondaires sont, avec une facilité encore plus grande, changés en cétones.

Il convient d'observer que le même catalyseur serait capable d'effectuer la réaction inverse, hydrogénation de l'aldéhyde ou de la cétone avec retour à l'alcool. La réaction est donc généralement limitée, mais la formation d'aldéhyde ou de cétone est très élevée, si on opère avec le cuivre au dessus de 250° ou 300°, parce que l'hydrogène dégagé est immédiatement éliminé du système; on conçoit aussi que le rendement sera amélioré en le faisant disparaître très vite, ce qui a lieu quand on effectue la réaction sous pression réduite, ainsi que l'a indiqué Bouveault. On arrive ainsi pratiquement à des préparations très avantageuses comme rendement: ainsi le géraniol est changé en citral, le bornéol en camphre.

La déshydrogénation directe des alcools primaires ou secondaires n'est pas la seule qui puisse être effectuée par les métaux catalyseurs. Le tableau D groupe les déshydrogénations les plus importantes qui ont été effectuées par cette méthode.

Tableau D.

Déshydrogénations.

Hydrocycles	Cycles primitifs
Cyclohexane et homologues (S)	
Cyclohexanol et homologues (S)	
Cyclohexandiols et cyclohexantriols (S)	
Tetrahydrobenzène > 250° (Padoa)	
Hydrures de naphthalène > 300° (Godchot)	
Hydrures de phénanthrène > 280° (Padoa)	
Hydrures de fluorène > 250° (Padoa)	
Pipéridine (Ciamician)	
Carbures forméniques > 350°.	Charbon et carbures (S)
Carbures éthyléniques	id. (S)
Carbures acétyléniques	id. (S)
Alcools primaires	Aldéhydes (S)
Géraniol	Citral (Bouveault)
Alcools secondaires	Cétones (S)
Benzhydrol	Benzophénone (Knoevenagel)
Acyloïnes	Dicétones (Bouveault et Locquin)
Bornéol	Camphre (S).

D'une façon tout à fait générale les hydrocycles tendent à revenir aux cycles primitifs qui les fournissent par fixation d'hydrogène. Le cyclohexanol et ses homologues reviennent, en présence du nickel au dessus de 350°, à l'état de phénols, la cyclohexylamine à l'état d'aniline. Parfois le départ d'hydrogène peut être progressif et devenir de plus en plus important à mesure que la température s'élève. Ainsi sur le nickel, le dodécahydrure d'antracène perd 6 atomes d'hydrogène à 200°; il en perd 8 à 260°, et revient à l'état d'antracène au dessus de 310°.

Ciamician a trouvé qu'à 300°, au contact de nickel, la pipéridine régénère la pyridine; la réaction est, dans ce cas, d'autant plus aisée que, comme je l'ai déjà signalé, la pyridine ne peut subir utilement l'hydrogénation directe.

Les carbures forméniques eux-mêmes n'échappent pas à l'action déshydrogénante des métaux: mais celle-ci ne s'exerce que plus haut au dessus de 350° ou 400°, donnant lieu à séparation de charbon et à production d'hydrocarbures plus simples saturés ou non. J'ai pu réaliser une méthode avantageuse de transformation des pétroles lampants en essences, en dissociant leurs vapeurs au rouge sombre par les métaux divisés et soumettant ensuite à l'hydrogénation sur le nickel les liquides obtenus.

Avantages de la théorie admise pour la catalyse. — C'est donc par mes idées préconçues sur l'existence d'hydrures temporaires instables formés par les métaux catalyseurs que j'ai été conduit à la méthode de déshydrogénation. C'est une idée théorique analogue qui m'a guidé dans les travaux que je poursuis depuis quelque temps avec mon élève M. Mailhe, sur la catalyse des alcools au contact de certains oxydes métalliques, oxyde de thorium, alumine, oxyde titanique, etc.

M. Gregorieff, puis M. Ipatieff avaient indiqué que l'alumine permet de dédoubler facilement au dessus de 300° les alcools primaires en carbures éthyléniques correspondants. La réaction est produite sous vos yeux avec l'alcool isobutylique: il se produit un dégagement régulier d'isobutylène, facile à caractériser par sa combinaison immédiate avec le brome, et par la flamme très fuligineuse que fournit sa combustion.

Voilà donc devant vous deux appareils identiques, où le même alcool isobutylique subit à la même température deux dédoublements catalytiques tout à fait différents, sur le cuivre en aldéhyde et hydrogène (sans isobutylène), sur l'alumine en eau et isobutylène (sans hydrogène). La nature du catalyseur change absolument le phénomène, et cela ne me paraît explicable que par la différence qui

existe entre les composés instables produits par les deux catalyseurs. D'un côté, j'admets qu'il se forme un hydrure du métal, de l'autre, que l'alcool se combine par addition avec l'oxyde pour donner une sorte d'éther-sel que la chaleur scinde de suite en eau, carbure éthylique et oxyde régénéré.

S'il en est ainsi, cette espèce d'éther-sel sera susceptible de réagir chimiquement sur divers corps mis en sa présence. L'expérience a pleinement vérifié mes prévisions: au contact d'oxyde de thorium, les vapeurs des alcools réagissent directement sur l'acide sulfhydrique pour donner des thiols, sur le gaz ammoniac pour engendrer des amines, sur les phénols pour fournir des oxydes mixtes, sur les acides forméniques pour produire les éthers-sels de ces acides.

Cette idée d'une combinaison temporaire instable a été le phare directeur de toutes mes recherches sur la catalyse. Sa lueur s'éteindra peut-être dans l'avenir, parce que des clartés inattendues se lèveront plus puissantes, mais les faits qu'elle a indiqués demeureront acquis.

Mon savant compatriote, le mathématicien Poincaré a écrit ce précepte que je répète volontiers parce que je le trouve profondément vrai: »Une théorie est bonne tant qu'elle est utile.« Les théories passent comme les hommes, les faits restent.

Mon ambition sera pleinement satisfaite, si dans les travaux successifs dont je viens de vous exposer le développement, j'ai pu apporter au progrès de la Chimie une contribution utile, capable de devenir le point de départ de nouveaux efforts.

Je n'ai plus, Messieurs, qu'à remplir l'agréable devoir de vous remercier de l'aimable attention que vous m'avez accordée avec tant de complaisance.

259. A. Hantzsch: Widerlegung von E. Biilmanns Auffassung der Homochromisomerie als Polymorphie.

(Eingegangen am 24. Juni 1911.)

Als Homochromisomerie habe ich eine neue Isomerie bezeichnet, die sich durch optische Identität der betr. Isomeren charakterisiert und somit das optische Gegenstück zur Chromoisomerie darstellt¹⁾.

Hr. Biilmann glaubt nun auf Grund einiger Impfversuche mit den beiden homochromisomeren Methylphenylpikramiden und ihrer hierdurch nachgewiesenen wechselseitigen Überführbarkeit sowie mit Hilfe von sehr ausführlichen theoretischen Betrachtungen einen nach

¹⁾ B. 48, 1651 [1910].