

L'ŒUVRE SCIENTIFIQUE D'EMILIO NOELTING

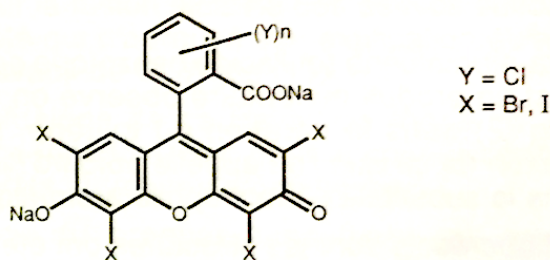
Bulletin de la SIM de 1994

par Jean Pierre FLEURY, ancien Directeur de l'Ecole de Chimie de Mulhouse

Le renom d'Emilio Noelting, Directeur de l'Ecole Municipale de Chimie de Mulhouse de 1880 à 1915, a imprégné plusieurs générations d'anciens élèves, sans que ceux-ci aient eu une conscience bien précise de l'œuvre de cet éminent savant. Pour la situer, on pourrait analyser les quelques 200 publications qu'il a signées ou co-signées ainsi que les brevets issus de ses collaborations industrielles.

Pour la concision de l'exposé, j'ai préféré extraire du catalogue de produits chimiques originaux envoyés en 1904 par l'École de Mulhouse à l'Exposition Universelle de St-Louis¹, quelques exemples caractéristiques. Je vais ensuite familiariser le lecteur avec la méthodologie expérimentale de Noelting et je terminerai par ses travaux sur l'équivalence des hydrogènes dans le noyau benzénique.

Dans le catalogue des dérivés présentés à l'Exposition Universelle, on trouve entre autres :
- des fluorescéines polyhalogénées (schéma ci-après) dont l'origine (1875) remonte au séjour de Noelting à la manufacture Renard à Lyon et aux Ets Monnet à La Plaine.

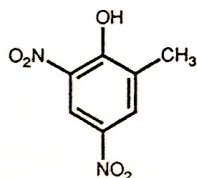


Les bases de ces structures sont la résorcine, dérivé méta-disubstitué du benzène que Noelting connaît bien et les acides phtaliques polychlorés issus d'oxydation de dérivés naphthaléniques. Certaines de ces fluorescéines figurent encore au catalogue Fluka 93/94 (Eosin yellowish, Erythrosine extra Buish, cyanosine) ;

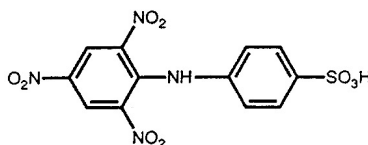
¹ Compte rendu de la fête du Jubilé de M. le Dr Emilio Noelting, 1880-1905, p. 73. Pour une bibliographie plus complète voir F. Reverdin et A. Pictet, *Helv. Chim. Acta*, 1922, 6, 110.

- le méta-nitrotoluène (et l'acide benzoïque correspondant) est un produit minoritaire observé en 1878 par Noelting² dans la nitration du toluène, première observation de ce que l'on appelle aujourd'hui sélectivité dans la substitution électrophile aromatique

- les dinitrocrésols, dont les structures ont été étudiées avec E. von Salis³ et dont l'isomère ortho (2,4-dinitro-o-crésol, *schéma 2*, est encore utilisé à ce jour pour le traitement d'hiver des arbres fruitiers. L'acide « sulfoconjugué » de la trinitrodiphénylamine, *schéma 3*, préconisé comme matière colorante jaune, relève du même domaine d'activité



②

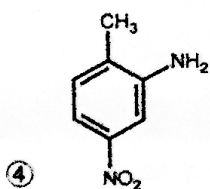


③

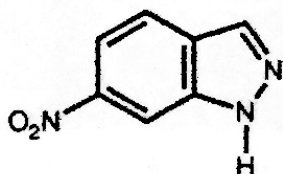
- le p. nitro-acetanilide étudié en 1883 avec Stoecklin⁴ est un exemple typique d'une recherche fondamentale (orientation de la substitution électrophile du noyau benzénique) et qui a été immédiatement exploitée pour la production industrielle de la p-nitraniline. La β-naphtylamine (avec Reverdin 1887) n'a qu'un intérêt théorique, mais sa découverte a montré que la nitration du naphthalène ne conduit pas uniquement à l'isomère α ;

- le 2-amino-4-nitrotoluène, *schéma 4*, (5-nitro-o-toluidine) découvert avec A. Collins⁵ (1884) illustre la possibilité de la nitration directe d'une amine aromatique non protégée et représente également un produit de départ pour deux séries de dérivés :

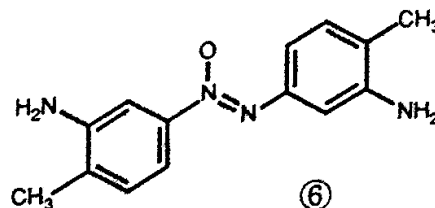
- *schéma 5* -⁶ (par hétérocyclisation du sel de diazonium, procédé original en 1890) et l'azoxy-o-toluidine -S6- (ou 3,3'-diamino-4,4'-diméthyl-azoxy-benzène de son nom actuel).



④



⑤



⑥

Cette dernière est une diamine aromatique étudiée avec Rosenstiehl et dont les sels de diazonium copulent avec les phénols ou les naphols. L'un de ces colorants, connu sous le nom de Rouge St-Denis est encore répertorié aujourd'hui dans le Color index (Direct Red 25015) ;

² E. Noelting, P. Monnet et F. Feverdin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1879, 12, 443.

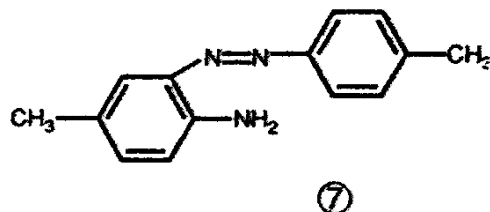
³ E. Noelting et E. von Salis, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1884, 14, 986

⁴ E. Noelting et L. Stoecklin, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1891, 24, 592.

⁵ E. Noelting et A. Colin, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1884, 17, 268.

⁶ E. Noelting, O. N. Witt et E. Grandmougin, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1891, 23, 3635

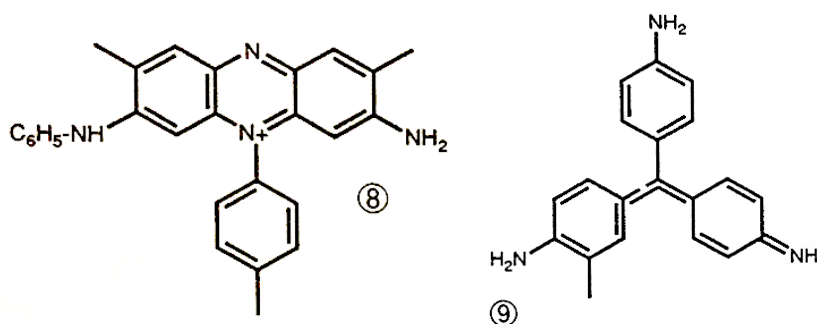
- le 2-amino-4',5 - diméthylazobenzène - *schéma 7* - (appelé à l'époque ortho-amido-azotoluène) qui est le premier exemple de l'isomérisation d'un dérivé diazo-aminé en une structure ortho-amino-azoïque⁷ ;



- enfin toute une série de matières colorantes du type triarylméthanique $Ar_3C + Cl-$, ou Ar sont des restes benzéniques, naphthaléniques ou quinoléiques différemment substitués et qui illustrent l'influence des substituants sur la couleur et la stabilité de cette classe de colorants. Les cétones Ar_2CO et les carbinols Ar_2CHOH qui ont servi à leur synthèse sont également représentés.

Ces quelques exemples illustrent la connaissance qu'a Emilio Noelting en cette fin de siècle de la réactivité des hydrocarbures aromatiques et de leurs dérivés substitués.

Il convient maintenant de rappeler l'environnement scientifique de l'étudiant Noelting, commençant en 1870 ses études au Polytechnicum de Zurich. En 1856, Perkin découvre la mauvéine -S8- que l'on considère comme la première matière colorante de synthèse et un peu plus tard (1858-1959) apparaît la fuchsine - *schéma 9* - découverte par A.W. Hofmann, puis travaillée par Verguin, Gerber-Keller, puis Coupier. Ni la structure des amines aromatiques utilisées dans ces procédés d'oxydation, ni celles des structures - *schémas 8 et 9* - actuellement proposées n'étaient à l'époque connues, ce qui n'a pas empêché leur diffusion dans les milieux universitaires et industriels.

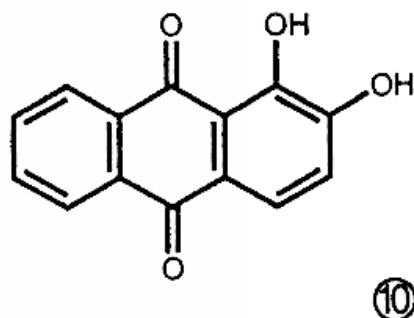


En effet, ce n'est qu'en 1865 que Kékulé propose⁸ une architecture hexagonale du reste à six carbones qui caractérise les dérivés "aromatiques". Ses vues sur la nature du noyau benzénique

⁷ E. Noelting et O.N. Witt, Ber, Dtsch. Chem. Ges., 1884, 17, 78

⁸ A. Kékulé, Bull. Soc. Chim. Fr., 1865, 1, 98 et Ann. Chem. Pharmac., 1865, 137, 129

ne sont précisées qu'en 1872⁹ alors que la synthèse de l'alizarine - *schéma 10* - par Graebe et Liebermann en 1868 perturbe l'équilibre agro-économique de l'époque.



Dans le domaine des dérivés benzéniques substitués, la position des substituants sur l'hexagone de Kékulé est très confuse. Des corrélations existent (iodoaniline « ordinaire » et 4-iodophénol par exemple), mais les dénominations ortho, méta et para utilisées à cette époque n'ont rien à voir avec leur signification actuelle.

C'est dans ce contexte qu'Emilio Noelting entreprend la détermination de la structure des acides bromobenzènesulfoniques qui appartiennent à la série para ou méta selon leur mode d'obtention (sulfonation du bromobenzène ou bromuration de l'acide benzènesulfonique). Dans ce travail¹⁰, on ne peut qu'admirer la rigueur expérimentale de Noelting qui n'avait à la disposition que des moyens relativement réduits : observation au microscope des sels de barium ou de plomb pour le contrôle de l'homogénéité des acides, caractérisation des acides par dérivation et contrôle du point de fusion des dérivés (sulfochlorure, sulfonamide, phénylsulfonamide), corrélation avec des dérivés téréphtaliques (dinitrile, acide et diester méthylique) ou isophtalique par des traitements au ferrocyanure de potassium, corrélation avec l'acide p-aminobenzène sulfonique. Dans ce travail, Noelting met en évidence la non fiabilité des méthodes de corrélation basées sur la fusion alcaline des dérivés sulfoniques, non fiabilité qui n'a trouvé son explication qu'en 1940 par les travaux de G. Wittig.¹¹

Les conclusions de ce travail de thèse sont d'une importance fondamentale pour la connaissance de la réactivité des structures aromatiques :

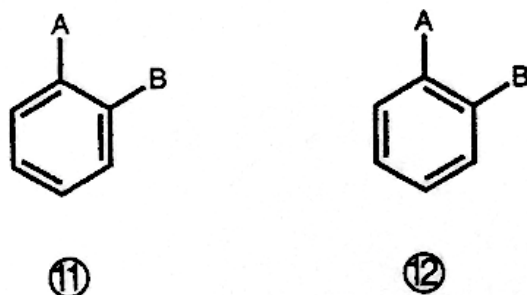
- influence du premier substituant qui oriente la deuxième substitution en position para ou méta ; complétés ultérieurement par des considérations cinétiques absentes dans le travail de Noelting, ces principes de la substitution électrophile sont enseignés actuellement sous le nom de règles de Hollemann (1910) :
- le caractère irréversible de certaines substitutions électrophiles comme la nitration et celui, réversible, de la sulfonation. Ainsi, Noelting a reconnu de façon très précoce le caractère « balladeur » du substituant - SO₃H, qui se traduit par des isomérisations fréquentes (phénols sulfonés, acides naphthalènesulfoniques) ou des ipsosubstitution (2, 4, 6,-tribromoaniline à partir d'acide sulfanilique).

⁹ A. Kékulé, Ann. Chem. Pharmac., 1872, 162, 77

¹⁰ E. Noelting, Le Moniteur Scientifique, 1876, 18, 801

¹¹ G. Wittig, G. Pieper et G. Fuhrmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1940, 73, 225

Il convient enfin de citer les travaux de Noelting sur l'équivalence des hydrogènes du noyau benzénique. Dans son mémoire de 1872, Kékulé s'appuyait sur des considérations mécanistiques pour admettre un déplacement possible des double-liaisons du noyau et justifier ainsi l'absence d'isomères ortho disubstitués. Pourtant, l'équivalence des deux structures formelles - *schémas 11 et 12* - préoccupe le monde scientifique de cette fin de siècle : des laboratoires allemands¹², anglais¹³ et néerlandais¹⁴ publient des preuves expérimentales de cette équivalence.



L'équipe mulhousienne de Noelting (Filipkowski, Sellet, Frossard, Mathé et Hartmann) y apporte sa contribution¹⁵ par l'étude du 2-amino-6-nitrotoluène : le remplacement successif des substituants amino et nitro par des séquences différentes conduit à un seul type d'o-crésol substitué en position 6. Mais à l'École de Chimie de Mulhouse, Emilio Noelting proposait à ces élèves bien avant cette publication une démonstration très rigoureuse de l'équivalence des six hydrogènes du noyau benzénique, démonstration qu'il expose, intermédiaires à l'appui, le 15 septembre 1899 à Paris lors de la 18^{ème} session de l'Association Française pour l'Avancement des Sciences. Puis-je rappeler que nous avons dû attendre 1930 pour que le modèle du système aromatique proposé par Hückel¹⁶ nous donne une réponse satisfaisante à ce problème...

Ce bref aperçu de l'œuvre scientifique d'Emilio Noelting n'a pas la prétention d'être exhaustif, mais illustre la maîtrise précoce de la réactivité des systèmes aromatiques dont il a fait preuve. Il était également lié aux milieux universitaires et industriels européens par des échanges continus d'informations et d'échantillons de produits de synthèse.

Car, comme il le souligne dans sa dissertation inaugurale, « toute découverte dans le domaine de la théorie trouve bientôt son application pratique ». Et nous restons admiratifs devant cette personnalité attachante, tout à fait représentative de cette époque cruciale, mais révolue, de l'histoire de la chimie organique.

¹² Cunerth, Ann. Chem. Pharmac., 1874, 179, 225

¹³ 13 Green et Lawson, J. Chem. Soc., 1891, 59, 1014

¹⁴ 14 Lobry de Bruyn, Rec. Trav. Chim., Pays-Bas, 1893, 2, 205

¹⁵ E. Noelting, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1904, 37, 1015

¹⁶ 16 E. Huckel, Z. Physick, 1930, 60, 423